МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Ю.М.ПОТЕБНІ

Металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проєкт

другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)

на тему **Технологічні особливості виробництва міді із вторинної сировини**

Виконав: студент II курсу, групи 8.1364-мкм-дн
спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми Металургія кольорових металів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)
С. О. Хомяков
(ініціали та прізвище)

Керівник доц., к.т.н., доц. Воляр Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)
Рецензент проф., д.т.н., проф. Бєлоконь Ю.О.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2026

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра____Металургійних технологій, екології та техногенної безпеки___
Рівень вищої освіти_____другий (магістерський)_____

Спеціальність _____136 Металургія_____
(код та назва)
Освітня програма _____Металургія кольорових металів_____
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри_____
«_____»_____20____року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЄКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

_____Хомякову Сергію Олександровичу_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Технологічні особливості виробництва міді із вторинної сировини _____

керівник роботи _____Воляр Роман Миколайович, к.т.н., доц._____
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від «27» лютого 2025 року №319-с_____

2 Строк подання студентом роботи _____09.02.2026_____

3 Вихідні дані до роботи __Виконати дослідження по рафінуванню міді при виробництві із вторинної сировини. Видалити домішки легуючих металів з використанням у якості флюсу фосфід міді. Метод рафінування вогневий, піч для плавки міді відбивна, температура в робочому просторі печі 1450…1500 °С, атмосфера в печі окислювальна, окисник домішок сульфат калію, карбонат натрію і кварцит._____

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Реферат; Вступ; Теоретичний аналіз технологій виробництва міді; Матеріали та методи дослідження; Технологічні особливості виробництва міді із вторинної сировини; Охорона праці та техногенна безпека; Висновки; Перелік джерел посилання; Додаток А

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)__12 креслень_____

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Теоретичний аналіз технологій виробництва міді	Воляр Р.М., доцент		
Матеріали та методи дослідження	Воляр Р.М., доцент		
Технологічні особливості виробництва міді із вторинної сировини	Воляр Р.М., доцент		
Охорона праці та техногенна безпека	Воляр Р.М., доцент		

7 Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ, реферат	21.11-31.12.2025	
2	Теоретичний аналіз технологій виробництва міді	01.01-10.01.2026	
3	Матеріали та методи дослідження	11.01-20.01.2026	
4	Технологічні особливості виробництва міді із вторинної сировини	21.01-31.01.2026	
5	Охорона праці та техногенна безпека	01.02-07.02.2026	
6	Висновки, перелік джерел посилання	08.02.2026	

Студент _____ _____С. О. Хомяков_____
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) _____ _____Р. М. Воляр_____
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ _____Ю. О. Бєлоконь___
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 132 с., 8 табл., 32 рис., 43 джерела

МІДЬ, РАФІНУВАННЯ, ДОМІШКИ, ФЛЮС, ВТОРИННА СИРОВИНА, ВІДБИВНА ПІЧ

Об'єкт дослідження – процес рафінування міді при виробництві із вторинної сировини.

Предмет дослідження – технологічні процеси, способи та методи процес рафінування міді при виробництві із вторинної сировини.

Мета роботи – провести дослідження по видаленню легуючих домішок із розплаву міді при виробництві із вторинної сировини.

Методи дослідження – гранулометричний аналіз, петрографічний аналіз, хімічний аналіз, статистичні розрахунки.

Наукова новизна: Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному:

1. Встановлено що процес рафінування мідних розплавів від шкідливих домішок, необхідно проводити в два послідовні етапи. На першому етапи проводиться окислення домішок, а на другому відбувається ошлаковування домішок від яких відбувається очищення.

2. Встановлено вплив фосфіду міді Cu_3P на міру очищення розплаву міді від основних легуючих домішках олова, свинцю, цинку, і сурми. Міра очищення домішку склала 69,2 %, сурми 25,8 %, олова 24,7 % та свинцю 20,5 %.

3. Встановлено при використанні додаткового розкислювача фосфіду міді Cu_3P на стадії вогневого рафінування міді дозволило підвищити якість мідних анодів, зменшити кількість анодів з поверхневими дефектами в середньому на 3 %, а анодів з прихованими дефектами зменшити до 8,8 %.

Практичне значення:

1. Розроблено нові технологічні режими вогневого рафінування міді, які дозволили зменшити вміст основних легуючих домішок при рафінуванні вторинної міді.

2. Запропоновану технологію вогневого рафінування міді з використанням розкислювача фосфіду міді Cu_3P що дозволило знизити кількість анодів з поверхневими дефектами на 3…8,8%.

У вступі обґрунтований обраний напрям досліджень, визначені мета та шляхи його досягнення.

У розділі 1 розглянуто фізико-хімічні властивості міді та властивості вторинної мідної сировини. Наведено динаміку виробництва, споживання та ціни на мідь у світі та Україні. Показано основні країни виробництва і споживання міді та галузі її застосування. Наведено основні марки та стандарти на виробництво міді із вторинної сировини.

У розділі 2 наведено матеріали та методи дослідження, які використовувалися в роботі.

У розділі 3 показано вплив домішок на властивості міді та можливість рафінування від них. Розглянуто сучасні технологічні методи рафінування вторинної міді від домішок. Обрано вимоги к процесу рафінування міді із вторинної сировини. Приведено дослідження по рафінуванню розплаву міді від легуючих домішок вторинної сировини. Наведено можливість рафінування міді при додаванні фосфіду міді та інших флюсів. Розроблено рекомендації по рафінуванню міді від домішок.

У розділі 4 «Охорона праці та техногенна безпека» розглянуто та розроблені заходу щодо техніки безпеки, промислової санітарії і протипожежної безпеки під час проведення дослідження.

ЗМІСТ

Вступ…… 8
1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА МІДІ…… 10
1.1 Властивості міді……... 10
1.2 Світове виробництво і споживання міді…… 13
1.3 Виробництво міді в Україні…… 18
1.4 Марки та стандарти на мідь…… 23
1.5 Технологія виробництва міді…….. 29
1.5.1 Вогневе рафінування міді……. 34
1.5.2 Електролітичне рафінування міді…… 34
1.6 Висновки……... 35
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ …… 37
2.1 Матеріали, що використовувались при вогневому рафінуванні міді.. 37
2.2 Характеристика обладнання для рафінування міді…….. 38
2.3 Параметри технологічного процесу вогневого рафінування міді при виконанні досліджень…… 42
2.4 Висновки……... 51
3 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА МІДІ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ……..... 52
3.1 Вплив домішок на властивості міді…… 52
3.2 Особливості вогневого рафінування міді…….. 65
3.3 Особливості плазмово-вакуумного рафінування розплаву міді…….. 71
3.4 Магнітодинамічний вплив на розплав міді…… 78
3.5 Термодинамічний аналіз вогневого рафінування……. 84
3.6 Дослідження впливу флюсу на рафінування міді……. 90
3.7 Висновки……... 102
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА……. 104
4.1 Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих виробничих чинників……. 104

4.2 Виробнича санітарія……. 106
4.3 Електробезпека……. 112
4.4 Пожежна безпека……. 113
4.5 Техногенна безпека…….. 116
4.6 Заходи з поліпшення умов праці…… 118
4.7 Розрахунок для визначення інтенсивності теплового опромінення дослідника…….. 120
4.8 Висновки……... 123
ВИСНОВКИ І ПРОПОЗИЦІЇ…… 124
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ…… 127

ВСТУП

Світове виробництво кольорових металів, таких як мідь та алюміній, досягає десятків мільйонів тонн щорічно. У той же час рідкісні метали отримують у значно менших обсягах, вимірюваних сотнями кілограмів на рік. Проте вони є надзвичайно важливими для промисловості та науки. Постійне підвищення вимог до чистоти металів пояснюється необхідністю отримання їх специфічних властивостей, які забезпечуються лише за умови вмісту домішок у межах $10^{-4}...10^{-6}$ %.

Сучасна металургія є масштабною та енергоємною галуззю промисловості, яка часто супроводжується значним обсягом відходів, особливо у випадку використання низькоякісної сировини. Накопичення таких відходів часом створює екологічну загрозу для цілих регіонів і вимагає ретельної утилізації без шкоди для навколишнього середовища [1].

На тлі постійного виснаження природних ресурсів металургійна галузь отримує завдання комплексного використання руд та відходів з максимальним вилученням цінних компонентів. Завдяки розвитку науки в царині металургії сьогодні стає можливим видобувати корисні ресурси навіть із джерел, які раніше не розглядалися як сировинна база. У зв'язку зі змінами на світових ринках металопродукції та зростанням рівня конкуренції українські виробники продукції з міді та її сплавів стикаються із завданням оптимізації виробництва і забезпечення випуску продукції високої якості. Подальше підвищення конкурентоспроможності української мідної продукції є надзвичайно актуальним завданням. Воно включає зниження матеріальних і енергетичних витрат на виробництво, утилізацію низькоякісного металобрухту і випуск кінцевої продукції, що відповідатиме міжнародним стандартам.

Аналіз тенденцій виробництва та споживання мідної продукції показує, що українські підприємства цього сегмента здебільшого використовують металевий брухт як основну сировину, якість якого поступається світовим аналогам. Враховуючи експортну спрямованість галузі, це стимулює вітчизняних

виробників до освоєння нових видів продукції, вдосконалення виробничих процесів і розширення можливостей внутрішнього ринку, з метою підвищення конкурентоспроможності на світовій арені [2].

Одним із ключових етапів виготовлення мідної продукції є перехід розплавленого металу до твердої заготовки, що значно впливає на економічну стійкість підприємств. Раціональна організація цього процесу визначає не лише кількість придатного металу, але й його якість. Особливе значення при цьому мають властивості розплаву міді, а також мінімальна наявність небажаних домішок.

1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА МІДІ

1.1 Властивості міді

Вміст міді в земній корі становить лише 0,01% за масою, однак, на відміну від багатьох інших металів, вона частіше зустрічається в самородному стані. Причому окремі самородки міді можуть сягати значних розмірів. Завдяки цьому, а також через її порівняну легкість в обробці, мідь стала одним із перших металів, що використовувалися людиною.

Чиста мідь, хімічний елемент із номером 29, є тягучим і в'язким металом світло-рожевого кольору, який добре прокочується у тонкі листи. Її щільність становить 8,96 г/см³, температура плавлення — 1083 °C, а температура кипіння досягає 2543 °C [3].

Рідкий і твердий стани міді добре розчиняють метали з тієї ж групи періодичної системи та з подібною кристалічною структурою — зокрема, срібло і золото, які утворюють з рідкою міддю суміші в будь-яких співвідношеннях.

Хімічними властивостями мідь подібна до попередніх у таблиці Менделєєва перехідних металів третього періоду — кобальту, нікелю та наступного за ними цинку. Однак її відмінністю є наявність одного s-електрона на зовнішній оболонці атома та десяти d-електронів на попередньому рівні.

Ця будова зумовлює існування трьох ступенів окислення міді. Сполуки міді з окисленням +3 (Cu(III)) є сильними окисниками і можуть утворюватися тільки за специфічних умов. Сполуки з окисленням +2 (Cu(II)) стабільні при низьких температурах, тоді як Cu(I) стійкий при відносно високих температурах.

На сухому повітрі мідь майже не змінюється завдяки формуванню тонкої плівки оксидів на її поверхні, що захищає метал від подальшого окислення. Проте за наявності вологи та діоксиду вуглецю утворюється зелений наліт карбонату $Cu(OH)_2CO_3$. При нагріванні у діапазоні температур 200–375 °C на повітрі мідь окислюється до чорного оксиду міді (II) CuO. А при ще вищих

температурах утворюється двошарова окалина: зовнішній шар складається з оксиду міді (II), а внутрішній має форму червоного оксиду міді (I) Cu_2O.

З хімічної точки зору мідь є малореактивним металом зі стандартним електродним потенціалом +0,34 В. Вона досить стійка до окислення, а її іони легко відновлюються. Мідь не розкладає воду, а її гідроксиди мають слабкі основні властивості. Водночас вона взаємодіє з галогенами за звичайної температури. Наприклад, при контакті з вологим хлором утворюється хлорид $CuCl_2$. Під впливом високої температури мідь вступає у реакцію із сіркою, утворюючи сульфід Cu_2S [4].

Оскільки в електрохімічному ряді напруг мідь розташована після водню, вона не витісняє його з кислот. Тому соляна та розбавлена сірчана кислоти не впливають на мідь. Проте за наявності кисню повітря мідь може розчинятися в цих кислотах із формуванням відповідних солей.

$$2Cu + 4HCl + O = 2CuCl_2 + 2H_2O \qquad (1.1)$$

Оксид міді Cu_2O залишається стабільним при температурі понад 375 ºС. Метал за відсутності пари води та CO_2 на повітрі окислюється до CuO, тоді як у присутності цих речовин на поверхні утворюється зелена плівка основних карбонатів міді (II). На повітрі CuO зберігає стабільність до 800 ºС, а в середовищі кисню – до 1100 ºС. Оксид Cu_2O добре розчиняється у рідкій міді, де при температурі 1200 ºС концентрація кисню в металі може досягати 1,5 %. Подальше окислення розплаву призводить до формування розшарованих насичених розчинів. У твердій міді розчинність кисню є незначною і не перевищує 0,01 %, причому він переважно знаходиться у вигляді окремої фази Cu_2O. Згідно з термодинамічними даними, Cu_2O і CuO можуть відновлюватися воднем і монооксидом вуглецю вже при 150 ºС. Але через низьку швидкість цього процесу відновлення відбувається лише при температурах близько 450 ºС [5].

Сульфід міді (II) при нагріванні в нейтральному середовищі розкладається за такою реакцією:

$$4CuS = 2Cu_2S + S_2 \uparrow \quad (1.2)$$

При температурі 500 ºС тиск дисоціації Cu_2S перевищує 73,3 кН/м² (0,72 атм). Сульфід Cu_2S плавиться за температури 1129 ºС, утворюючи евтектику з міддю за 1067 ºС. У сплавах із вищим вмістом сірки при температурах понад 1105 ºС відбувається розшарування на два насичених розчини, склад яких майже не змінюється із підвищенням температури. Розчинність сірки у твердій міді за звичайних умов становить менше ніж 0,001 %. Виділення Cu_2O і Cu_2S на міжзернових границях під час кристалізації металу, що містить домішки кисню й сірки, негативно впливає на пластичність міді. При цьому чиста мідь має високу ковкість, легко піддається волочінню та прокатуванню.

Леткі сполуки міді надають полум'ю газового пальника синьо-зеленого відтінку. Тонка фольга з міді має просвічувальні властивості та також виглядає блакитно-зеленою.

Завдяки чудовим характеристикам, таким як висока теплопровідність, електропровідність, ковкість, відмінні ливарні якості, стійкість до розриву та хімічна інертність, мідь знайшла широке застосування в промисловості. Значна частина очищеної електролітичної міді (приблизно 40 % від загального видобутку) використовується у виробництві електричних проводів і кабелів. Також із міді виготовляють різноманітне промислове обладнання, наприклад котли та перегінні куби.

У машинобудуванні, електротехніці та інших галузях активно застосовуються сплави міді з іншими металами, які демонструють високу стійкість до атмосферної корозії. До найважливіших із них належать [6]:

- Латуні. Містять до 45 % цинку (Zn), а також у спеціалізованих марках додають залізо (Fe), алюміній (Al), олово (Sn) або кремній (Si), що забезпечує високу корозійну стійкість. Завдяки цій властивості латуні широко

застосовуються в суднобудуванні. Різновид латуні із підвищеним вмістом міді — томпак — зовні нагадує золото та використовується у ювелірному виробництві;

- Мідно-нікелеві сплави, зокрема мельхіор (20–35 % Ni з додаванням Fe і Mn) та нейзильбер (5–35 % Ni і 13–45 % Zn), застосовуються в енергетиці й суднобудуванні. Сплави константан (40 % Ni; 1,5 % Mn) і манганін (3 % Ni; 12 % Mn) характеризуються низьким температурним коефіцієнтом електроопору і використовуються для виробництва прецизійних резисторів;

- Бронзи, у складі яких присутні олово (Sn), алюміній (Al) чи кремній (Si). Зокрема, олов'яні бронзи вважаються одними з найдавніших металевих сплавів і досі мають широкий спектр застосування у різних виробництвах та технологічних процесах.

1.2 Світове виробництво і споживання міді

Світове виробництво міді постійно зростає, адже цей метал знаходить широке застосування у різних галузях, включаючи електроніку, зв'язок, машинобудування, будівництво та виготовлення споживчих товарів. На початку 1900 року світовий обсяг виробництва міді становив лише 495 тис. тонн. Протягом останніх п'ятдесяти років цей показник зростав у середньому на 6 % щорічно, досягнувши рівня 23,15 млн тонн у 2014 році. Основними виробниками міді є Китай, Чилі, Японія, США . Найбільші обсяги продукції припадають на Азію (43 %), Америку (32 %) та Європу (19 %).

Особливо значне зростання виробництва рафінованої міді зафіксовано в Китаї (14,0 %), Японії (9,3 %) та країнах Європейського Союзу (8,6 %). У сукупності ці регіони забезпечують половину світових обсягів такого типу міді, тоді як Чилі та США додають ще близько 25 %.

Світові запаси міді на родовищах розподілені наступним чином (тис. тонн): Чилі – 190000, Австралія – 86000, Перу – 76000, США – 39000, Мексика – 38000. В інших країнах запаси оцінюються у 251000 тис. тонн.

Ціни на мідь значно коливалися протягом останніх десятиліть. Найнижчу ціну було зафіксовано під час кризи 2001-2002 років – 1515 $ за тонну. Основний період зростання цін припав на 2006 і 2009 роки через дисбаланс між виробництвом та споживанням металу на користь останнього. Максимальний рівень цін спостерігався у 2011 році, коли тонна міді коштувала 8821 $. У нещодавні роки помітна тенденція до подальшого зростання цін на світовому ринку [7].

Найбільшим споживачем міді є Китай, який відповідає за 35,6 % світового споживання. Темпи зростання споживання в Китаї оцінюються приблизно у 10 % на рік, у той час як для США вони складають 2,6 %, а для Японії – 2,7 %. Близько 75 % виробленої у світі міді використовується у виробництві силових кабелів, кабелів зв'язку, а також генераторів, електродвигунів, приладів та іншої електротехнічної продукції, що формує основний попит на цей метал.

Прогноз розвитку мідної промисловості свідчить про збільшення видобутку мідних руд з 23,01 млн до 29,8 млн тонн. Лідируючі позиції утримують Чилі, Перу, США, Китай, Індонезія та Австралія. Очікується також зростання виробництва чорнової міді з 20,7 млн до 23,4 млн тонн головним чином завдяки Китаю, а також таким країнам як Індія, Іран та Індонезія.

Відповідно до даних Міжнародної групи з вивчення ринку міді (ICSG), основна частка видобутку рудної міді припадає на країни Америки (59 %), із них найбільше – у Чилі (34 %) [8].

Таблиця 1.1 – Виробництво міді по регіонам, %

Регіон	Мідь з руди	Чернова мідь	Рафінована мідь
Азія	18	42	35
Америка	59	27	37
Європа	10	25	22
Африка	6	3	3
Океанія	7	3	3

У світовому виробництві чорнової міді перше місце серед континентів посідає Азія (42 %), на другому місці Америка (27 %), а на третьому Європа (25 %). Серед країн найбільшими виробниками цієї міді є Японія, Чилі та Китай. Розподіл виробництва рафінованої міді по континентах виглядає так: Америка – 37 %, Азія – 35 %, Європа – 22 %, Австралія та Африка – по 3 %. Латинська Америка, будучи головним світовим виробником міді (44 %), споживає лише 3 %, решта йде на експорт.

Мідь серед кольорових металів поступається за рівнем споживання тільки алюмінію. Її широке застосування у промисловості обумовлене такими властивостями:

- висока електрична та теплова провідність;
- пластичність і значна стійкість до розриву;
- висока корозійна стійкість;
- гарні ливарні характеристики та інше.

Мідь використовують у вигляді чистого металу, різноманітних сплавів з іншими елементами, а також у формі хімічних сполук [9].

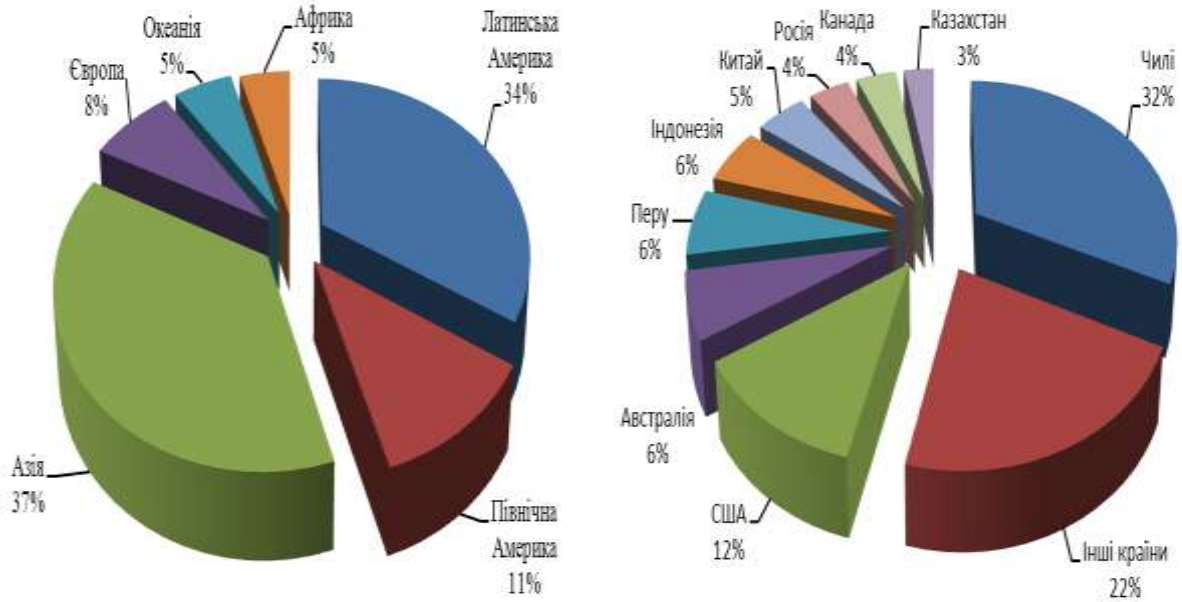
Основними галузями промисловості, які споживають мідь, є:

- електротехніка та електроніка (обмотки для електромашин, дроти, кабелі, шини, запчастини для телеграфного, телефонного і радіотелевізійного обладнання, друковані схеми);
- машинобудування (теплообмінники, кріогенні та опріснювальні установки);
- транспорт (деталі й вузли для вагонів, тепловозів, суден, літаків і сигнальних пристроїв);
- побутова техніка (пральні машини, кондиціонери, годинники тощо);
- будівельна індустрія (газова, повітряна та водяна розподільна арматура, декоративні елементи);
- хімічна промисловість (каталізатори, фарби тощо);
- сільське господарство (на приклад отрутохімікати).

З XX століття головною сферою використання міді стало її застосування завдяки високій електропровідності. Більша частина добутої міді використовується як чистий метал в електротехніці й електроніці для виготовлення струмопровідних елементів, таких як дроти, кабелі, деталі електротехнічного обладнання. Завдяки високій теплопровідності мідь є незамінним матеріалом для теплообмінників і холодильних установок [10].

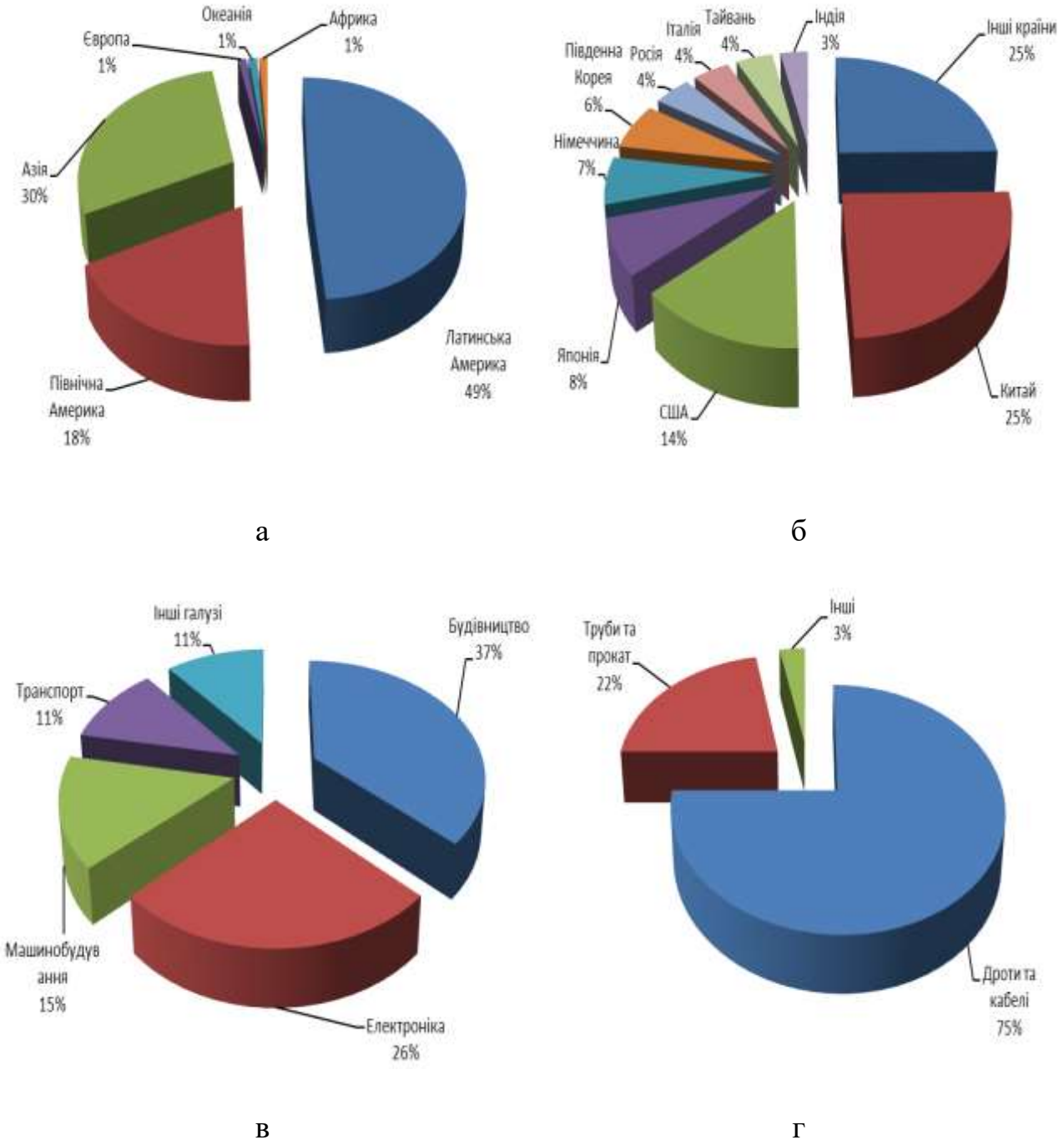
Близько третини виробленої міді йде на випуск сплавів. Залежно від хімічного складу сплави використовують у різних сферах техніки як конструкційні матеріали, антифрикційні та корозійностійкі матеріали, а також як основи з певною електро- чи теплопровідністю.

Дані споживання і виробництва міді за регіонами, країнами, галузями та видами продукції представлені на рисунках 1.1 і 1.2. Згідно з цими даними, 59 % виробництва міді припадає на країни Америки, а 48 % усього обсягу споживання – на країни Азії, зокрема 23 % припадає на Китай і 7 % на Японію. Подальші зміни в попиті та пропозиції на мідь будуть залежати від економічного розвитку регіонів і зазначених країн.



а б

Рисунок 1.1 – Структура виробництва міді, % по регіонах (а) і країнах (б)



а б

в г

Рисунок 1.2 – Структура споживання міді, %: по регіонах (а), країнах (б), галузях (в) та виду застосування (г)

Для подальшого розвитку мідної промисловості у світі важливою залишається проблема забезпечення сировинної бази. Наразі світові запаси міді оцінюються у 470 мільйонів тонн, причому перше місце за цим показником посідає Чилі, яка володіє 140 мільйонами тонн або 30% загальносвітових запасів.

1.3 Виробництво міді в Україні

Сьогодні в Україні лише виробництво титану, цирконію, магнію, кремнію та деяких рідкоземельних металів здійснюється на основі власної мінеральної сировини. Для виготовлення інших кольорових металів, які становлять більшість, єдиним внутрішнім джерелом залишаються брухт та відходи. Геологічні дослідження підтвердили перспективність родовищ міді, однак їхнє промислове освоєння поки що залишається віддаленою метою.

Одне з найбільш перспективних родовищ — Рафалівське, розташоване на території Волинської та Рівненської областей. За наявними даними, геологорозвідувальні роботи та розробка цього родовища викликали інтерес у 17 іноземних компаній. Ресурсний потенціал родовища оцінюється в 25,1–25,8 млн тонн у перерахунку на рафіновану мідь. Серед зацікавлених у його розробці компаній фігурують підприємства зі США, Канади, Європи (зокрема Франції, Іспанії та Польщі), а також Китаю та Південної Кореї. Разом із польською державною компанією "Польська мідь" наразі готується українсько-польський інвестиційний проєкт із освоєння цього родовища [11].

Експерти оцінюють, що для підготовки Рафалівського родовища до промислової експлуатації необхідно вкласти близько 50 мільйонів доларів США. Отже, початок видобутку міді в цьому місці залишається досить віддаленою перспективою. На даний момент єдиним джерелом сировини для виробництва міді в Україні є вторинна сировина [12].

До вторинної сировини відносяться відходи металообробної промисловості, зношені або пошкоджені вироби, металеві компоненти та побутовий брухт. Частка використання вторинної сировини при виробництві кольорових металів постійно зростає й у майбутньому має стати основним джерелом для отримання багатьох металів, включаючи мідь. Переробка рудної сировини у подальшому відіграватиме роль у ліквідації дефіциту між споживанням та виробництвом міді.

Використання вторинної сировини у металургійній промисловості має важливе економічне значення, оскільки це дозволяє раціонально використовувати природні ресурси, зменшувати техногенне навантаження на довкілля та здобувати метали за спрощеними й дешевшими методами.

Ефективність вторинної сировини для потреб кольорової металургії значною мірою залежить від організації процесів збору, сортування, зберігання та підготовки матеріалів до переробки. Відібрані та відсортовані металеві відходи мають однорідний склад (наприклад, мідь, бронза чи латунь). Якщо ж вторинна сировина не пройшла належного сортування або недостатньо відокремлена за типами, технології її переробки стають складнішими й дорожчими. Це пов’язано з необхідністю вилучення цінних компонентів та видалення шкідливих домішок [13].

На сьогодні галузь стикається з проблемами нестабільності у заготівлі та постачанні вторинної сировини на металургійні підприємства. Як наслідок, спостерігається гостра нестача металевого брухту та відходів для переробки, що призводить до критичного недовантаження виробничих потужностей (лише на 35%).

Заготівники та переробники металобрухту, на відміну від металургійних підприємств, залишаються недостатньо об'єднаними (з винятком Південно-Східного регіонального виробничого об’єднання "Кольормет", м. Дніпро) і не входять до асоціацій чи організацій національного масштабу. Це негативно впливає на їхню взаємодію на ринку металів. Паралельно із заготівлею та постачанням металобрухту активно працюють і самі металургійні підприємства, створюючи дочірні або холдингові компанії.

Для визначення обсягів утворення металобрухту й відходів необхідна точна інформація про обсяги й структуру споживання мідної продукції, зокрема за період у 30 років [14].

Ретроспективний аналіз стану заготівлі мідного металобрухту й відходів показує важливу динаміку. До 1985 року заготівля здійснювалась планово з поступовим зростанням. Під час економічної кризи 1989–1995 років обсяги різко

скоротилися, проте до 2000 року спостерігалось інтенсивне зростання через безконтрольний демонтаж машин та обладнання, що ще могли використовуватись за призначенням. З 2001 по 2003 рік обсяги знову суттєво знизились і повернулися на рівень 1976–1977 років. У період 2005–2008 років спостерігалося нове зростання заготівлі мідного металобрухту, однак із 2010 року ці обсяги почали стабільно скорочуватися і ця тенденція актуальна й нині.

Скорочення обсягів заготівлі залишається характерним явищем для більшості кольорових металів, за винятком свинцю. Так, наприклад, з 1990 по 1995 рік заготівля мідного металобрухту та його сплавів в Україні скоротилася майже втроє – зі 119 до 41,3 тисяч тонн. Після цього, у період 1995–2000 років, обсяги істотно зросли у 3,6 раза, досягнувши 148 тисяч тонн. Протягом чотирьох наступних років вони поступово зменшувалися до 84 тисяч тонн [15].

Варто зазначити, що вторинна сировина представлена металобрухтом і відходами, частка яких історично складала 55–60 % від загального обсягу. Динаміка обсягів заготівлі відходів тісно корелювала з обсягами споживання металопродукції. Разом із цим слід враховувати, що підприємства часто використовують власні виробничі відходи й не враховують їх у статистичних даних. Передбачається, що намічена стабілізація обсягів утворення мідних відходів та їх сплавів триватиме впродовж найближчих п’яти років. Водночас можливо невелике збільшення їх кількості в межах 1–2 тисяч тонн.

До 1990 року більшу частину відходів (56,6 %) становили відходи виробництва (стружка, обрізки, шлак), причому значною складовою в заготівлі була стружка (32,2 %). У останні роки картина змінилася: основу складу вторинної сировини нині становить лом – 92,7 %. Більша частка припадає на електротехнічний лом та лом струмопровідних матеріалів – 52,2 %. Стружка ж фактично зникла зі статистики і становить лише 0,3 % від загального обсягу [16].

У цей період спостерігається значне скорочення обсягів утворення лому й відходів бронзи, що пояснюється скороченням терміну служби агрегатів, вузлів і механізмів із бронзовим литвом, а також відносною легкістю їх вилучення. Кількість заготівлі бронзової стружки суттєво зменшилася (у кілька десятків

разів). Ба більше, наявні відходи зазвичай не здаються, а безпосередньо використовуються на місцях утворення. Це яскраво підтверджується розбіжностями між розрахунковими та фактичними обсягами заготівлі.

Одним із важливих чинників, що впливає на утворення амортизаційного лому, є середній строк служби виробів. Він варіюється в широких межах і зазвичай становить від 5 до 40 років. Ці дані можуть слугувати основою для оцінки обсягів виходу амортизаційного лому. Проте для більш точного визначення фонду кольорових металів України необхідно невідкладно провести дослідження з виявлення його складових на рівні окремих підприємств і регіонів, а також надати оцінку загального металофонду [17].

На підприємствах вторинної кольорової металургії у 1995–2005 роках відчувалася значна нестача вторинної сировини. В Україні і дотепер зберігається тенденція до сповільнення збору та заготівлі лому й відходів кольорових металів, зокрема міді.

Протягом останніх 20 років у країні почали з'являтися підприємства, що спеціалізуються на переробці лому й відходів металів. Деякі з них увійшли до списку 100 провідних компаній України. Це сучасні промислові об'єкти з добре розвиненою інфраструктурою, високотехнологічним обладнанням і системою контролю якості продукції, яка відповідає міжнародним стандартам. Крім того, вони приділяють значну увагу екологічній безпеці.

На таких підприємствах реалізується основний принцип раціонального використання вторинної сировини, що полягає у виробництві з неї високоякісної продукції з високим ступенем готовності до використання відповідно до світових стандартів.

Одним із прикладів ефективного підходу до виробництва є технологія переробки вторинної мідної сировини на мідну катанку, плоский і круглий прокат, розроблена фахівцями ВАТ "АЗОКМ". Ця технологія базується на використанні передових і унікальних технічних рішень [18].

Відкрите акціонерне товариство "Артемівський завод із обробки кольорових металів" – унікальне підприємство кольорової металургії, яке є

провідним у цій галузі в Україні. Завод випускає широкий асортимент продукції, включаючи пресовані труби і прутки, дріт, контактний дріт із міді та латуні, мідну катанку, а також листи, смуги й стрічки з міді, латуні та мідно-нікелевих сплавів. У компанії є лінійка сантехнічної арматури та продукції побутового застосування, що цінуються як в Україні, так і за її межами. Наразі підприємство виробляє більш ніж 1000 типорозмірів напівфабрикатів і виробів із 40 марок сплавів на основі міді, нікелю, цинку та алюмінію.

Ще одним провідним підприємством у сфері кольорової металургії є ТОВ "Запорізький завод кольорових сплавів". Цей сучасний завод спеціалізується на виготовленні високоякісних напівфабрикатів і виробів із брухту та відходів міді, а також мідних і алюмінієвих сплавів. Асортимент продукції включає катодну мідь, мідний і алюмінієвий гранулят, втулки підшипників для залізничного транспорту, мідну катанку, електротехнічний дріт та кабельно-провідникову продукцію. Завод у своєму розпорядженні має сучасні виробничі лінії для випуску багатожильних кабелів та високоякісних відливків з алюмінієвих сплавів [19].

В Україні активно розвивається виробництво катодної міді з брухту та відходів. З 1998 року у спільному українсько-англійському підприємстві "Панком-Юн" в Одесі, а з 2005 року на Запорізькому заводі кольорових сплавів розпочалося виготовлення катодної міді марок М00, М0, М1. Загальні виробничі потужності цих підприємств становлять близько 18 тисяч тонн щороку.

Попри високий технологічний рівень та сучасне обладнання, зазначені підприємства наразі використовуються лише на 50% своєї потужності. Що стосується сировинної бази (брухту та відходів чистих груп і сортів міді), то вона часто витрачається нераціонально, зокрема для доведення ливарних мідних сплавів.

1.4 Марки та стандарти на мідь

Промислові сорти міді зарубіжних країн наведені у таблиці 1.2. У країнах СНД промисловість виробляє шістнадцять марок міді, які регламентуються стандартом ГОСТ 859–2001, IDT (ДСТУ 859-2003). Хімічний склад марок міді відповідно до ДСТУ 859-2001 представлено в таблиці 1.3 [20-22].

Таблиця 1.2 – Національні стандарти міді провідних країн

Вміст Cu+Ag, % (по масі), не менше	Країна				Стандарт ISO	Відповідність марки ГОСТ 859-2001
	США	Франція	Німеччина	Японія		
Мідь катодна						
99,90	Cu-CATH	Cu - d	KE - Cu	Cu - CATH	Cu-CATH ISO/DR2311	M1k, M0k
Мідь електролітична (катодна) переплавлена						
99,90	C11000	Cu – a1	E2 - Cu58 E - Cu57	C1100	Cu-ETR[1)] ISO/R 1431	M1, M1y
Мідь вогневого рафінування						
99,90	C11020	Cu - a2	E2 - Cu58	Нет данных	Cu-FRHC[2)] ISO/R 1428	-
99,85	C12500	Cu - a3	E - Cu57	Нет данных	Cu-FRTP[3)] ISO/R 1429	-
Мідь, що розкислена фосфором						
99,90 99,90	C10200	Cu - в2 Cu - в1	SE - Cu[4)], Sw - Cu SF - Cu	C1201 -	Cu - DLP, ISO/R1430 Cu - DHP ISO/R1430	M1p -
Мідь безкиснева						
99,95 99,99	C10200 C10100	Cu - C2 Cu - C1	OF - Cu -	C1020 -	Cu - OF Cu - OFE	M0б M00б

[1)] Масова частка кисню в міді Cu – ETP від 0,02 до 0,07 %.

[2)] Марка Cu – FRHC – мідь вогняного рафінування високої електропровідності.

[3)] Марка Cu – FRTP – мідь вогняного рафінування низької електропровідності.

[4)] У міді марки SE - Cu фосфор може бути замінений іншим розкислювачем.

Таблиця 1.3 – Хімічний склад (%) і застосування технічної міді, ДСТУ 859-2001

Марка	Спосіб отримання	Cu, не менш	Cu +Ag, не менш	Домішки, не більш										Області застосування
				Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O	Zn	P	
Катоди															
М00к	Електролітичне рафінування	—	0,002 (Ag)	0,0002	0,0004	0,0005	0,001	0,002	0,0005	—	0,002	0,01	-	0,0015	Отримання катодів
М0к		99,97	0,002 (Ag)	0,0005	0,001	0,001	0,001	0.001	0,001	0,001	0,002	0,015	0,001	0,001	
М1к		99,95	0.003 (Ag)	0,001	0,002	0,002	0,003	0.002	0,003	0,002	0,004	0,02	0,003	0,002	
М2к		99,93	0,003 (Ag)	0,001	0,002	0,002	0,005	0,003	0,005	0,002	0,01	0,03	0,004	0,002	
Злитки і напівфабрикати															
М00б	Переплавка катодів у відновній, інертній атмосфері або вакуумі	99,9	-	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0003	Провідники струму, сплави високої чистоти (електроніка)
М0б		-	99,7	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002	
М1б		-	99,5	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002	
М00	Переплавка катодів	99,96	-	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,03	0,001	0,0005	
М0		-	99,93	0,0005	0,002	0,001	0,004	0,002	0,003	0,001	0,003	0,04	0,003	-	
М1		-	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,05	0,004	-	Провідники струму, прокат, бронзи без олова
М1р	Переплавка з розкислюванням	-	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0.002	0,005	0,002	0,005	0,01	0,005	0,012	
М1ф		-	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	-	0,005	0,04	
М2р		-	99,70	0,002	0,005	-	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,01	-	0,06	Сплави оброблювані тиском
М3р		-	99.50	0,003	0,05	0,05	0,05	0,2	0,03	0,05	0,01	0,01	-	0,06	

У таблиці 1.2 наведено електролітичну або катодну мідь (відповідає маркам М0 і М1 за таблицею 1.3), яка отримується методом електролітичного рафінування або електролізу розчинів, одержаних після вилуговування мідних руд. Безкиснева мідь з високою електропровідністю виробляється шляхом плавлення та лиття без доступу кисню в умовах нейтральної атмосфери. Безкиснева мідь із низькою провідністю створюється також без доступу кисню, при цьому здійснюється розкислення фосфором, залишковий вміст якого не перевищує 0,01 %. Спресована мідь виготовляється шляхом пресування гранульованих катодів, які виробляються у відновлювальному середовищі в гарячому стані.

Термін "безкиснева мідь" є певною мірою умовним. Він характеризує не лише мідь із мінімальним вмістом домішок та кисню (не більше 0,003 %), а й метал, отриманий спеціальним технологічним методом, що забезпечує високий рівень чистоти, зокрема майже повне видалення кисню [24].

За механізмом впливу на розплав розкислювачі поділяють на об’ємні та поверхневі. Об'ємні додаються безпосередньо в розплав, тоді як поверхневі входять до складу покривних флюсів, які утворюють захисний шар на поверхні розплавленого металу. На рисунку 1.3 представлена графічна залежність, що демонструє розкислювальні властивості окремих хімічних елементів у рідкій міді при температурі 1250 °С.

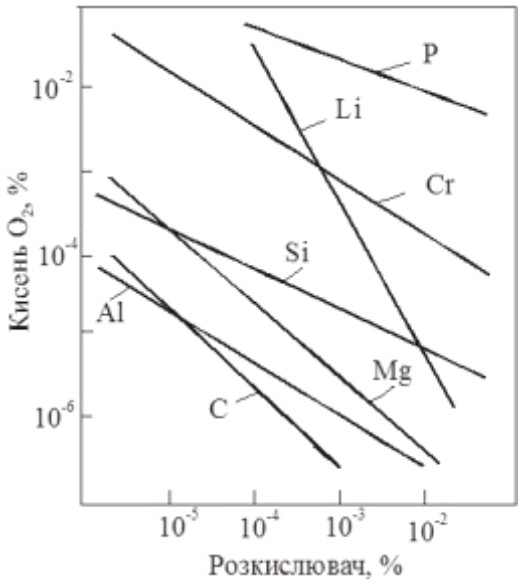


Рисунок 1.3 – Вплив розкислювачів на вміст кисню в міді

Як видно з цього рисунка, за низьких концентрацій кисню в рідкій міді розкислювальна здатність вуглецю переважає інші елементи. Тому саме його використовують як головний розкислювач у процесі виготовлення безкисневої міді. Інші розкислювачі, такі як P, Mg, Li, Sr, Al, Ba, Cs, здійснюючи відновлення міді, хімічно зв'язують кисень у форму оксидів [25].

Високий рівень очищення міді від кисню можна досягти, наприклад, шляхом введення фосфору у розплав (марка міді М1ф, таблиця 1.3). Однак застосування цього методу рафінування призводить до залишкової кількості фосфору в металі, що знижує його електропровідність. Це створює обмеження для використання такого металу в електротехніці.

Найскладніший і відповідальний метод рафінування застосовується для отримання дійсно безкисневої міді. У цьому випадку процес очищення здійснюється без додавання хімічних елементів-розкислювачів до розплаву. Замість цього використовуються спеціальні покривні флюси, що містять вуглець, а також захисне або відновне газове середовище. Видалення кисню забезпечується завдяки його взаємодії з вуглецем із складу флюсу і відновним середовищем [26].

Інший спосіб отримання безкисневої міді полягає в рафінуванні у вакуумі (методами електронно-променевого, індукційного або дугового плавлення). Мідь, вироблена під вакуумом, містить настільки ж низький рівень кисню, як і мідь безкисневого типу, отримана способом відкритого плавлення. Водночас вакуумна мідь характеризується нижчим вмістом домішок із високою пружністю пари. Завдяки цьому вона може конкурувати з традиційними видами безкисневої міді за хімічним складом.

У Сполучених Штатах випускають два типи безкисневої міді (див. таблицю 1.2). Перший із них використовується в електроніці і має дуже високий ступінь чистоти: мідь або мідь із додаванням срібла у складі не менше 99,99 % (відповідає марці М00б у таблиці 1.3). До цієї категорії висуваються суворі вимоги щодо сумарного вмісту окремих домішок (загальний рівень Se, Ti, Bi, As, Sb, Sn і Mn не повинен перевищувати 0,004 %).

За хімічним складом цієї мети відповідає марка міді С10100 (дивіться таблицю 1.2), яка виготовляється відповідно до стандарту ASTM-B-4 (США) під торговою назвою OFE. Індекс OF вказує на безкисневу мідь, а індекс Е – на її призначення для використання в електроніці. Особливістю цього стандарту є обмежений вміст фосфору, що не перевищує 0,003% [27].

Безкиснева мідь другого типу використовується передусім в електротехнічних цілях. Вона містить не менше ніж 99,95% міді чи сплав міді зі сріблом. Згідно з ДСТУ 859-2001, цьому хімічному складу відповідають такі марки: М0б із показником 99,97% Cu і 0,001% O2, а також М1б із 99,95% Cu і 0,003% O2. У стандарті ASTM-B-4 (США) до другого типу віднесені наступні марки: С10200 (торгове позначення OFHC), де індекс HC свідчить про високу електропровідність при вмісті 99,95% Cu; С10300 з 99,95% Cu і обмеженим вмістом фосфору до 0,005%; С10400 з 99,95% Cu і сріблом у межах 0,027–0,035%; С10500 з 99,95% Cu і сріблом у концентрації 0,034–0,44%; а також С10700 з 99,95% Cu і вмістом срібла 0,086–0,100%.

Згідно з ДСТУ 859-2001 (див. таблицю 1.3), марки міді позначаються літерою «М», а числа після неї умовно визначають ступінь чистоти металу. Літери після чисел указують на спосіб очищення або специфіку використання: к – катодна; р – рафінована з розкисленням; ф – розскислена фосфором; б – безкиснева мідь.

Твердість за Брінелем для промислових марок міді варіюється від 250 до 400 Н/мм² залежно від чистоти матеріалу та температури відпалу. Коефіцієнт лінійного розширення при 20 °С дорівнює $16{,}42 \cdot 10^{-6}$. Показники міцності на розрив становлять 220–250 Н/мм², при цьому подовження сягає 58%, а відносне звуження — 72,8% [28].

Процес холодної обробки підвищує електроопір міді, але після відпалу її електричні характеристики повертаються до нормальних значень.

Згідно з ДСТУ 859-2001, марки міді класифікуються на п’ять груп відповідно до їхнього хімічного складу і методу металургійної обробки

(рафінування): 1) мідь вогняного рафінування, отримана в звичайних печах із масовою часткою Cu у межах 99,5–99,7%

2) Електролітична катодна мідь, отримана методом електролізу, має вміст міді 99,93…99,97 %.

3) Переплавлена мідь — у процесі її виробництва до розплаву додають спеціальний розкислювач. Така мідь містить 99,5…99,9 % міді, кисню — менше 0,01 %, а залишковий вміст фосфору як розкислювача — становить 0,0012…0,06 %.

4) Безкиснева мідь виплавляється у відновлювальному або інертному середовищі за використання покривного флюсу та поверхнево-активних речовин, включаючи вуглець. Вміст міді в такому матеріалі становить 99,95…99,99 %.

5) Мідь, виплавлена у вакуумі, також характеризується високим вмістом міді — 99,95…99,99 %.

У марці міді, розкисленої за допомогою фосфору, виділяється варіант із низьким його вмістом (0,005…0,012 % маси).

Світовим еталоном електротехнічної міді визнано відпалену мідь із електричним опором 0,017241 мкОм·м (електропровідністю 58 МОм/м), що відповідає 100 % ефективності. Проте нині отримані зразки металу демонструють електропровідність навіть вищу за цю норму (102–103 % від значення IACS) [29].

Позначення міді різних країн: Іспанія — BOLIDEN, BOLIDEN COPPAR; Італія — SAMETON; Канада — CCR, ORC; Перу — MP-ILO; Польща — HMG-s; США — ATR, CB, CC, KE, KUF MAGMA, PD, TB; Франція — PAL; Японія — DOWA, FNR, HM, MITSUBISHI, MITSUI, OSR.

Окрім зазначених стандартів на рафіновану мідь, існують норми і для чорнової міді (blister copper). Чорнова мідь виходить при конвертуванні штейну або напівпродуктів автогенної плавки й може містити до 1 % домішок. Її якість регламентується галузевим стандартом ОСТ 48-33-72, який представлено в таблиці 1.4.

Стандартизація марок чорнової міді необхідна для врегулювання відносин між виробниками цього типу металу та підприємствами кольорової металургії, що займаються його рафінуванням.

Таблиця 1.4 – Хімічний склад чорнової міді за ОСТ 48-33 – 72, масова частка %

Марка міді	(Cu+Ag+Au) не менше	Домішки, не більше				
		Sb	As	Ni	Bi	Усього
МЧ1	99,4	0,03	0,03	0,2	0,005	0,6
МЧ2	99,2	0,08	0,08	0,3	0,01	0,8
МЧ3	98,8	0,15	0,15	Не лімітується	0,02	1,2
МЧ4	98,3	0,20	0,20	Те ж	0,03	1,7
МЧ5	97,5	0,30	0,30	Те ж	0,04	2,5
МЧ6	96,0	0,35	0,35	Те ж	0,05	4,0

Варто зазначити, що існують види міді, які хоч і не включені до стандартів, проте широко застосовуються на практиці. Насамперед, це анодна мідь – мідь, отримана шляхом вогневого рафінування й відлита у формі анодів для подальшого електролітичного очищення. Інший приклад – чорна мідь, яка утворюється під час плавлення вторинної мідної сировини з домішками інших кольорових металів. Як правило, чорна мідь підлягає додатковій обробці методом конвертування для отримання чорнової міді.

В Україні відсутнє виробництво первинної міді, тому промисловість ґрунтується на двох ключових напрямах: імпорт катодної міді, напівфабрикатів та виробів, а також переробка ломів і відходів міді та мідних сплавів[30].

1.5 Технологія виробництва міді

Звичайна концентрація міді в рудах становить 0,5–2,0 %. Основні запаси цього металу у надрах складаються із сульфідних вкраплених руд. Сульфідні руди збагачують методом флотації, отримуючи концентрати з вмістом міді у

межах 11–35 % при коефіцієнті вилучення металу 80–95 %. Для флотації колчеданних руд, зокрема мідистих піритів, необхідне надтонке подрібнення, іноді до –0,044 мм, що зумовлено складним взаємним проростанням сульфідів міді та заліза. Мідні концентрати являють собою порошки із частинками менш ніж 100 мкм. Їхня вологість зазвичай становить 8–12 %, але для дальніх перевезень концентрати сушать до природної гігроскопічності (4–6 %). Склад мідних концентратів за масою: 11–25 % Cu; 4–7 % Zn; 30–43 % S; 25–35 % Fe; 3–5 % SiO_2 [31].

Якщо збагачення руди економічно недоцільне, концентрати або руди переплавляють на штейн, відводячи супутнє залізо у шлак. З одержаного штейну виробляється чорнова мідь, яку згодом піддають рафінуванню. Таким чином сьогодні отримують понад 85 % міді у світі.

Окисленні мідні руди переробляють за допомогою гідрометалургійних методів. Мідь вилучають розчинами різноманітних реагентів, а потім відновлюють через електроліз або цементацію. У деяких випадках з розчинів осаджують хімічні сполуки, які сушать і відновлюють вогневими способами. Основним недоліком гідрометалургії є її менша інтенсивність і неможливість одночасного вилучення золота та срібла [32].

Під час виплавлення мідної руди на штейн дрібнодисперсні частинки концентрату спалахують і окислюються у потоці окислювача. Виділеної кількості тепла, що утворюється при реакції компонентів шихти з киснем дуття, найчастіше вистачає для плавлення частинок.

$$MeS + O_2 = MeO + SO_2 \uparrow \qquad (1.3)$$

У результаті взаємодії оксидів і сульфідів міді та заліза мідь перерозподіляється між продуктами плавки і концентрується в штейн:

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO \qquad (1.4)$$

а оксид заліза взаємодіє з кварцовим флюсом і переходить в шлак:

$$2FeO + SiO_2 = Fe_2SO_4 \quad (1.5)$$

Відхідні гази очищають від пилу, після чого з концентрацією $_{SO2}$ приблизно 10 % вони направляються на виробництво сірчаної кислоти. Штейн із плавильної печі випускають у міру накопичення і транспортують до конверторного відділення цеху, шлак же випускається періодично. Він стікає по жолобу в ківш і далі подається на відвал або на грануляцію. У процесі грануляції шлак руйнують струменем води, перетворюючи його в дрібні затверділі краплі — гранули. У разі відсутності цінних супутніх компонентів міді гранульований шлак використовують у будівництві або для закладки гірничих виробок. У деяких випадках шлак відливають у блоки, які застосовуються для дорожнього та міського будівництва. Орієнтовний склад концентратів плавки на штейн включає: Cu 0,45–0,55 %, SiO_2 32–45 %, FeO 36–45 %, CaO 4–10 % [33].

Штейн і шлак є напівпродуктами пірометалургії міді, властивості яких суттєво впливають на техніко-економічні показники виробництва міді. Штейни являють собою сплави сульфідів, переважно Cu_2S і FeS. Сумарний вміст міді, заліза й сірки у штейнах зазвичай не перевищує 90 %, тоді як решта — це сульфіди цинку, свинцю, нікелю, а також оксиди заліза, кремнію, алюмінію та кальцію, які частково потрапляють в штейн зі шлаку у розчиненому вигляді. Максимальний вміст міді в штейні може становити 79,9 % (чистий сульфід Cu_2S), тоді як середній діапазон — 20–40 % Cu. Температура плавлення заводських штейнів знаходиться в межах 900–1300 °C, а їхня густина становить 4600–5200 кг/м³ [34].

Шлаки мідної плавки по суті є аморфними сплавами залізо-кальцієвих силікатів, які не мають чіткої температури плавлення.

Основними складовими шлаку виступають FeO, SiO_2, CaO, які зазвичай формують 70–80 % від його маси. Підвищення температури призводить до

поступового розм'якшення цих компонентів, що робить шлак менш в'язким. Якщо шлак перегрівається надмірно, це зумовлює збільшення витрат палива і скорочує термін служби вогнетривкої обкладки печі. У випадку ж недостатнього нагрівання шлаки стають занадто густими і важко відокремлюються від штейнів.

Хоча шлак є побічним або відвальним продуктом, його вихід і склад мають значний вплив на економічну ефективність металургійних процесів. Такі характеристики шлаку, як в'язкість, густина та поверхневі властивості, визначають втрати міді, температуру плавлення та відповідні затрати на паливо, флюси і вогнетривкі матеріали. Щоб зменшити концентрацію міді в шлаках, у шихту додають флюси, зазвичай кварц SiO_2 і вапняк $CaCO_3$. Останній під час дисоціації утворює оксид кальцію, який є одним із компонентів шлаку [35].

Процес виплавлення міді зі штейнів, незалежно від методу отримання штейна, має однаковий характер подальшої обробки. Рідкий штейн продувають повітрям у конверторі — горизонтальній циліндричній печі. Потоки повітря, що вводяться через фурми у рідкий штейн, забезпечують його інтенсивне перемішування. На поверхні утворених бульбашок повітря проходять реакції окиснення FeS і Cu_2S. При цьому утворений оксид міді (I) одразу вступає в реакцію сульфідування.

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO \qquad (1.6)$$

а FeO зв’язується в Fe_2SiO_4 кварцом.

Зрештою, у першому етапі з мідного штейну видаляється лише сірчисте залізо, тоді як мідь у формі сульфіду накопичується в штейні. Процес окислення FeS за наявності кварцу можна представити загальною реакцією:

$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 = Fe_2SiO_4 + 2SO_2 \qquad (1.7)$$

служить основним джерелом тепла та накопичення його в конвертері.

Температура штейна становить приблизно 1200 °C; під час продувки вона швидко зростає через інтенсивне окислення сульфідів, однак не повинна перевищувати 1350 °C, щоб запобігти передчасному зношенню футеровки. Склад конверторних шлаків, %: 17–30 SiO_2, 50–55 Fe, 2–3 Cu. Для вилучення міді зі шлаку його повертають на попередній етап виплавки штейна або після грануляції піддають збагаченню за допомогою флотаційного методу [36].

Під час подальшого продування штейна відбувається окислення сульфіду міді. Утворений оксид міді (I) вступає в реакцію із залишковим сульфідом, а хімічні процеси другого періоду можна описати наступними реакціями.

$$Cu_2S + O_2 = Cu_2O + SO_2 \quad (1.8)$$

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2 \quad (1.9)$$

Конверторні гази також придатні для виробництва сірчаної кислоти. У складі чорнової міді вміст домішок може досягати 4 %, серед яких основними є залізо, сірка, нікель, вісмут, миш'як, сурма, золото, срібло, селен, телур і кисень. Багато з цих елементів погіршують механічні властивості міді, зокрема її пластичність, і всі, за винятком срібла, знижують електропровідність. При цьому чорнова мідь містить високу концентрацію благородних металів у грамах на тонну: близько 400 г золота і 1000 г срібла. Благородні метали, а також селен і телур становлять значну цінність, тому їх вилучають під час процесу рафінування.

Існує два основних методи рафінування міді: вогневий і електролітичний. У результаті вогневого рафінування можливо отримати мідь із чистотою 99,5...99,7 %, однак цей спосіб не дозволяє виділити благородні метали. Натомість електролітичне рафінування, яке є більш складним і дорогим, забезпечує отримання міді вищої якості та дозволяє ефективно вилучати цінні елементи у вигляді окремих продуктів. Якість рафінованої міді покращується, а витрати на її очищення знижуються, якщо перед електролізом застосовувати попередню очистку за допомогою вогневого способу. У

сучасній промисловій практиці процес електролітичного рафінування зазвичай доповнюється попередньою вогневою обробкою, що дозволяє видалити основну частину домішок [37].

1.5.1 Вогневе рафінування міді

Домішки окислюються киснем повітря, що нагнітається у ванну. Спочатку відбувається переважне окислення міді, після чого розпочинається процес окислення домішок (Me – двовалентний метал) за участю розчиненого у мідному розплаві оксиду міді (I). Процес рафінування описується певними реакціями [38].

Оксиди домішок виявляють нерозчинність у міді, тож вони видаляються з поверхні розплаву у вигляді шлаку. За сталої температури і насичення міді її оксидом залишкова концентрація видаляної домішки залежить від її спорідненості до кисню – чим вона вища, тим менше залишається домішки.

$$4\mathrm{Cu} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{Cu_2O} \quad (1.10)$$

$$\mathrm{Cu_2O} + Me = MeO + \mathrm{Cu} \quad (1.11)$$

$$\mathrm{Me} + 0{,}5\mathrm{O_2} = MeO \quad (1.12)$$

Рафінувальні шлаки, насичені міддю, проходять процес повторної переробки шляхом повернення на конвертування. Аноди з рафінованої міді піддаються електролітичному очищенню.

1.5.2 Електролітичне рафінування міді

Сукупна концентрація домішок у анодній міді становить до 0,5 %. Під час електролізу анодна мідь розчиняється відповідно до такої схеми:

$$\mathrm{Cu^{\circ} - 2}e = \mathrm{Cu^{2+}}$$

а на катодах іони Cu^{2+} з електроліту відновлюються:

$$\mathrm{Cu^{2+} + 2}e = \mathrm{Cu^{\circ}}$$

Аноди розчиняються протягом 22–24 днів, а їх залишки (скрап, близько 15% за масою) використовуються як вторинний матеріал. Домішки з потенціалами, менш негативними, ніж у міді (Fe, Zn, Ni тощо), переходять у електроліт, тоді як домішки з потенціалами більш позитивними, ніж у міді (Au, Ag тощо), а також хімічні сполуки (Cu_2Te, Cu_2S, Cu2Se) осідають на дно ванни у вигляді шламу. З цього шламу згодом добувають благородні метали, селен і телур.

Домішки, що переходять в електроліт, не осідають разом із міддю, вони накопичуються і можуть спричинити забруднення катодного осаду. Для уникнення такого забруднення електроліт очищають (регенерують) і повертають у ванни. Частина очищеного електроліту використовується для виготовлення мідного купоросу [39].

1.6 Висновки

В розділі проаналізовано фізико-хімічні властивості міді та її сплавів. Щільність міді становить 8,96 г/см³, температура плавлення – 1083 ºС, а температура кипіння – 2543 ºС. Завдяки високій теплопровідності, електричній провідності, ковкості, гарним ливарним властивостям, значному опору на розрив і хімічній стійкості, мідь широко застосовується в промисловості. Приблизно 40 % усієї видобутої чистої електролітичної міді використовується для виготовлення електричних проводів і кабелів. Крім того, з міді виготовляють різноманітну промислову апаратуру, таку як котли та перегінні куби. У машинобудуванні, електротехніці й інших галузях промисловості активно застосовують сплави міді з іншими металами, які характеризуються високою стійкістю до атмосферної корозії.

Описано світовий ринок виробництва та споживання міді. Основними лідерами з її видобутку є Китай, Чилі та Японія.

Розглянуто ситуацію у сфері виробництва міді в Україні. Перспективним напрямком вважається розробка Рафалівського родовища,

розташованого на території Волинської та Рівненської областей. Геологічні дослідження підтвердили наявність родовищ міді з хорошими перспективами, однак їх промислове освоєння поки що залишається віддаленою перспективою. На теперішній час єдиним джерелом сировини для міделиварної промисловості України є вторинна сировина. До неї належать відходи металообробної діяльності, браковані або зношені металеві деталі та вироби, а також побутовий металобрухт. В Україні функціонує багато підприємств із переробки міді, які входять до числа провідних компаній країни. Серед них можна виокремити «Запорізький завод кольорових сплавів», «Артемівський завод обробки кольорових металів», «Панком-Юн» (м. Одеса) тощо.

Наведено основні марки міді та відповідні міжнародні й українські стандарти. Промисловість України виробляє шістнадцять марок міді згідно зі стандартом ДСТУ 859-2001, кожна з яких має відмінний хімічний склад.

Розглянуто технологію виробництва міді, яка охоплює всі етапи – від видобутку руди до рафінування й виготовлення готової продукції. На сьогодні використовуються два основні методи рафінування – вогневе та електролітичне. Кожен із цих методів має свої переваги й недоліки.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали, що використовувались при вогневому рафінуванні міді

Сировиною для виготовлення міді методом вогневого рафінування слугують брикети та пакети з лому й відходів міді, які попередньо готуються до плавки в цеху первинної переробки лому відповідно до чинної нормативно-технічної документації Запорізького заводу кольорових металів, затвердженої у встановленому порядку.

При виробництві міді методом вогневого рафінування за необхідності склад шихти коригують додаванням, окрім основної сировини, злитків і чушок власного виробництва, які не відповідають вимогам за зовнішнім виглядом або хімічним складом.

Як основне паливо в процесі вогневого рафінування міді використовують природний газ. Резервним паливом виступає дизельне пальне.

Флюс виконує функцію захисту розплавленого металу від окислення та втрат маси. Як покривний флюс застосовують деревне вугілля відповідно до стандарту ДСТУ 7657-84. При допущенні дозволяється використання флюсів з іншими складами, але з аналогічними властивостями.

У контексті допоміжних матеріалів всі вони повинні супроводжуватися відповідною документацією від постачальників, такою як сертифікат якості чи паспорт, які підтверджуватимуть відповідність вимогам ДСТУ, ТУ або внутрішньозаводським стандартам та інструкціям.

Розкислення розплаву здійснюється із застосуванням колод сирої деревини, подрібненого кремнію, кристалічного феросиліцію або його відсіву. Для захисту технологічного обладнання, елементів порогу робочого вікна та жолобів використовують вогнетривку глину і спеціалізовані захисні фарби.

Процес ошлакування і видалення домішок з розплаву виконується із застосуванням кварцового піску, відсіву кварциту, динасового мертелю та кальцинованої соди. Для гарячого ремонту пошкодженого футерування використовують магнезитовий порошок і рідке скло.

Футерування жолобів здійснюється за допомогою шамотної цегли відповідно до ДСТУ 8691-73, набивних вогнетривких мас і вогнетривкої глини. Якщо виникає потреба у додатковому розкисленні мідного розплаву після відновного етапу процесу, застосовують фосфід міді у формі порошку [20].

2.2 Характеристика обладнання для рафінування міді

У процесі виробництва міді методом вогневого рафінування застосовувалося таке технологічне обладнання:

- полум’яна відбивна піч, що обертається, із номінальною місткістю 8,0 тонн;

- спеціалізований завантажувальний візок;

- рейковий розливний пристрій із тросовим приводом і сімома візками;

- дизельний автонавантажувач із вантажопідйомністю 3 тонни та комплектом змінних насадок;

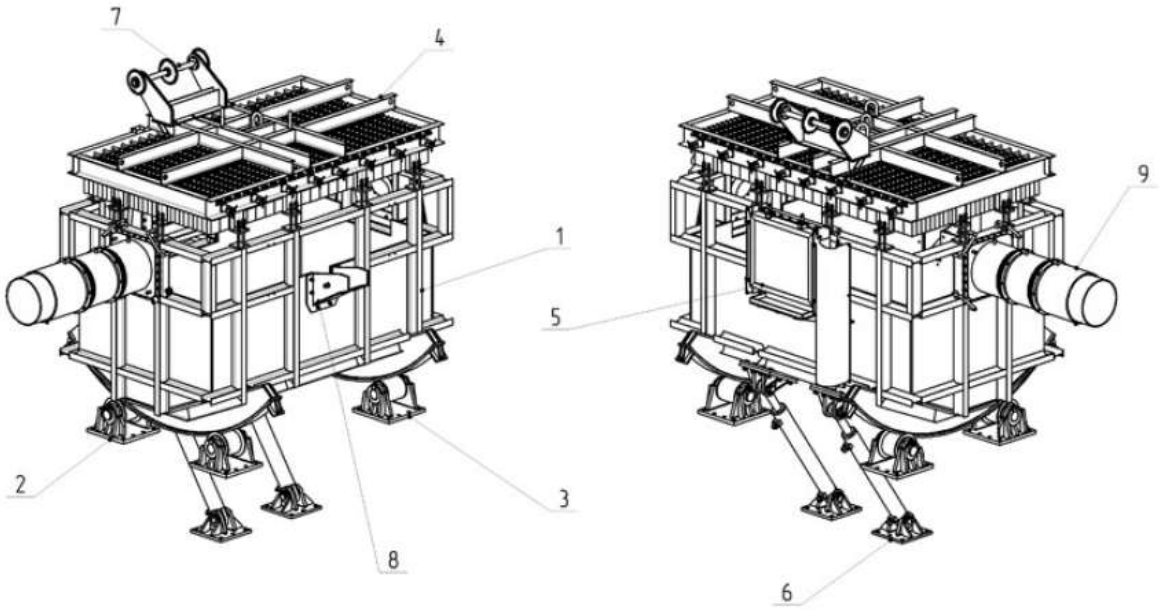
- електричний кран із підлоговим управлінням, вантажопідйомністю 2,0 тонни;

- електричний кран із підлоговим управлінням, вантажопідйомністю 3,2 тонни;

- металургійний ківш місткістю 1 тонна; - пристрій для визначення хімічного складу – SPECTROLAB L/M.

Для проведення рафінування та виконання досліджень застосовували полум’яну відбивну піч, яку також називають анодною. Це зумовлено тим, що після завершення процесу рафінування рідка мідь розливається у формувальні

матриці у вигляді злитків-анодів, що мають форму пластин [3]. Схематичне зображення такої печі наведено на рисунку 2.1.



1 – корпус печі, 2 – опорний ролик, 3 – фундаментна рама,4 – кришка печі; 5 – затвор в зборці, 6 – опора, 7 – лебідка в зборі, 8 – черінь, 9 – газохід

Рисунок 2.1 – Схема полум’яної відбивної печі

Основними складовими відбивної печі є: фундамент, черінь, стіни й склепіння. Разом вони утворюють робочий об’єм печі. Крім цього, конструкція містить пристрої для подачі шихти, випуску продуктів плавки, спалювання палива та систему відведення димових і технологічних газів, що складається з димового борова та труби. Робочий об’єм є найважливішою частиною печі, оскільки саме тут відбувається технологічний процес та підтримуються високі температури (від 1500 до 1650 °С). Черінь виконується у вигляді зворотного склепіння з товщиною у межах 1,0–1,5 метра. Товщина стін становить 1,0–1,5 метра на рівні ванни та 0,5–0,6 метра над нею. Для теплоізоляції стін зазвичай використовують легковагий шамот [15].

Склепіння печі є ключовим елементом її конструкції, оскільки від його надійності залежить термін експлуатації печі. Склепіння має товщину від 380 до 460 мм та викладається зі спеціальної магнезітохромітової й періклазошпінелідної цегли. Воно спирається на сталеві п’яткові балки в зоні

бічних стін. Щоб компенсувати зусилля, спричинені тиском ванни розплаву та склепіння, стіни зміцнені каркасом із вертикальних сталевих стійок, які встановлено з інтервалом 1,5–2 метри. Ці стійки скріплені поздовжніми та поперечними тягами. На кінцях тяг встановлені пружини й гайки, що дозволяють враховувати термічне розширення кладки.

Корпус печі вогневого рафінування у зоні розплаву виготовлений із зварних листів сталі завтовшки 25 мм. Усі сторони корпусу, включно з нижньою частиною, посилені двотавровим профілем для забезпечення високої жорсткості та міцності. У нижній частині корпусу розташовано дві опорні конструкції з листової сталі завтовшки 25 мм із обробленими кромками. Це забезпечує належну жорсткість під час обертання корпусу на опорних роликах. Паралельно ці опори виконують функцію бандажів у найбільш навантаженій частині корпусу.

До складу корпусу також входять черінь, затвор, газовідвід і плита для встановлення пальника. Корпус печі змонтовано на опорних роликах діаметром 280 мм. Ролики з боку пальника обладнані ребордами. Вони встановлені на жорсткій фундаментній рамі зі звареної сталі з можливістю регулювання положення.

Верхня частина корпусу закривається кришкою, яка складається із зварної конструкції зі стандартного профілю. У нижній частині кришки знаходяться стрижні з теплотривкої сталі марки 12Х18НЮТ, на яких підвішені елементи склепіння. У верхній частині кришки змонтовано механізм для підйому й опускання затвора при завантаженні печі або видаленні шлаків.

Оскільки піч вогневого рафінування є обертовою, її конструкція включає привід повороту, який складається з двох гідроциліндрів, опор із кульовими підшипниками ковзання, фундаментних рам зі звареної сталі, станції мастила з гідроапаратурою та кінцевих вимикачів (основного й аварійного) для фіксації положення печі під час зливання металу.

Вихід газів із печі відбувається через водоохолоджуваний футерований газохід, який спрямовує їх у систему відведення та очищення.

До основних характеристик обладнання полум'яної відбивної печі належать: внутрішні розміри завантажувального вікна 900×750 мм (ширина×висота), номінальна місткість у 8 тонн міді, розрахункова швидкість плавлення 2500 кг/год, використання як палива природного газу або дизельного пального. Загальна вага печі становить 50000 кг, а її габарити – 3500×3200×4800 мм.

Для аналізу вмісту домішок у рафінованій міді використовувався спектрометр SPECTROLAB L/M. Це оптичний емісійний прилад для визначення хімічного складу металів та сплавів, розроблений спеціально для забезпечення контролю якості металів у металургійній галузі.



Рисунок 2.2 – Загальний вид установки SPECTROLAB L/M

У нижній частині пристрою розташовані повітряні оптичні системи, сконструйовані за схемою Пашена-Рунге. Завдяки інноваційній технології SPECTRO, такі оптики не потребують температурної стабілізації в межах від –10 до +30 °C. Усі елементи конструкції оптиків закріплені таким чином, що вони здатні витримувати перевантаження до 20 г. Голографічні дифракційні грати мають щільність від 1800 до 3600 штрихів на міліметр залежно від налаштувань оптики для відповідного діапазону довжин хвиль. Середній

рівень дисперсії становить від 0,37 до 0,78 нм/мм у першому порядку віддзеркалення.

Повітряні оптичні системи покривають діапазон довжин хвиль від 210 до 800 нм. Ультрафіолетові (UV) оптики розташовані в камері, заповненій азотом, яка встановлена за іскровим стендом. У цій камері аналізуються спектральні лінії з довжиною хвилі в межах від 140 до 230 нм. У спектрометрі може бути реалізовано до 64 аналітичних каналів. У повітряному середовищі довжини хвиль близько 190 нм слабо поглинаються (наприклад, 193,1 нм). Проте коротші довжини хвиль, такі як P (178,3 нм), S (180,7 нм), B (182,6 нм) тощо, мають проходити через інертний газ або у вакуумі, щоб мінімізувати поглинання. Для вимірювання таких елементів, як C, P, S або B, аналітичні лінії яких мають довжину хвилі менше 200 нм, необхідно використовувати середовище без повітря.

Пристрій оснащений чотирма оптичними системами: трьома повітряними оптиками та однією UV-оптикою (див. табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Характеристика оптичних систем

Решітка (штрихування, мм)	Довжина хвиль, нм	Дисперсія (нм/мм 1порядок/2 порядок)
Повітряні оптики		
1800	200…800	0,78 / -
2400	200…590	0,55 / -
3600	200…410	0,37 / 0,185
UV оптика		
2400	165…230	0,55 / -
3600	165…210	0,37 / 0,185

2.3 Параметри технологічного процесу вогневого рафінування міді при виконанні досліджень

Мідь, що пройшла вогневе очищення, є кінцевим продуктом заводу "ЗЗКМ". Вона випускається у формі мідних анодів для отримання катодної

міді, а також може бути представлена у вигляді злитків, катанки чи для інших спеціалізованих потреб. Виробництво міді здійснюється відповідно до ДСТУ 859-73, діючих технічних умов, міжнародних стандартів або замовлень покупця, зазначених у контрактах. Продукція відповідає усім вимогам нормативно-технічної документації.

Дослідження очищення міді від домішок проводилося із застосуванням стандартного технологічного процесу виробництва, що охоплює ключові етапи, такі як:

- нагрівання печі;
- завантаження шихти до печі;
- процес розплавлення;
- відбір зразка для аналізу хімічного складу;
- окислення домішок шляхом подачі повітря;
- видалення шлаку;
- «дражнення» (розкислення) металу;
- розливання металу у виливниці;
- очищення поверхні заготовок від шлакових залишків і проведення гарячого ремонту основних елементів печі.

Окрему увагу слід приділити ключовим етапам процесу вогневого очищення міді. Перед завантаженням шихти на черінь печі вкладали решітки обвуглених «дражилок». Потім задля збереження цілісності дна печі спершу завантажували анодний лом і дрібний металевий матеріал. Лише після цього починали додавати до печі більші частини шихти, включаючи мідні чушки. Обсяг одноразового завантаження шихти залежав від розміру завантажувального обладнання та місткості печі.

На етапі завантаження піч працювала у режимі середньої тепловіддачі, із створенням окислювальної атмосфери (режим пальника — «малий вогонь» при максимальному коефіцієнті надлишку повітря, α). Температурний режим підтримувався у межах 1100–1200 °С.

Далі розпочинався етап підплавлення шихти — часткового розплавлення твердої міді для звільнення робочого простору у печі. На цій стадії переходили на посилений тепловий режим роботи (режим пальника — «великий вогонь»), що забезпечувало необхідні умови для продуктивного процесу плавлення.

Температура у печі під час процесу плавлення досягає діапазону 1450-1500 °С, при цьому атмосферу підтримують окислювальною, а паливо спалюють із певним надлишком повітря. Коли шихта оплавлюється і осідає до рівня порогу вікна, піч довантажують за тим самим принципом, що й при попередньому завантаженні. Після завершення довантаження виконують очищення порогу вікна від шлаку, заслінку закривають і, якщо необхідно, герметизують її вогнетривкою масою. Ця маса складається із суміші 20 % вогнетривкої глини й 80 % шамотного порошку або з чистої глини.

Процес плавлення твердої шихти є найдовшою стадією. Його здійснюють за максимально можливого теплового навантаження, дотримуючись оптимального співвідношення палива до повітря з коефіцієнтом надлишку повітря (α) 1,05. Окислювальна атмосфера у робочому просторі печі характеризується наявністю 4-5 % кисню у відхідних газах, а температура стабільно утримується в межах 1450-1500 °С. Така атмосфера сприяє окисленню шихти, особливо на етапі її повного розплавлення, коли зона контакту завантаженої міді з пічними газами максимальна. Для забезпечення достатньої тяги шибер відкривають повністю.

Завершення етапу плавлення шихти визначають приблизно через 30-40 хвилин після зникнення залишків твердої міді ("островів") із поверхні рідкої ванни. Найточніше кінець цього етапу можна встановити за температурою металу у ванні, яка має бути в межах 1130-1150 °С. Одним із додаткових ознак завершення плавлення є кипіння ванни, що свідчить про взаємодію розплавленого металу на черені з огарками. Вкрай важливо точно фіксувати завершення стадії плавлення, оскільки нерозплавлена шихта може порушити

подальший процес, а перегрів металу призводить до зайвої тривалості цього етапу.

До кінця плавлення ємність покривається шаром шлаку. Він утворюється як за рахунок спливання шлакових домішок із шихти, так і внаслідок окислення домішок киснем. Обсяг шлаку, який видаляють після плавлення, залежить від ступеня чистоти використаного брухту. Шлак із поверхні ванни також видаляють після окислювального етапу і, якщо потрібно, під час відновлення. Видалення здійснюють вручну через спеціальний отвір за допомогою сталевого черпака у шлакову скриньку, розташовану під порогом вікна. У деяких випадках використовуються дерев'яні черпаки зі сталевими руків'ями. Переміщення шлаку з окремих зон ємності до вікна виконується подавалками — дерев'яними жердинами довжиною 4,5-5 м і товщиною 50-70 мм.

Шлак, вилучений із печі, мав досить рідку консистенцію. Для його розрідження до печі додавали залізну окалину, піритовий огарок, залізну руду або кварцовий пісок. Залізну окалину чи руду, в кількості 15–25 кг на кожну тонну міді, завантажували лише після того, як розплав у ємності досяг достатнього рівня окислення, що відповідало середній стадії цього процесу. Кварцовий пісок (35–70 кг на тонну міді) вводили на дно печі перед основним завантаженням. У деяких випадках перед видаленням шлаку проводили коротке, тривалістю 2–3 хвилини, перемішування металу в умовах окислювальної атмосфери. Цей етап здійснювався дуже обережно і мав кілька важливих функцій: забезпечення рівномірного складу мідної маси, покращення контакту між міддю та шлаком на межі розділу фаз, сприяння повному вилученню шлаку, а також часткове відновлення закису міді, що міститься в шлаку, з одночасним зменшенням її концентрації в ньому. Для додаткового зниження рівня міді в шлакових відходах до складу флюсу включали кріоліт (10 %), кальциновану соду (20 %) і скляну брилину (70 %).

Заростання ємності печі настилами відбувалося через недостатньо ретельне видалення шлаку, який поступово накопичувався на подині,

прилипаючи до її поверхні. У разі значного утворення настилу для збільшення об’єму ємності використовували протравлювання кальцинованою содою або плавиковим шпатом тривалістю 18–24 години, яке виконували при підвищеному тепловому навантаженні. Робоча температура печі становила 1450–1500 °С.

Окислення міді здійснювали з метою усунення домішок. Шлак, що утворювався у процесі продування, поступово видаляли. Це було необхідним заходом через дві основні причини. Перша полягала в тому, що після завершення процесу продувки під час перемішування металу частина домішок, які вже були окислені та увійшли до складу шлакової маси, могла зазнати зворотного відновлення і розчинитися у щойно очищеній міді. Друга причина — наявність на поверхні ємності шару шлаку насиченого домішками уповільнювала процес їх подальшого вартості та ошлакування. Це особливо актуально наприкінці стадії продувки, що знижувало швидкість і ефективність їх видалення з розплаву міді.

Тривалість стадії окислення визначалася швидкістю видалення сірки та домішок, таких як нікель, свинець, миш'як, сурма тощо. Процес здійснювався за допомогою пресованого повітря тиском 1–3 атм (300–350 м³ на кожну тонну міді), яке подавали в піч через сталеві трубки діаметром 19–25 мм і довжиною 4–5 метрів. Трубки занурювали до самого дна ємності, їхні кінці згинали під кутом 50–70 градусів. Щоб уникнути швидкого згоряння, зовнішню поверхню трубок покривали вогнетривкою масою зі співвідношенням вогнетривкої глини та азбестового порошку 1:2 за об’ємом. Іноді замість цього використовували шар вогнетривкої обмазки товщиною 15–20 мм, який складався з 35% хромомагнезитового порошку, 21% меленого шамоту, 14% кварцового піску та 30% води. Цей шар фіксували м’яким залізним дротом діаметром 1–2 мм, після чого наносили другий шар зі суміші меленого азбесту з водою і зверху покривали рідким склом. Після завершення процедури трубки залишали для висихання. Допускається використання й альтернативних типів покриттів.

Продування тривало до повного насичення ємності закисом міді, що визначали за зовнішнім виглядом і зламом проб. Проби відбирали

спеціальною ложкою об’ємом 200–300 мл. Першу пробу брали на початку процесу окислення, а наступні – через кожні 10–20 хвилин. Розплавлену мідь із ложки наливали у прямокутну виливницю об’ємом 150–250 мл.

Зовнішній вигляд проби змінювався залежно від кількості сірки та кисню. У процесі очищення вміст сірки зменшувався, проба поступово переставала кипіти та розтікатися при охолодженні. На початку з’являлися характерні піднесення у вигляді «черв'яків», які пізніше перетворювалися на здуття. Зрештою, остання проба отримувала поверхню з кількома крупними зморшками і заглибленням посередині.

Злам кінцевої проби демонстрував щільну та крихку структуру з блакитним відтінком без металевих блискіток. У дрібнозернистій евтектичній матриці чітко розрізнялися кубічні кристали закису міді.

Під час окислення температура розплавленого металу повинна утримуватися на рівні не нижче 1180–1200 °С, при цьому всередині печі створювалася окислювальна атмосфера. Спалювання палива під час продування посилювали, знижуючи лише в ході видалення шлаку.

У результаті процесу в ємності печі накопичувалося від 200 до 700 кг закису міді (при вмісті кисню 0,5–1,5 %). Для його відновлення потрібна значна кількість відновника.

Перед початком плавлення у печі необхідно створити позитивний тиск у межах 2–3 мм водяного стовпа, щоб уникнути підсмоктування повітря всередину. Поверхню міді засипають вугіллям у кількості 5–10 кг на тонну металу або малосірчистим кам'яновугільним коксом. Щоб забезпечити відновну атмосферу (місткість CO становить 6–8 %), зменшують тягу, прикриваючи шибер. Подача палива в піч при цьому триває у режимі "малого вогню" з коефіцієнтом надлишку повітря α = 0,7–0,8. Температуру в печі знижують до 1200–1300 °С, щоб до кінця ворожіння температура міді становила 1120–1160 °С.

Плавлення проводять шляхом занурення у розплавлений метал спеціальних дерев'яних колод, що називаються "ворожилками". Це

свіжообрублені колоди малих діаметрів (150–200 мм у верхньому зрізі) і довжиною 6,5–12 м. Найкраще для цього підходять породи дерев, такі як береза, сосна, дуб або бук. У випадку використання сухих колод їх попередньо замочують у воді на 5–10 днів та систематично зволожують у процесі використання. Витрати ворожилок складають близько 0,06–0,09 м³ на одну тонну міді. Процес занурення починається з комлевого кінця колоди, яку притискають до дна за допомогою натискання протилежного кінця догори. У цей момент розплав починає сильно бурлити, що забезпечує хороше перемішування металу та спливання механічних домішок. У міру згорання колоди її кінець поступово підтягували. Зазвичай довга колода згорає у два етапи, а на повне згорання однієї ворожилки потрібно 30–40 хвилин. Плавлення завершується не при повному відновленні закису міді — у металі залишаються сліди закису у кількості 0,08–0,4 % (відповідно до 0,09–0,044 % кисню). Це запобігає розчиненню водню й оксиду вуглецю в міді, що могло б спричинити пористість злитків. Якщо ж через недогляд мідь була надмірно піддана відновленню (передплавлена), виконують короткочасну продувку повітрям із наступним повторним плавленням.

Кінець процесу визначають за виглядом зламу проби, який змінює колір і структуру в ході плавлення. У фінальній стадії злам набуває дрібнозернистої структури із шовковистим блиском. Його забарвлення поступово змінюється від темно-червоного з фіолетовим відтінком до цегляного й нарешті рожево-червоного. "Доведена" мідь повинна згинатися на 180 градусів без появи тріщин, а після затвердіння мати поверхню із дрібними зморшками та без западин ("утяжки"). Як відновники також можна використовувати мазут, аміак, пиловугільне паливо чи конверсійний природний газ. Протягом процесу необхідно постійно контролювати температуру металу. Для цього застосовують термопари у вогнетривких чохлах або візуальний метод оцінки температури: пробірну ложку ополіскують у печі. Якщо після трьох-чотирьох разів ложка "об'їдається", це свідчить про нормальну температуру металу.

Після завершення процесу дражнення на поверхню розплавленої міді засипали деревне вугілля для стабілізації. Під час операції підтримували позитивний тиск у печі та нейтральну атмосферу. Температура металу до кінця розливу повинна залишатися в межах 1100–1115 °С.

У ході розливу виливниці постійно охолоджували і перед кожним використанням змащували. Як мастило застосовували тонко подрібнені матеріали, що змішували з водою, зокрема формувальний гіпс або алебастр.

Зовнішній вигляд проби змінюється залежно від вмісту сірки й кисню в міді. У процесі окислення рівень сірки поступово знижується, через що проба перестає кипіти і більше не випліскується при охолодженні. Наступні проби демонструють різні ознаки: спочатку формується "черв'як" у вигляді піднесення на поверхні, а потім виникає здуття. Поверхня останньої проби, яка визначає завершення періоду окислення, характеризується невеликими зморшками та центральним заглибленням.

На зламі проба повинна бути крихкою та щільною, мати синюватий відтінок без видимих "блискіток". У її дрібнокристалічній структурі чітко виділяються кубічної форми кристали закису міді.

Температура розплаву в період окислення повинна бути не нижче 1180–1200 °С, атмосфера в печі створюється окислювальною. Для інтенсифікації спалювання палива при продувці його витрати тимчасово зменшують лише під час видалення шлаку [3].

У ванні печі після окислення міді до кисневого вмісту 0,5–1,5 % накопичується від 200 до 700 кг закису, для відновлення якого необхідно використати значну кількість відновника. Перед початком дражнення створюють позитивний тиск 2–3 мм для запобігання проникненню повітря в піч, а поверхню міді вкривають вугіллям (5–10 кг на тонну металу) або кам'яновугільним коксиком із низьким вмістом сірки. Для підтримання відновної атмосфери (6–8 % CO) тягу зменшували, прикриваючи шибер. Подачу палива підтримували на рівні "малого вогню" з коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha = 0,7–0,8$. Температуру в печі поступово знижували до

1200–1300 °С, щоб до завершення процесу дражнення температура металу становила 1120–1160 °С.

Також дражнення виконують зануренням у розплав "дражнилок", які являють собою свіжозрубані колоди невеликого діаметру (150–200 мм у верхній частині) завдовжки 6,5–12 м. Для цього найкраще підходять породи деревини, такі як береза, сосна, дуб або бук. Якщо дражнилки сухі, їх попередньо замочують у воді на 5–10 діб і регулярно змочують у процесі використання. Витрата колод становить 0,06–0,09 м³ на тонну міді.

Процес занурення комлевого кінця дражнилки у ванну здійснювався шляхом підняття протилежного кінця, що сприяло її плавному заглибленню до дна розплавленої ванни. У цей момент відбувалося інтенсивне бурління металу, яке забезпечувало якісне перемішування рідкого металу та полегшувало спливання механічних домішок. Поступове згорання дражнилки вимагало періодичного підтягування її верхнього кінця. Зазвичай довгі дражнилки повністю згорали у два етапи, а тривалість цього процесу становила від 30 до 40 хвилин.

Дражнення не доводили до повного відновлення закису міді, залишаючи у металі невелику кількість (0,08–0,4 % або 0,09–0,044 % кисню). Щоб уникнути розчинення у металі водню чи оксиду вуглецю, яке могло б призвести до появи пористості у злитках, процес ретельно контролювався. Якщо мідь через необережність була "передражнена", то додатково проводили короткочасне продування повітрям, після чого повторювали процес дражнення.

Завершення дражнення визначали за зовнішнім виглядом проби. У процесі вона змінювала свій колір і структуру: наприкінці вона ставала дрібнозернистою з шовковистим блиском. Колір зламу змінювався з темно-червоного з фіолетовим відтінком на цегляно-червоний і зрештою на рожево-червоний. Правильно оброблена мідь мала гнутися на 180 градусів без тріщин, мати на поверхні дрібні зморшки після застигання та бути позбавленою "утяжок".

Як альтернативні відновники під час процесу використовували мазут, аміак, пилеве вугілля або конверсійний природний газ. Температура рідкого металу контролювалася за допомогою термопар у вогнетривкому чохлі, що давали точні виміри. Також застосовували візуальний метод: пробірну ложку занурювали у ванну кілька разів, і "об'їдання" ложки під час 3–4-кратного обполіскування свідчило про нормальну температуру металу [6].

Після завершення дражнення поверхню розплавленої міді засипали деревним вугіллям. У печі підтримували позитивний тиск і нейтральну атмосферу. Температура металу до кінця розливання залишалася на рівні не нижче 1100–1115 °C.

Під час розливання необхідно було постійно охолоджувати виливниці та змащувати їх перед кожним розливом. Як мастильний матеріал використовували тонко розмелений формувальний гіпс або алебастр, розведений водою.

2.4 Висновки

У тексті висвітлено основні методи очищення розплаву міді від домішок, серед яких зазначені технології точного вогневого очищення, плазмово-вакуумного знезараження та магнітодинамічного впливу на розплав. Кожен із цих способів має свій вплив на процес рафінування, тому їх доцільно використовувати в комплексі з сучасними науково-технічними розробками для досягнення оптимальних результатів.

Проведено огляд матеріалів, задіяних у процесі вогневого очищення міді. Як сировина використовувалися брикети й пачки мідного брухту та відходів. Для експериментів застосовувалася полуменева відбивна піч.

Описано основні технологічні режими, що використовувалися під час вогневого очищення металу. Для визначення рівня залишкових домішок у очищеній міді застосовували аналітичну установку SPECTROLAB L/M.

3 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА МІДІ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

3.1 Вплив домішок на властивості міді

Різні марки міді помітно відрізняються за вмістом домішок, які іноді оцінюються в сотих частках відсотка. Це свідчить про значний вплив навіть невеликої кількості домішок на ключові фізико-механічні властивості цього металу. В силу технологічних особливостей виробництва, мідь завжди містить певний набір домішок, серед яких основними є вісмут, сурма, свинець, сірка та кисень.

За характером взаємодії з міддю всі домішки умовно діляться на три групи.

Перша група включає домішки, які частково розчиняються у твердій міді, такі як алюміній, залізо, нікель, цинк і срібло. При незначній концентрації, характерній для технічної чистоти металу, ці елементи мало впливають на властивості міді. Однак вони певною мірою знижують її електропровідність та теплопровідність.

До другої групи належать елементи, які майже не розчиняються у міді і утворюють з нею легкоплавкі евтектики. Серед таких домішок – вісмут, свинець та сурма. Ці нерозчинні домішки різко погіршують фізико-механічні та технологічні властивості міді, причому їх негативний вплив проявляється навіть за найменшого вмісту.

Третя група охоплює переважно неметалічні елементи, що формують із міддю хімічні сполуки: кисень, сірку, фосфор, миш’як, селен та інші. Кисень практично не розчиняється у міді. Усе його присутнє кількість знаходиться у вигляді ізольованих твердих і крихких частинок оксиду міді (Cu_2O). Цей оксид утворює евтектику ($Cu + Cu_2O$), зернограничні виділення якої знижують пластичність і здатність металу до деформації. Крім того, частинки оксиду міді

схильні до агломерації, що може спричиняти руйнування матеріалу при обробці тиском як у гарячому, так і в холодному стані.

Завдання металургів спрямоване на максимальне зниження вмісту домішок у міді, зокрема тих, що вважаються шкідливими, оскільки повністю видалити їх із металу на практиці неможливо. Постійне посилення вимог до якості металу зумовлює запровадження нормативних обмежень щодо кількості домішок у міді, яка використовується в ключових галузях промисловості.

Розчинені у твердій міді домішки негативно впливають на її електропровідність. З цієї причини технічна мідь підпадає під суворі вимоги не лише за концентрацією окремих елементів, але й за їх сумарним вмістом у металі (згідно зі стандартом ДСТУ 859-2001). Особливо жорсткі норми стосуються марок міді, призначених для електронної техніки. Тут контролюється як загальний вміст домішок, так і сума певних груп хімічних елементів.

Високий рівень чистоти металу є критично важливим також для виробництва мікро- та низьколегованих мідних сплавів високої електропровідності, які належать до спеціальної категорії провідникових матеріалів. Їх виготовляють із використанням високочистих шихтових компонентів, причому застосовуються марки міді з мінімальним вмістом сторонніх домішок.

Для стандартних марок міді характерна наявність таких домішок, як вісмут, свинець, сурма, миш’як, сірка, кадмій, кисень, нікель, залізо, марганець, олово, селен, срібло, фосфор, цинк та інші елементи. Електричний опір міді у твердому стані значною мірою залежить від її чистоти, тобто від складу і концентрації наявних домішок. Як домішки, так і легувальні елементи суттєво знижують електропровідність металу. Інтенсивний розвиток електронної техніки поставив перед металургійною галуззю особливо високі вимоги щодо підвищення чистоти нелегованої міді.

Елементи першої групи у концентраціях, які відповідають технічній чистоті металу, утворюють тверді розчини на основі міді. Їхній вплив на механічні властивості металу є мінімальним. Водночас для провідникових матеріалів, таких як чиста нелегована мідь, подібні домішки залишаються небажаними, оскільки вони призводять до значного зниження електро- і теплопровідності металу. У зв’язку з цим у безкисневих марках міді М00б і М0б вміст таких елементів обмежений до тисячних часток відсотка.

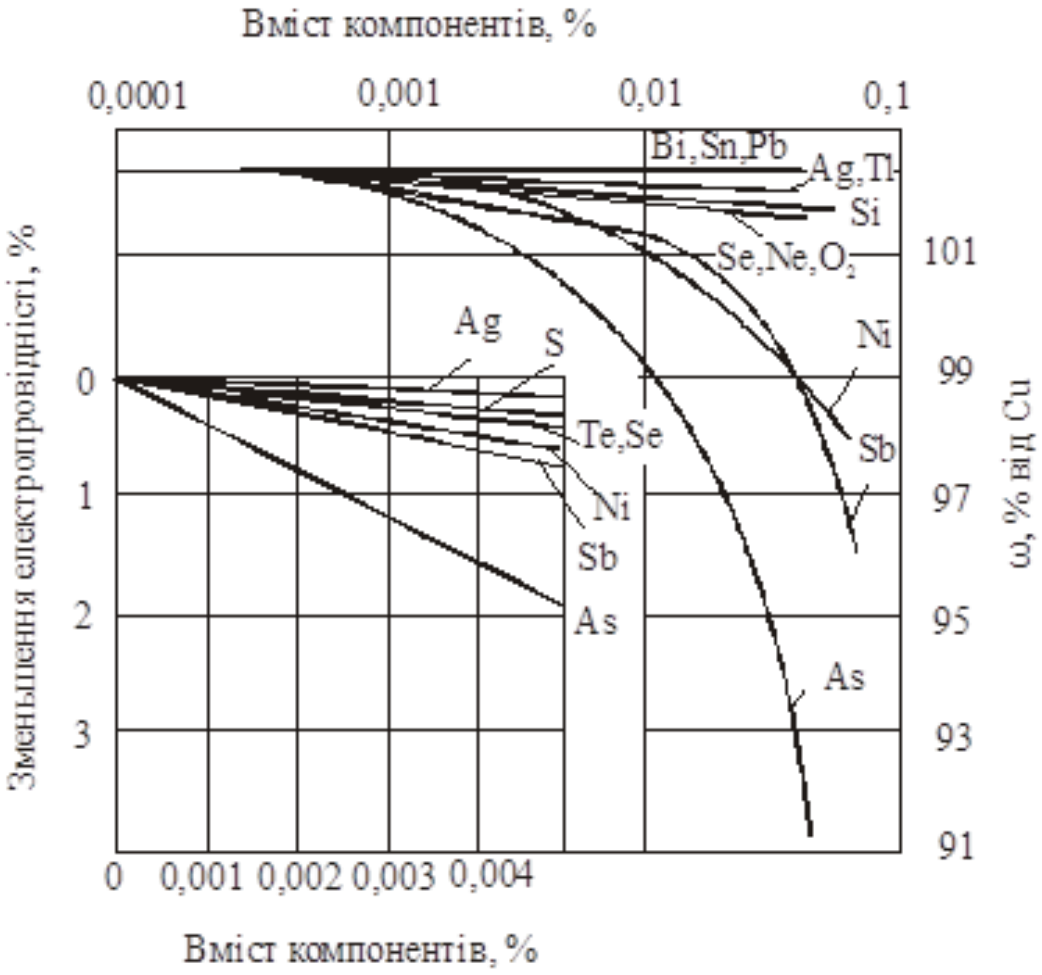


Рисунок 3.1 – Вплив домішок на електропровідність міді

Вплив вісмуту значно позначається на механічних і технологічних властивостях міді, завдаючи їм найбільшої шкоди. У системі Cu – Bi (рисунок 3.2) формується легкоплавка евтектика з температурою плавлення 270 °С, яка лише на один градус нижча за температуру плавлення самого вісмуту [3].

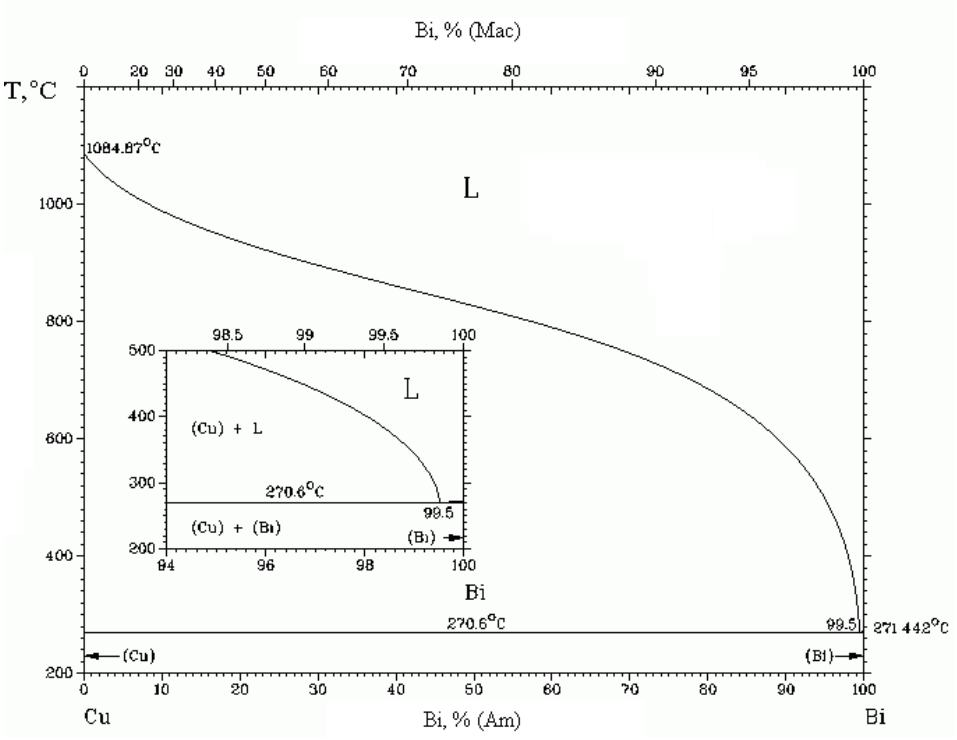


Рисунок 3.2 – Діаграма стану системи Cu – Bi [3]

Розчинність вісмуту в твердому стані міді надзвичайно низька і не перевищує 0,001 %, а склад евтектики практично відповідає чистому вісмуту. У результаті евтектичні прошарки, що складаються майже з чистого вісмуту, формуються на межах зерен навіть за мінімальних концентрацій цього елементу, що призводить до окрихчування міді. Вміст вісмуту в міді, навіть у марці М3, обмежено до 0,003 %.

Інша домішка — сурма, яка є аналогом вісмуту, проте через значно більшу розчинність у міді її вплив на властивості матеріалу менш критичний. Гранична розчинність сурми у міді досягає 9,5 % при температурі 645 °С, але зі зниженням температури розчинність суттєво зменшується. Через утворення на межах зерен надлишкової фази Cu_2Sb під час плющення й волочіння сурма може провокувати крихкість матеріалу. Тому її концентрацію обмежують до 0,06 %, хоча навіть така кількість здатна знижувати електропровідність міді на 9–11 %. У випадках виготовлення провідників із застосуванням холодної деформації з великими обтисненнями сурму необхідно допускати до ще нижчих рівнів у міді для кабельно-провідникової продукції.

Свинець, подібно до вісмуту, практично не розчиняється в твердій міді та утворює легкоплавку евтектику при температурі 326 °С. Згідно з даними М. Хансена і К. Андерко, евтектика в системі Cu – Pb з багатим вмістом свинцю (до 99,96 % Pb) формується на межах зерен навіть при незначному його вмісті. Хоча свинець не спричиняє холодної ламкості міді через його пластичність, низька температура плавлення евтектики викликає гарячу ламкість. Невелика розчинність свинцю в міді не має суттєвого впливу на електро- і теплопровідність матеріалу, але помітно покращує технологію його обробки різанням.

Домішка миш'яку утворює тверді розчини з міддю і лише незначно впливає на механічні та технологічні характеристики. Водночас миш'як здатен значною мірою нейтралізувати негативний вплив вісмуту, сурми й кисню. Через це він помітно знижує електро- та теплопровідність міді.

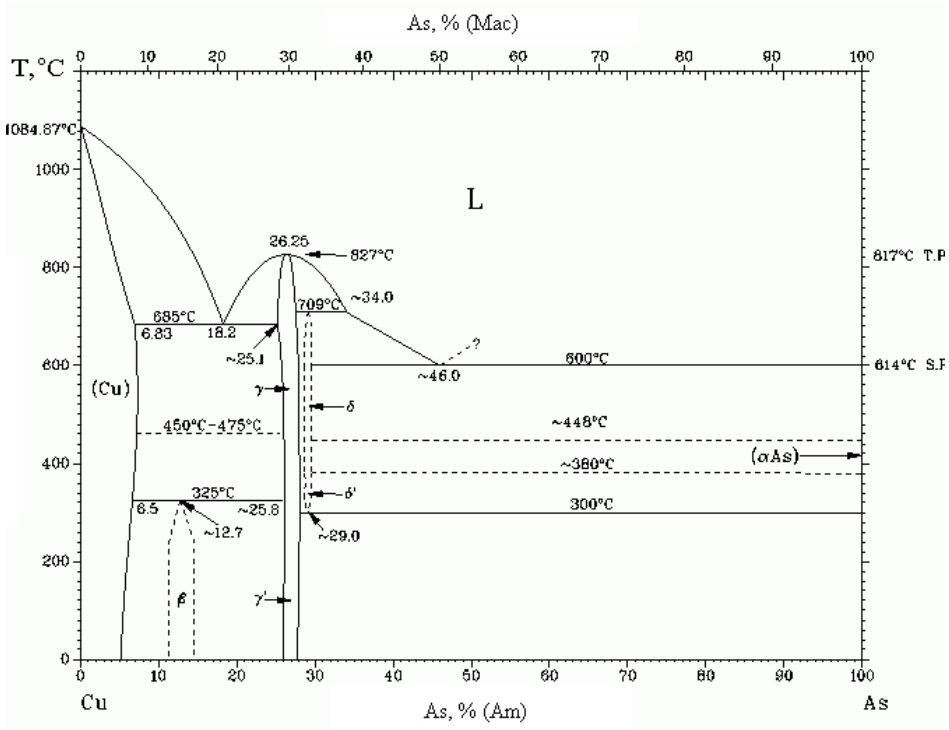


Рисунок 3.4 – Діаграма стану системи Cu – As [3]

Діаграма стану системи Cu–S створена на основі досліджень E. H. Roseboom, H. Rau, M. Moulki та Osterwald і подана на рисунку 3.5. Сірка у взаємодії з міддю утворює тугоплавку евтектику з температурою плавлення

1065 °C, яка перевищує температуру гарячої обробки міді, тому навіть невелика кількість сірки та кисню в металі не викликає червоноламкості.

Сірка знижує пластичність міді при обробці тиском як у холодному, так і в гарячому стані, втім, сприяє покращенню її оброблюваності під час різання. Як показано на рисунку 3.5, сполука Cu_2S плавиться конгруентно при температурі 1130 °C і має область гомогенності. Водночас сполука CuS утворюється при температурі 507 °C шляхом перитектичної реакції: $L + Cu_2S \leftrightarrow CuS$.

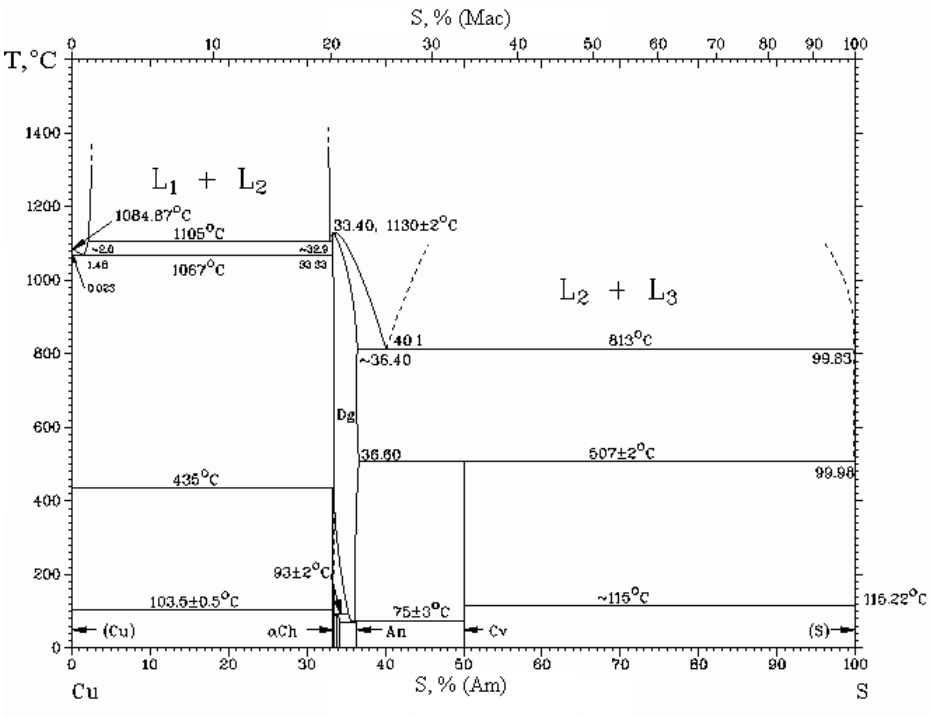


Рисунок 3.5 – Діаграма стану системи Cu – S [3]

Селен, подібно до сірки, утворює з міддю крихке з'єднання Cu_2Se (див. рисунок 3.6). Розчинність селену в твердій міді становить менше 0,001% при температурі 500 °C. У результаті навіть за невеликих добавок селену формується крихка евтектика Cu + Cu_2Se з температурою плавлення 1063 °C. Навіть у концентраціях менших за 0,001% селен значно погіршує пластичність міді як під час гарячого, так і холодного оброблення тиском, а також негативно впливає на її здатність до зварювання.

Нікель, своєю чергою, утворює з міддю безперервний ряд твердих розчинів (див. рисунок 3.7), проте його присутність знижує електричну та теплову провідність міді.

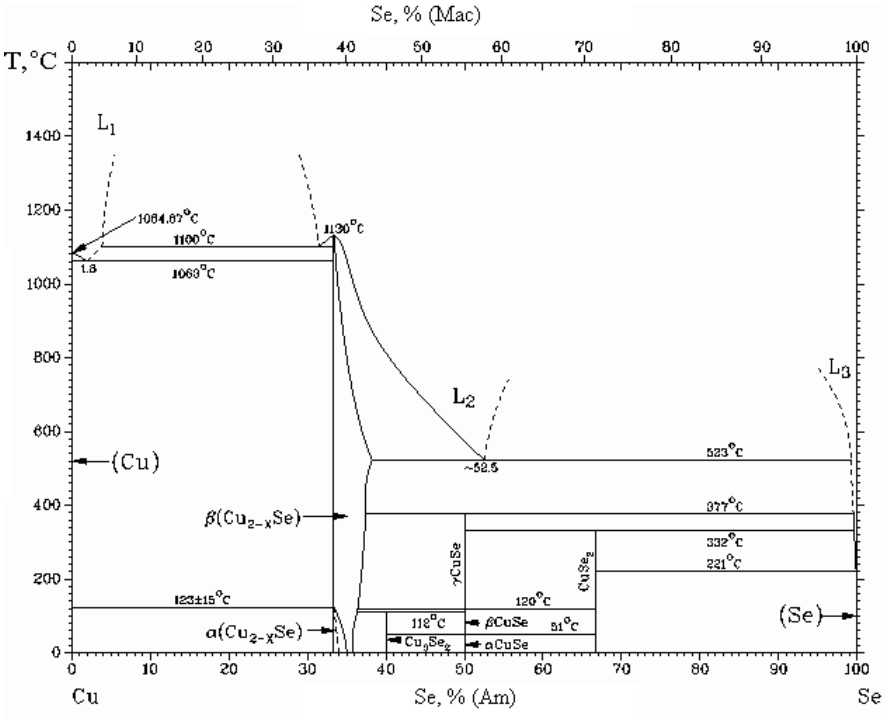


Рисунок 3.6 – Діаграма стану системи Cu – Se [3]

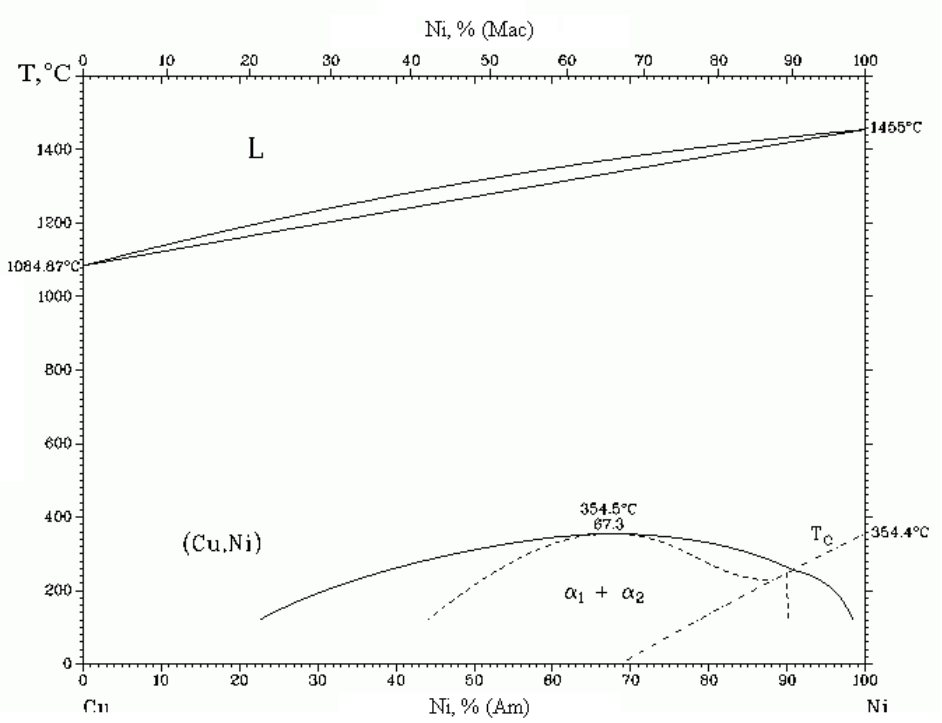


Рисунок 3.7 – Діаграма стану системи Cu – Ni [3]

Марганець взаємодіє з нікелем, проявляючи східний вплив. При кімнатній температурі він демонструє високу розчинність у міді, а його високотемпературна модифікація утворює з міддю безперервний ряд твердих розчинів (рисунок 2.8). У провідниковій міді марганець вважається шкідливою домішкою, оскільки він значно сильніше, ніж нікель, знижує її електро- та теплопровідність [30].

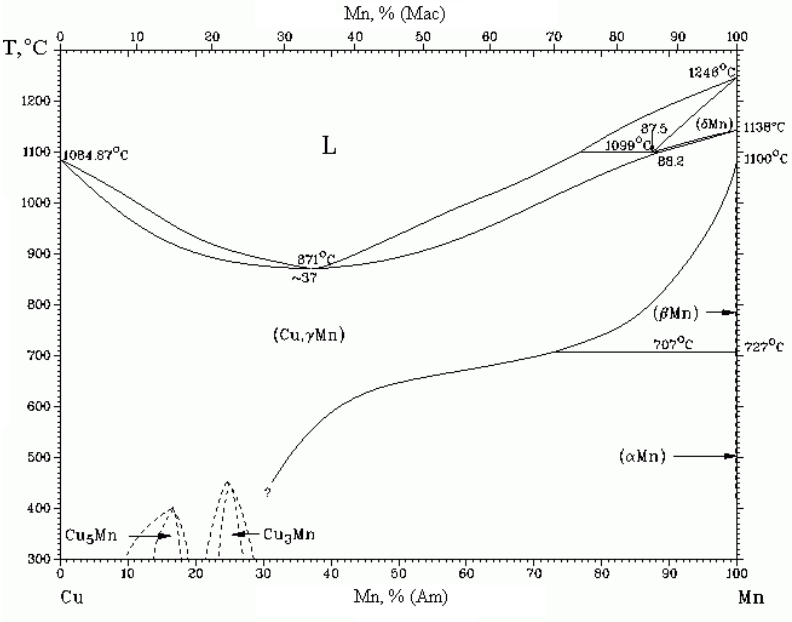


Рисунок 3.8 – Діаграма стану системи Cu – Mn [3]

Залізо незначною мірою розчиняється в міді у твердому стані. Діаграма стану системи Cu–Fe представлена на рисунку 3.9, згідно з даними W. Oelsen, E. Schumann та C. Florin. Домішки заліза суттєво знижують електричну і теплову провідність міді, а також її стійкість до корозії. Під їх впливом структура міді стає більш дисперсною, що призводить до підвищення міцності, але знижує пластичність. Крім цього, домішка заліза надає міді магнітних властивостей.

Олово, на відміну від заліза, має високу розчинність у твердому стані міді, про що засвідчує діаграма на рисунку 3.10. Розчинність Cu у Sn дуже низька і за евтектичної температури 227 °C становить лише 0,01 % (ат.) або 0,006 % (за масою). Гранична розчинність олова в міді при евтектоїдній температурі 586 °C досягає 14,9 % (ат.), відповідно до даних М. Хансена та К.

Андерко. Навіть за кімнатної температури олово перебуває у твердому розчині з міддю, що спричиняє зниження її електро- та теплопровідності. Завдяки високій розчинності, олово, на відміну від свинцю чи вісмуту, має мінімальний вплив на пластичність та оброблюваність міді методом тиску.

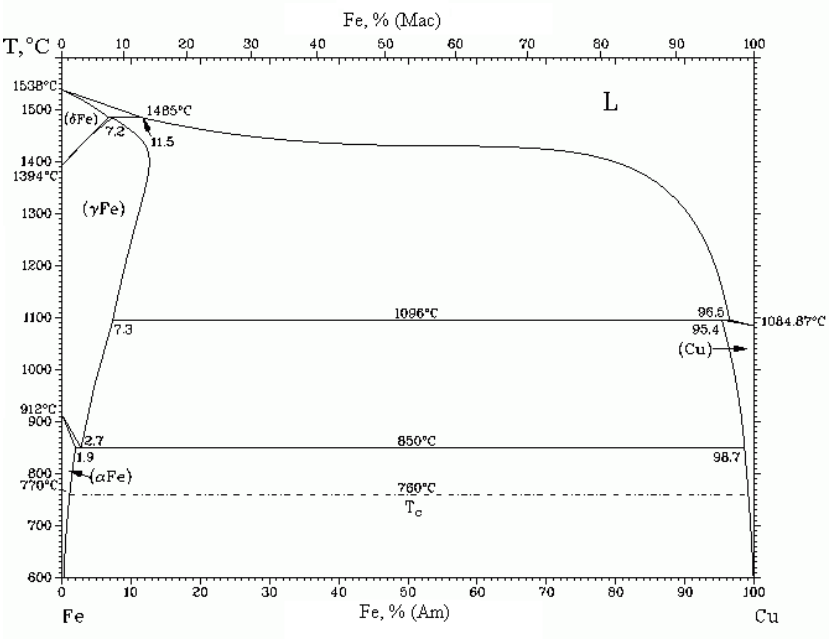


Рисунок 3.9 – Діаграма стану системи Cu – Fe [3]

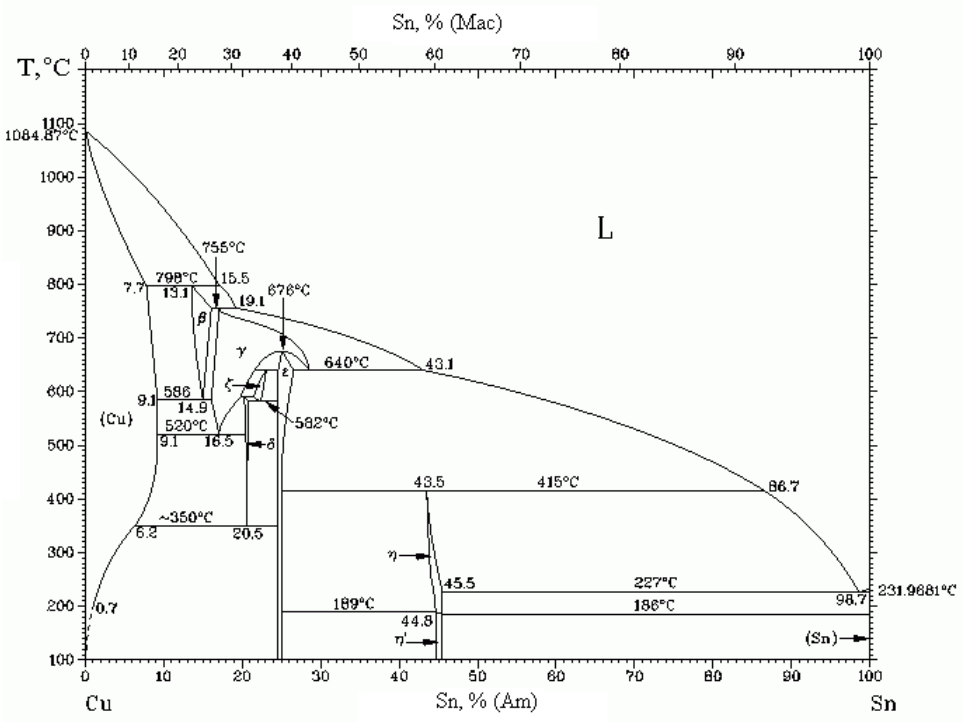


Рисунок 3.10 – Діаграма стану системи Cu – Sn [3]

Діаграма стану системи Cu–Zn наведена на рисунку 3.11. Цинк, що присутній як домішка у стандартних марках технічної міді, мало впливає на її електро- і теплопровідність, а також на механічні властивості. Водночас у виробах з високою електропровідністю, які експлуатуються у високому вакуумі, цинк стає шкідливою домішкою через свою високу пружність парів.

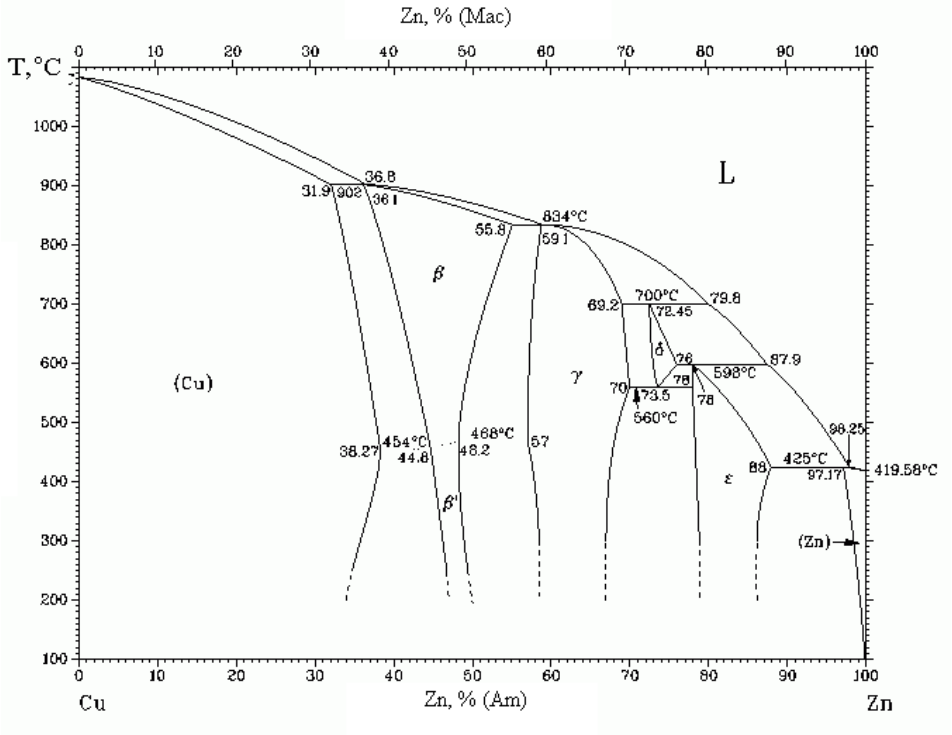


Рисунок 3.11 – Діаграма стану системи Cu – Zn [3]

Берилій виконує функцію розкиснювача для міді, дещо знижуючи її електропровідність, водночас покращуючи механічні властивості. Також він суттєво зменшує окислення міді при підвищених температурах.

Алюміній, у свою чергу, підвищує стійкість до корозії та зменшує схильність до окислення як за звичайних, так і за високих температур. Однак він істотно знижує електро- та теплопровідність міді і негативно впливає на процеси паяння та лудіння мідних виробів. Проте на механічні властивості та оброблюваність міді під тиском домішка алюмінію значного впливу не справляє. У твердому стані розчинність алюмінію в міді становить 9,6% (зображено на рисунку 3.12).

Кисень у складі міді знаходиться у формі оксиду Cu_2O, що разом із міддю утворює евтектику Cu + Cu_2O (відображено на рисунку 3.13).

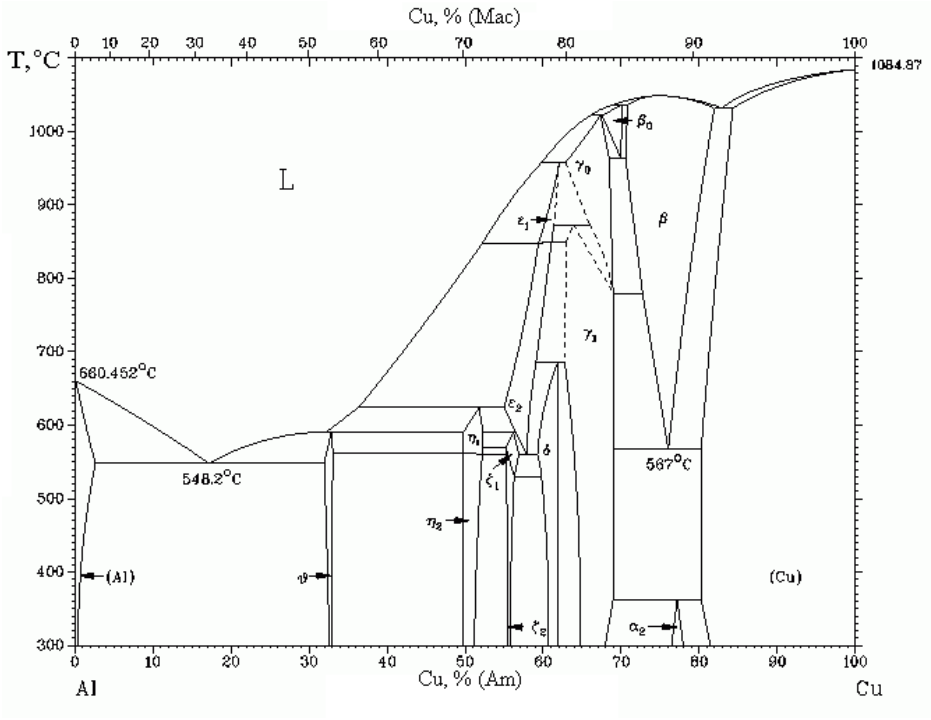


Рисунок 3.12 – Діаграма стану системи Cu – Al [3]

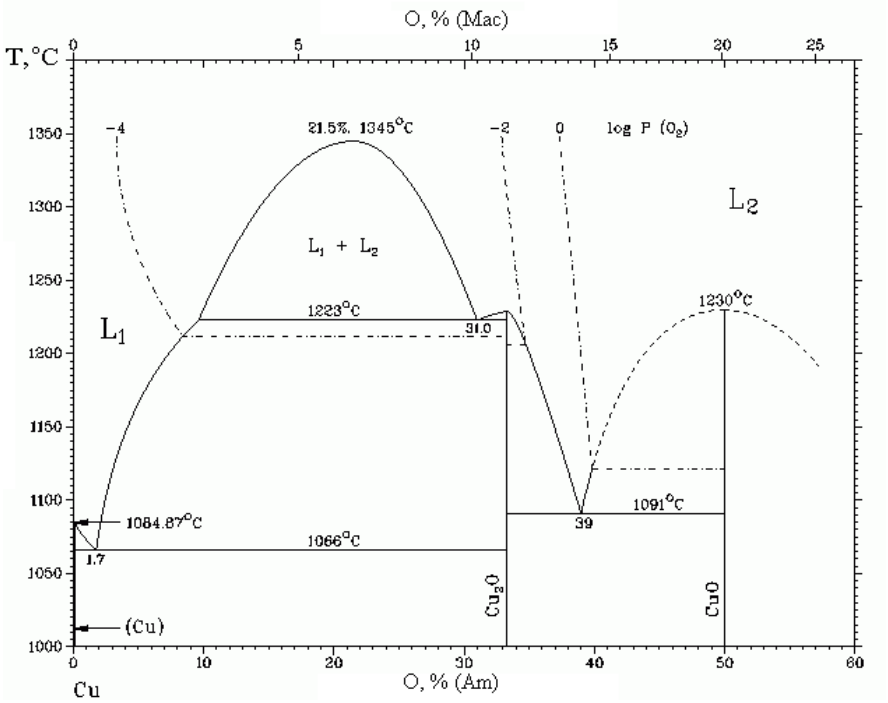


Рисунок 3.13 – Діаграма стану системи Cu – O [3]

Розчинність кисню в твердій міді надзвичайно низька, а його максимальна концентрація при евтектичній температурі 1066 °С становить всього 0,008 %. Зі зниженням температури ця розчинність різко падає. У зв'язку з цим, навіть за незначної присутності кисню в структурі міді утворюється крихкий оксид міді. Сполука Cu_2O негативно впливає на пластичність, технологічність та корозійну стійкість металу. Додатково, кисень у металі ускладнює операції лудіння, паяння та зварювання.

Телур, аналог селену, утворює з міддю з'єднання CuTe, яке практично не розчиняється у твердій фазі міді. У системі Cu – Te при температурі 1051 °С утворюється евтектика Cu – Cu_2Te. Ця крихка евтектика починає проявлятись у структурі навіть за мінімальних концентрацій телуру. Телур, подібно до селену, є шкідливою домішкою, оскільки він знижує пластичність міді під час гарячої та холодної обробки тиском. Разом із цим, телур майже не впливає на електропровідність міді, але покращує її оброблюваність різанням.

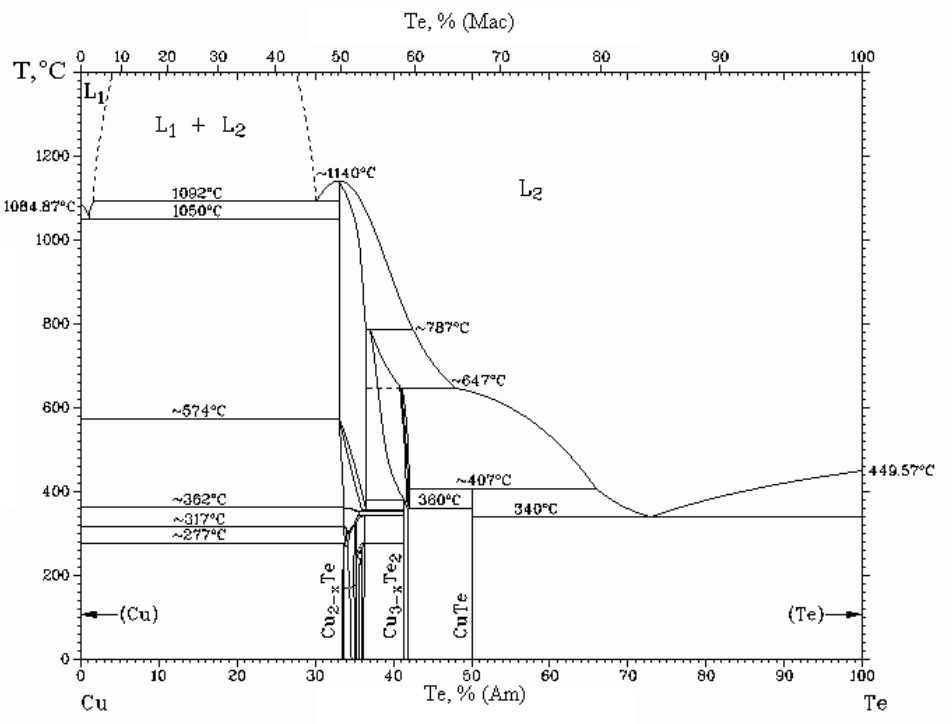


Рисунок 3.14 – Діаграма стану системи Cu – Te [3]

Фосфор є одним із ключових розкислювачів, що застосовуються для обробки міді. Його максимальна розчинність у твердій міді при евтектичній температурі 714 °С становить 1,7 %. Проте зі зниженням температури вона суттєво зменшується і досягає приблизно 0,5 % при 280 °С (див. рисунок 3.15). Помітне зниження електро- та теплопровідності міді при додаванні навіть незначних кількостей фосфору свідчить про утворення твердого розчину на базі міді за кімнатних умов.

Фосфор сприяє покращенню рідкотекучості міді, підвищує її механічні властивості й позитивно впливає на здатність до зварювання. Однак залишковий вміст фосфору після розкислювання значно знижує електро- та теплопровідність матеріалу: добавка фосфору в межах 0,013–0,05 % здатна зменшити електропровідність на 20–30 %. Через це у марках безкисневої міді, таких як М00б, М0б і М1б, вміст фосфору обмежується до тисячних часток відсотка, що унеможливлює його використання як ефективного розкислювача.

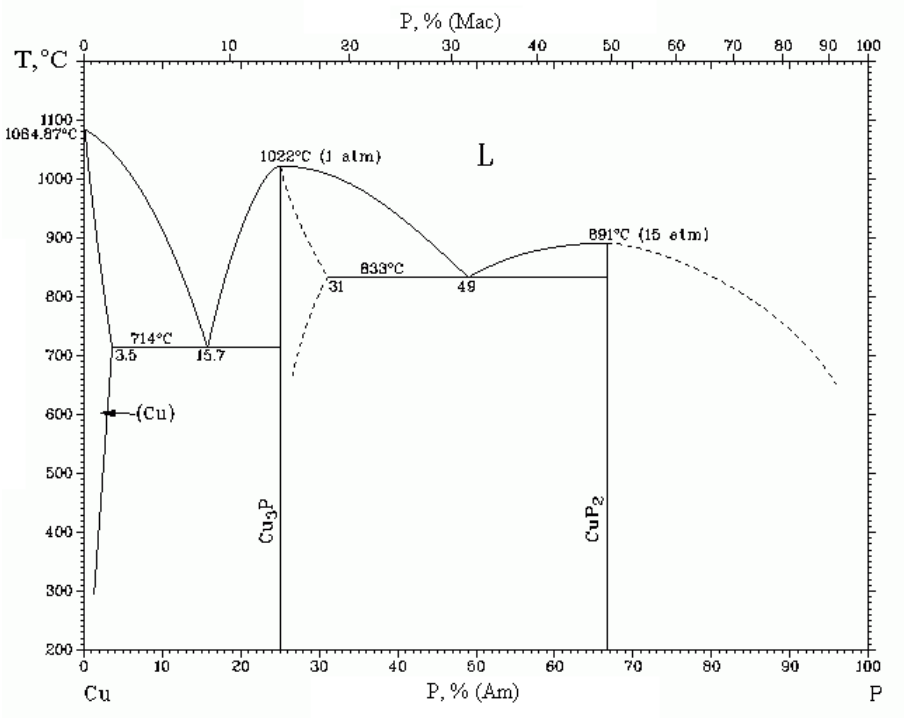


Рисунок 3.15 – Діаграма стану системи Cu – P [3]

Нітроген не розчиняється в твердій та рідкій міді при температурах нижче 1400 °С. Діаграма стану системи Cu–N наразі відсутня. Нітриди міді, такі як Cu_3N і CuN_3, отримуються шляхом взаємодії аміаку з оксидами міді.

Діаграма стану для системи Cu–H також не була створена. Водночас, у системі мідь–водень Хансен зафіксував існування гідриду CuH, синтезованого через спеціальні хімічні реакції. Дослідження Н. А. Галактіонової показали, що гідрид CuH є нестабільним навіть за кімнатної температури.

3.2 Особливості вогневого рафінування міді

У технології прецизійного вогневого рафінування міді ключовим завданням є значне підвищення коефіцієнта розподілу шкідливих домішок між шлаковою і металевою фазами, а також оптимізація шлакового та температурного режимів плавки. При цьому головним викликом залишається забезпечення мінімального рівня вмісту шкідливих домішок за умов зведення до мінімуму втрат міді.

Для виробництва рафінованої міді використовують різноманітну вторинну мідну сировину, яка характеризується значною варіативністю вмісту міді (від 8 до 88 %). Її склад також дуже різноманітний. Наприклад, у стружці можуть бути механічні домішки, такі як залишки заліза, оксиди кремнію та алюмінію, що з’являються в процесі механічної обробки, транспортування або зберігання. Мідна стружка може містити до 10 % землистого засмічення і до 15 % сталевих включень.

Крупногабаритний брухт, такий як відпрацьовані автомобільні та тракторні радіатори, корабельні гвинти, теплообмінники та різні труби, може бути забруднений чорними металами до 50 %. Водночас брухт теплообмінного обладнання часто має на поверхні накип, здебільшого у вигляді карбонатів металів. Серед відходів кабельної продукції трапляються неподілені відрізки кабелів із полімерною, гумовою чи бавовняною ізоляцією, а також в сталевій, свинцевій або алюмінієвій броні. Такий брухт може містити засміченість

папером, бітумом та іншими ізоляційними матеріалами у межах 15–60 %, гумовою ізоляцією до 20–45 %, а також залізом до 18–30 % [16].

Відсортовану вторинну сировину поділяють на групи і завантажують у спеціальні роз’ємні короби. Згодом брухт без ручних операцій перевантажують у контейнер завалювальної машини. Завдяки високому рівню механізації процесу забезпечується постійна доставка шихти для 120-тонної печі вогневого рафінування міді протягом одного робочого циклу. Це дозволяє задовольнити потреби цехів лиття сплавів і забезпечити виробництво міді для прокату та пресування.

Завершальний етап завантаження сировини знаменує початок періоду плавлення. Його основна мета – отримання рідкого металу з потрібними характеристиками окисленості та температури. Для досягнення цього розплав продувається стисненим повітрям за допомогою фурм, які занурюються нижче рівня металу в печі. Одночасно здійснюється контроль хімічного складу і температури отриманого металевого розплаву.

Для скорочення часу плавки під час процесів завантаження і плавлення впроваджуються такі технологічні прийоми:

– Шихту завантажують у піч, попередньо розігріту до температури 900–1000 °С.

– Інтенсифікація періоду плавлення здійснюється шляхом безперервного продування об'єму печі стиснутим повітрям й одночасного підплавлення мідної шихти за допомогою кисневого пальника під час завантаження.

– Проводиться періодичний контроль ступеня окисленості й температури металу в печі для забезпечення оптимального рівня окислення домішок та запобігання перегріву металу після завершення плавлення.

Завдяки цим заходам тривалість плавлення становить 4,5–5 годин. Інтенсивне окислення металевих домішок у цей період супроводжується значним вивільненням тепла, яке сприяє суттєвому скороченню тривалості плавки до повного розплавлення 120 тонн брухту по чистому металу,

порівняно з найкращими аналогами, такими як технологія іспанської компанії «La Farga Lacambraw» (на 3–3,5 години менше).

Встановлено, що в процесі плавлення завдяки окисленню міді повністю окислюються елементи з підвищеною хімічною спорідненістю до кисню (Al, Si), тоді як цинк, хром і залізо окислюються більш ніж на 50 %.

У ході рафінування першою стадією є обробка розплаву міді шлаковими сумішами, яка передбачає розрідження та розбавлення первинного шлаку для зниження активності продуктів окислення шкідливих домішок. Флюс із гексаметофосфатом натрію вводиться в розплав за допомогою пневматичного насоса та наноситься на поверхню металу залежно від умов рафінування у пропорції від 1:2 до 3:4 [16].

Під час промислових експериментів було визначено важливість рівномірного розподілу флюсу на поверхні металу для забезпечення ефективного видалення шлаку. Тривалість обробки флюсом, а також порядок і повнота видалення шлаку суворо регламентуються, адже порушення цих нормативів призводить до зниження якості кінцевого результату процесу.

Витрата флюсу розраховується відповідно до початкової концентрації свинцю в мідному розплаві і складає 8–17 кг/т. Оптимальні умови роботи флюсу визначено шляхом промислових випробувань — вони полягають у стабілізації рівня окисленості та температури розплаву міді. Рекомендована концентрація кисню під час обробки становить 0,25–0,35 %, а температура розплаву повинна бути в межах від 1090 до 1110 °C.

На початку прецизійного рафінування концентрація кожної домішки в розплаві міді не перевищує 0,04 %. У таких умовах мінімальних домішок особливо важливим є точне дотримання технологічних параметрів процесу плавлення. Найбільші концентрації домішок у цій стадії становлять для свинцю — до 0,04 %, нікелю — до 0,03 %, олова — до 0,025 %.

Друга стадія рафінування включає введення флюсу із фосфідом міді. Витрата флюсу визначається залежно від вихідної концентрації свинцю та нікелю в розплаві і складає 20–47 кг/т.

Обробка розплаву міді флюсом, що містить фосфід міді, сприяє утворенню кислотного рафінувального шлаку на основі P_2O_5. Цей шлак, взаємодіючи з продуктами окислення, переважно основними оксидами, значно підвищує ефективність рафінування металу. Після видалення свинцю до нормативних значень процес амфотерного рафінування продовжується, при цьому якість контролюється за вмістом нікелю.

На третій стадії рафінування мідного розплаву шлаковими сумішами додається флюс, складова якого включає карбонат кальцію. Його витрата залежить від початкової концентрації сурми в розплаві та становить 15,0–15,5 кг на тонну металу. Оптимальні режими роботи флюсу, досліджені в рамках промислових випробувань, мають такі характеристики: окисленість міді – 0,40–0,50% кисню в металі; температура розплаву – 1120–1130 °С.

Використання флюсу на основі кальциту дозволяє отримати основний рафінувальний шлак на базі оксиду кальцію. Цей шлак вступає в реакцію з кислими оксидами, що утворюються у розплаві, і забезпечує інтенсивне очищення металу від домішок, таких як олово, сурма, миш'як та сірка. У процесі розкладання кальциту утворюється вуглекислий газ (CO_2), який розбавляє повітря та підтримує оптимальний окислювальний потенціал середовища, сприяючи возгонці сурми.

При потребі поглибленого очищення міді від нікелю проводиться обробка основним флюсом, наприклад, магнезійним. Цей етап відбувається за температури 1150–1170 °С. У наведеному прикладі завдяки застосуванню магнезійного флюсу вміст нікелю у металі було зменшено з 0,0159% до 0,011%.

Під час відновлення розплаву застосовується продування рідкої міді природним газом. Перед цією процедурою з поверхні металу ретельно видаляють шлак, оскільки під час відновлення разом із міддю можуть також відновлюватися металеві оксиди з домішками зі шлаку, що призводить до повторного забруднення металу. Після видалення шлаку піч герметизують і вводять природний газ через фурми, які занурені в метал. Роботу кисневого

пальника зупиняють, а головний пальник працює в режимі часткового спалювання палива. Ступінь недопалу регулюється за допомогою безперервного газоаналізатора. Надмірний тиск у печі підтримується шляхом узгодженої взаємодії пальника та димососа.

Відновлення процесу супроводжується поглинанням тепла, тому, окрім контролю вмісту кисню, необхідно ретельно стежити за температурою розплаву. Під впливом високої температури відбувається піроліз вуглеводнів, здебільшого метану, продукти якого – водень і вуглець – виконують функцію розкисника міді. Нереагований газ виходить із розплаву та згоряє в робочому просторі печі, створюючи додатково відновлювальну атмосферу. Побічні продукти реакції, такі як діоксид вуглецю та водяна пара, сприяють дегазації розплаву. Протягом трьох годин, що триває процес розкислення, концентрація кисню в металі зменшується з 0,25% до 0,015% [13].

Операції прецизійного рафінування мідного розплаву забезпечують збільшення рівня очищення від домішок. Зокрема, вміст цинку, заліза, олова і свинцю знижується з 85–95% (досягнутих на першій стадії під пічним шлаком) до 98–100%, а концентрація сірки, сурми та нікелю зменшується із 44–58% до 79–90%.

Після завершення процесу рафінування здійснюється випуск металу через жолоби в трьох основних напрямках:

- у міксер ливарно-прокатної лінії для виробництва мідної катанки;

- до міксерів двох ливарних машин вертикального напівбезперервного лиття для отримання плоских і круглих зливків міді;

- у ковші для транспортування в ливарний цех для подальшого лиття злитків мідних сплавів під прокат і пресування.

На етапі випуску розплаву через жолоби проводиться позапічна обробка міді. Під час цього етапу підтримуються стабільні параметри розплаву. Завдяки оперативному регулюванню технологічних параметрів поза піччю, процеси можуть бути виконані з високою точністю. Це дозволяє плавно коригувати вміст кисню (з похибкою до ± 0–100 ppm) і підтримувати

температуру в дуже вузьких межах (± 1–10 °C) протягом усього безперервного лиття. Такий контроль гарантує виготовлення високоякісних злитків для подальшої переробки.

Контроль температури розплаву та рівня кисню здійснюється за межами печі за допомогою вбудованих газоповітряних пальників у кришці закритого переливного жолоба. Регулювання відбувається завдяки зміні потужності пальників і співвідношення газ–повітря.

Промислова технологія вогневого рафінування міді ґрунтується на ретельній прецизійній обробці матеріалу, що складається з таких етапів:

- підготовка мідного брухту та відходів до плавки;

- завантаження підготовленої сировини у плавильний агрегат; - процес плавлення шихтових матеріалів;

- рафінування мідного розплаву під первинним шлаком із використанням сумішей, що містять гексаметофосфат натрію;

- триступеневе прецизійне рафінування міді із застосуванням для шлакоутворення речовин, таких як фосфід міді (CuP_3), кальцит ($CaCO_3$) та магнезит (MgO);

- розкислювання мідного розплаву;

- фінальний етап — випуск плавки.

Зазначена послідовність операцій та відповідні параметри процесу забезпечують отримання високочистої міді, яка характеризується відмінними електропровідними і теплопровідними властивостями. Загальна тривалість процесу рафінування становить 17 годин, з яких 7 годин відводиться на завантаження шихти, плавлення та видалення первинного шлаку, а решта 10 годин призначена для безпосереднього прецизійного рафінування і відновлення [7].

На сьогоднішній день вогневе рафінування використовується для промислового виробництва різних марок міді, які вирізняються високими експлуатаційними властивостями (електропровідність, корозійна стійкість тощо) і технологічними характеристиками (зокрема, високою пластичністю в гарячому й холодному стані).

3.3 Особливості плазмово-вакуумного рафінування розплаву міді

Розглянуто вплив плазмової обробки на процес рафінування кольорових металевих розплавів. Плавлення міді та її сплавів здійснювали в індукційній печі ІСТ-016. Було досліджено ефективність очищення різних розплавів від водню, а також проаналізовано їхні механічні властивості після лиття. Обробка розплаву плазмовим струменем дала змогу знизити вміст газів у досліджених сплавах на 60–70 %. Це досягається завдяки перемішуванню металевої ванни високотемпературним газом, а також збільшенню площі контакту між фазами у розплаві. Додатково, у процесі глибокої плазмової обробки формується зона високих температур, у якій значно посилюється масоперенесення водню.

Зокрема, підвищення температури розплаву на 330–340 °С сприяє зростанню коефіцієнта масопереносу водню в мідних сплавах більш ніж удвічі. Це прискорює процес виходу водню з розплаву через міжфазну поверхню у бульбашки нагрітого газу під час плазмової обробки.

Щодо неметалевих включень, то у сплаві БрА9ЖЗЛ вони здебільшого складаються з оксидів міді, алюмінію та заліза, у той час як у бронзі БрА9Мц2Л також виявлені оксиди марганцю. Після плазмового рафінування масова частка оксидних включень у сплавах зменшується на 50–54 %. Під час даного процесу розплав піддається термочасовій обробці (ТЧО) у зоні витікання плазмового струменя, без перегріву всього об’єму сплаву. Ця обробка сприяє підвищенню дисперсності структури сплавів, що дозволяє покращити якість очищення металу на 12–18 % та подвоїти (або навіть більше) міцність і відносне подовження сплавів.

Впровадження технології плазмового рафінування розплавів знайшло своє застосування на виробництвах під час виготовлення шротів із бронзи БрА9Мц2Л, для яких встановлені високі вимоги до герметичності. Для визначення оптимальних технологічних режимів ручне рафінування проводили в ковші об’ємом 0,5 тонни після та перед процесом розкислення.

Плазмова обробка тривала 12 хвилин за витрати аргону $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ м³/с і електричної потужності плазмотрона 16 кВт. Розкислення виконували за допомогою фосфорної міді, вводячи до розплаву 0,2 % фосфору за масою.

Отримані результати підтвердили більшу ефективність плазмового рафінування після процесу розкислення. Плазмова продувка металу аргоном або азотом дозволяє знизити газовміст у бронзі вдвічі, одночасно покращуючи її фізико-механічні властивості.

Під час використання у шихті для виплавки бронзи відходів власного виробництва та багаторазового їх переплавлення відбувається накопичення в сплаві шкідливих домішок, оксидів та газів. У алюмінієвовмісних бронзах скупчення дрібнодисперсних оксидних включень призводить до подрібнення структури сплаву. Однак надмірна їх кількість ускладнює механічну обробку бронзи і знижує густину металу. Таким чином, необхідно періодично оновлювати шихту за допомогою чистих металів.

Освоєння технології плазмового рафінування мідних сплавів дозволило покращити міцнісні характеристики литого металу, зменшити дефекти через пористість на 25–30 % та усунути необхідність заварювання газоусадкових дефектів у виробах.

У роботі також вивчалася ефективність плазмового рафінування та вплив складу шихти на якість міді, яку плавили і продували плазмовим струменем в індукційній печі ІСТ-04. Обробку розплаву виконували заглибленим плазмовим струменем при потужності погружного плазмотрона в 14 кВт і витраті аргону $1{,}7 \times 10^{-4}$ м³/с протягом 10 хвилин.

У дослідженні як шихту використовували катодну мідь, прокат, мідний дріт з лаковим покриттям, колекторні пластини без ізоляції, дріт із покриттям зі скловолокна та відходи власного виробництва (залишки металу в ковші, ливники, браковані деталі). Мідь розкислювали за допомогою фосфорного порошку, який вводили разом з аргоном через занурений у розплав плазмотрон у кількості 0,1–0,12 % від маси металу. Також застосовувався стандартний спосіб розкислення із використанням 0,2 % CuP від маси розплаву. Якість і

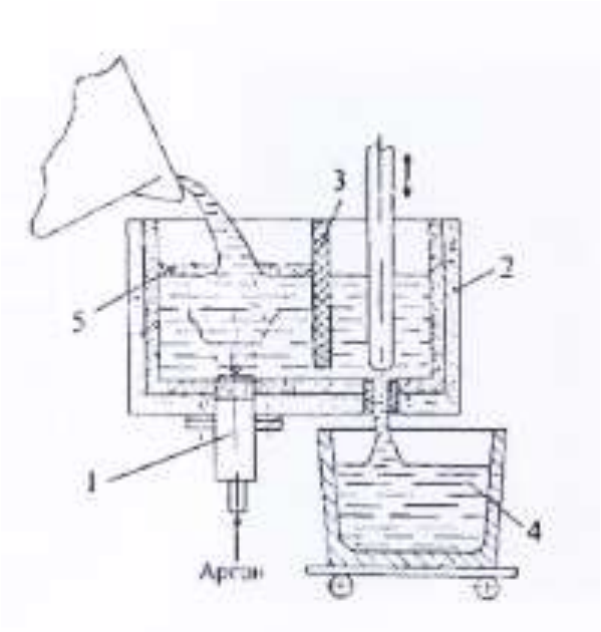
властивості міді оцінювали за механічними характеристиками, густиною та електропровідністю [3].

Результати свідчать, що під час виплавки міді із некомпактної шихти (дріт, колекторні пластини з різними покриттями) спостерігаються значні втрати маси шихти у вигляді чаду металу. Наприклад, переплавка мідного дроту з ізоляцією зі скловолокна призводить до втрат шихти на рівні 7,84 %. Навпаки, при зменшенні кількості домішок у шихті, як це має місце під час переплавки відходів власного виробництва, втрати металу значно знижуються і становлять лише 0,51 %. Це пояснюється компактністю шихти та відсутністю органічних і інших небажаних домішок. Застосування якісної шихти сприяє зменшенню втрат металу, зниженню вмісту газів у міді та підвищенню її густини.

Основним параметром якості мідних виробів є питомий електричний опір, що визначається концентрацією газів, неметалічних включень у металі, а також залишковим вмістом фосфору. Для мідних масляних вимикачів, згідно з технічними умовами, цей показник не може перевищувати 0,0217 Ом·мм²/м.

Використання технології глибинної обробки розплаву за допомогою плазми у поєднанні з оптимальними технологічними режимами плазмової обробки дає змогу переробляти низькосортні відходи у якісні мідні вироби з необхідними електротехнічними характеристиками.

На металургійному комбінаті в місті Софія (Болгарія) даний метод використовувався для глибинної обробки міді за допомогою плазмотрона. Процеси проводилися в індукційній печі об’ємом 8 тонн, а також у проміжному ковші ємністю приблизно 0,2 тонни під час лиття плоских злитків масою до 0,5 тонни. Для рафінування розплаву плазмотрон розміщували в нижній частині проміжного ковша, як зображено на рисунку 3.16.



1 – плазмотрон; 2 – проміжний ківш; 3 – перегородка з графіту;
4 – злиток; 5 – шар подрібненого графіту
Рисунок 3.16 – Схема рафінування міді

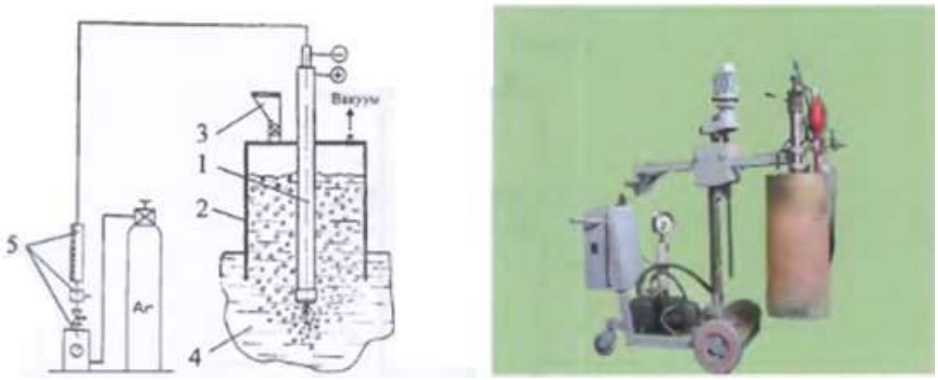
Рафінувальну камеру від заливальної відокремлювали графітовою перегородкою, яка була з'єднана із одним із потенціалів плазмотрона. На поверхню розплавленого металу наносився шар подрібненого графіту завтовшки 15-25 мм. Контакт перемішуваного розплаву з цим шаром, а також із графітовою перегородкою, сприяв розкисленню міді під час заливки. Завдяки обробці рідкого металу плазмотроном происходило видалення водню і неметалічних включень, а також додатковий нагрів розплаву в проміжній ємності.

Запровадження такої технології дозволило суттєво покращити виробничі процеси. Зокрема, вдалося зменшити газовміст у міді в 2-2,5 рази, знизити температуру перегріву металу в індукційній печі на 50-60 °С, відмовитися від використання карналітового флюсу із домішками оксидів натрію та бору, а також покращити екологічну ситуацію як у цеху, так і за його межами. Крім того, установка плазмотрона на дні проміжного ковша знижує теплове навантаження, завдяки чому для позапічної обробки сплавів можна застосовувати водоохолоджувані плазмові пристрої [5].

Постійне підвищення вимог до якості металопродукції часом суперечить прагненню підприємств до оптимізації процесів плавлення та більш ефективного використання власних виробничих відходів. Для удосконалення процесів рафінування сплавів були розроблені методики вакуумно-плазмової обробки за допомогою простого та доступного обладнання. Нові технології забезпечують можливість проводити вакуумно-плазмову обробку кольорових сплавів у режимах дозованого і безперервного лиття металу, а також підтримувати необхідну температуру розплаву під час рафінування.

Процес вакуумно-плазмової обробки сплавів у ковші або печі здійснюється за певною схемою (рисунок 3.17). Плазмотрон із камерою занурюють у розплавлену масу, після чого створюється вакуум. У результаті зниження тиску метал піднімається до рівня, що залежить від величини залишкового тиску в камері. Ущільнення вакуумної камери забезпечується самим розплавом, в який вона занурена.

Діаметр камери та положення сопла плазмотрона були оптимально підібрані для того, щоб усі газові пухирці, що утворюються під час продувки металу, спрямовувалися всередину камери. Це забезпечує спокійний стан поверхні розплаву поза камерою. Оксидна плівка або флюс на поверхні розплаву запобігають проникненню водню з навколишнього середовища у процесі рафінування.



1 – плазмотрон, 2 – камера, 3 – дозатор, 4 – рідкий метал,
5 – система подачі газу в плазмотрон

Рисунок 3.17 – Схема обробки розплаву і загальний вигляд вакуумно-плазмової установки

Попередньо необхідні реагенти завантажують у дозатор, звідки вони подаються до камери в процесі рафінування металу. Реагенти змішуються у верхніх шарах розплаву, де при продувці газовими струменями досягається максимальна інтенсивність масообміну та рівномірний їх розподіл у металі.

Для глибшого рафінування сплавів із максимальною ефективністю впливу плазми на розплав розроблено метод струменево-краплинного вакуумування металу. У цьому процесі рафінувальний модуль із підключеним плазмотроном занурюють у розплав, створюючи розріджений тиск у камері. Під дією розрідження рідкий метал підіймається на висоту, де його поверхня розташована нижче диска з отворами (диспергатора). Метал транспортується нагрітими у плазмотроні газами по газліфтній колоні, звідки через спеціальні зливні вікна подається на диск. Вакуумований розплав у вигляді крапель і струменів стікає назад у камеру й повертається в ківш. Швидкість обробки регулюється шляхом зміни витрати плазмоутворюючого газу та ступеня залишкового тиску в камері. Використання струменево-краплинного вакуумування істотно прискорює процес дегазації розплаву, забезпечуючи високу якість рафінування сплавів.

Особливий інтерес викликає застосування плазмових струменів у системах безперервного лиття металу, де час взаємодії розплаву з рафінувальними середовищами доволі обмежений. У випадку вакуумування кольорових сплавів гази видаляються через поверхню розплаву, але це можливо на глибині до 0,2 м у ванні. Пропускання металу над перегородкою зі змінною глибиною потоку дозволяє ефективно дегазувати сплави у дифузійному, проміжному або кінетичному режимах видалення газів під час вакуумування.

Рафінування сплавів із використанням зануреного плазмового струменя у поєднанні зі струменево-краплинним вакуумуванням при безперервному литті металу можливе за вдосконаленою схемою (рисунок 2.17). Інтенсивність і обсяг обробки розплаву в проміжній ємності регулюють за допомогою технологічних параметрів, які зазначені в раніше описаному методі.

Процес продувки рідкого металу під час вакуумування здійснюють із використанням інертних, активних газів або їх сумішей. Порошкоподібні матеріали вводяться в розплав за допомогою живильників для твердих частинок, тоді як кускові матеріали доставляються спеціальними дозуючими пристроями. Втрати газу при цьому не перевищують 0,5 м³ на тонну обробленого металу, а витрати електроенергії становлять до 15 кВт·год на одну тонну.

Розроблено конструкції установок для глибинної обробки розплавів з використанням плазмореагентних середовищ. У таких установках плазмотрони функціонують на низькій напрузі (менше 60 В) і у режимі струму до 500 А, що регулюється залежно від технологічних вимог обробки сплавів. Електроживлення подається через випрямлячі з напругою холостого ходу не менше 80 В та характеристикою, що дозволяє зниження вольт-амперного показника. Плазмотрони розміщують безпосередньо біля плавильних агрегатів, міксерів або на окремих ділянках цеху для обробки сплавів у розливальних ковшах. Рафінувальні комплекси, оснащені системами вакуумування, подачі газу та джерелом живлення, монтують також на мобільних платформах або електрокарах, що забезпечує можливість обслуговування всіх плавильних і роздавальних печей в цеху [6].

Створені новітні технології плазмової та вакуумно-плазмової обробки кольорових сплавів дозволяють досягти значних результатів. Зокрема, вони забезпечують нагрівання розплаву під час обробки, знижують вміст газів у сплавах на 70–80%, а неметалічних включень — у 2–2,3 рази. Використання таких технологій дає змогу скоротити витрати на флюси у 3–4 рази або навіть зовсім відмовитися від їх застосування. Окрім того, вони сприяють мінімізації чи усуненню впливу спадкових властивостей шихтових матеріалів на структуру і якість литого металу, а також суттєвому покращенню експлуатаційних характеристик металопродукції за рахунок зниженого споживання енергоресурсів і матеріалів.

Нові технологічні процеси універсальні у застосуванні, не потребують великих виробничих площ і значно покращують екологічні умови виробництва. Завдяки цьому вони можуть бути ефективно використані як при безперервному розливанні металу, так і в дрібносерійному, серійному та масовому виробництві.

3.4 Магнітодинамічний вплив на розплав міді

Магнітодинамічний вплив на розплав здійснюється за допомогою установок типу МДН-16М-400, розроблених для плавки та автоматизації процесу заливки міді й мідних сплавів у ливарні форми.

Принцип роботи установки базується на взаємодії електричного струму, що проходить через метал плавильного каналу, із зовнішніми електромагнітними полями, які створюються двома електромагнітами. Динаміка цієї взаємодії концентрується у двох активних зонах, які пов’язані з порожниною тигля через два вертикальні канали. На один із них встановлюється зливний металопровід [40].

Технологічні параметри установок, включаючи режими розігрівання і плавлення міді, дозволяють досягти високої техніко-економічної ефективності процесів завдяки високому коефіцієнту корисної дії (85–90%) передачі енергії у рідкий метал. Це також сприяє інтенсифікації тепломасообмінних процесів на межі твердої і рідкої фаз, а також гомогенізації хімічного складу сплавів під час плавки.

У ході досліджень теплотехнічних властивостей установки використовували латунь марки ЛС-59 для розробки оптимальних режимів нагріву та розплавлення витка, удосконалення технології плавки твердої шихти, аналізу ступеня нагріву окремих частин установки та ефективності її системи охолодження. Температуру в різних точках твердого витка вимірювали методом нанесення термічних фарб, а температурне поле в каналах і тиглі оцінювали термопарами ХА, розміщеними у захисних чохлах.

Контактними термопарами визначали ступінь нагріву характерних ділянок установки під час її роботи, а температуру охолоджувальної води — ртутним термометром. Також реєстрували електротехнічні характеристики електромагнітних систем.

Для дослідження кінетики розігрівання витка у фазах спікання футеровки та першого розплавлення експерименти проводили у два етапи. Спочатку виток із латуні ЛС-59 без кожуха встановлювали на місце постійного розташування щодо електромагнітних систем установки. Після увімкнення індуктора визначали температурний розподіл у витку. Порівнюючи розміри витка у холодному і нагрітому стані, оцінювали величину його температурного розширення. Процес розігрівання тривав до температури 720 °С, а максимальна різниця температур становила 240 °С. Зміна лінійного розміру витка по його довжині склала 9 мм.

Процес плавлення досліджували у двох режимах: за умов роботи лише індуктора, а також із додатковим використанням електромагнітів у режимі подачі напруги 220 В. Попередньо зважену латунну чушку масою 30 кг, нагріту до 120–130 °С, занурювали у «болото». Під час експерименту реєстрували зміну температури металу в тиглі установки за певний час. Температура розплаву при цьому знижувалася не більше ніж на 15 °С. Досліди проводили для трьох рівнів заповнення тигля розплавом: мінімального, середнього та максимального за висотою 240 мм. В одному з експериментів електромагніт був вимкнений, а в іншому – увімкнений. Дослідження показали, що при однаковій потужності індуктора додаткове включення електромагнітів у режимі перемішування підвищувало плавильну продуктивність обладнання до 10%. Максимальна продуктивність плавлення досягала 250 кг/год.

Для визначення швидкості руху металу в каналах вимірювали витрату через перемішуючий патрубок, зважуючи порцію рідкого металу, що витікала за 3 секунди разом із самим патрубком. Було встановлено, що швидкість руху металу у робочих зонах варіювалась у межах 0,1–0,3 м/с. Температурна

різниця між тиглем і каналом не перевищувала 20 °С. Це пояснюється контрольованим транзитним рухом розплаву латуні через канал під впливом електромагнітних сил, що сприяло ефективнішій передачі тепла в установці.

Результати контрольних вимірювань температури нагріву вузлів установки під час її функціонування у сталому режимі засвідчили, що температурні показники не перевищують допустимих значень для застосованих електроізоляційних матеріалів у електромагнітних системах.

Установка МДН-16М-400 виконує функцію плавильно-заливального агрегата, і тому одним із пріоритетних параметрів її роботи є продуктивність у процесі заливки металу. Електромагнітний тиск, створюваний установкою (еквівалентний висоті 360 мм рідкої мідної колони), забезпечує достатній рівень продуктивності навіть за мінімального рівня розплаву в тиглі. Проте, для забезпечення точного дозування металу та зменшення впливу гідродинамічних перехідних процесів при заливанні необхідно підтримувати тиск, що перевищує металостатичний у 3–5 разів, із одночасним підвищенням гідравлічного опору системи металопроводу.

Застосування установок МДН-16М-400 показало свою ефективність під час виготовлення латунних виливків вагою від 0,5 до 50 кг. Регулювання витрати рідкого металу здійснювалось шляхом підбору відповідного дроселюючого отвору у зливному металоході. Практичний досвід експлуатації таких установок у ливарних цехах встановив, що для деталей вагою до 10 кг оптимальний діаметр отвору становить 12–14 мм, а для виливків більшої ваги (понад 10 кг) – 16–18 мм.

Основні технічні характеристики промислової установки МДН-16М-400:

- Максимальна маса завантаження ванни – 400 кг
- Енергоспоживання на 1 тонну лиття – 320 кВт·год
- Напруга живлення – 380/220 В
- Частота струму – 50 Гц.

Під час роботи установки в комплексі з машинами лиття під тиском використовувався метод дозування металу за часом. При заливанні металу в кокілі застосовувалось дозування за масою або об’ємом. Зазначається, що похибка дозування за часом становила 3–5%, тоді як за масою вона була меншою – лише 2–3%.

Результатом впровадження установки МДН-16М-400 стали такі досягнення:

- Зменшення трудомісткості операції заливки металу на 80–90%

- Скорочення питомої витрати електроенергії на 5–10% завдяки стабілізації температури заливки

- Збільшення продуктивності праці на 20–40% завдяки зменшенню допоміжного часу і зниженню рівня браку через неметалічні включення та газову пористість

- Зниження втрат металу на угар і сплески у 2–3 рази.

Було випущено понад 40 таких установок, які знайшли широке застосування на підприємствах нафтового та хімічного машинобудування (Київський, Кролевецький, Бологоєвський арматурні заводи), а також у суднобудівній і автомобілебудівній галузях на Вінницькому заводі тракторних агрегатів, Мінському автомобільному заводі та у промисловості Латвії й Литви.

З огляду на накопичений досвід експлуатації магнітодинамічних установок МДН-16М-400 в умовах промислового використання для плавлення та дозованого розливання міді й її сплавів, було розроблено більш потужні магнітодинамічні міксери-дозатори типу МДН-6М-2000 із місткістю 2000 кг мідних сплавів.

Ця установка має вертикальний канал, як і нижню частину тигля, футеровану кварцитовою масою, тоді як стінки тигля оснащені шамотом. Металопровід виготовлений із чавуну. Система охолодження включає водяне охолодження для обмоток індукторів та електромагніту, а також кожуху каналу в зоні індукторів і в робочій області.

Установка функціонує в таких режимах: запуск (розплавлення залишків металу), зберігання рідкого металу під час простою у неробочі зміни, наплавлення металу при знятому зливному металопроводі й робочий режим із безперервним плавленням і порційним розливанням.

Технічні характеристики установки МДН-6М-2000: корисне завантаження – 2000 кг; максимально досягнута продуктивність плавлення – 1250 кг/год; встановлена потужність – 560 кВА.

У робочому режимі передбачено два види руху металу. Під час заливання у форму метал рухається з ванни через бокові та центральний металопроводи каналу, а також через зливний металопровід. У період між заливками, під час плавки, метал циркулює в системі «бокові металопроводи – ванна» зі швидкістю, яка забезпечує нагрівання металу в каналі не більше ніж на 20 К.

Під час плавлення передбачено два рівні передачі потужності до металу. Один із них становить на 10–20 % більше необхідного для плавлення твердої шихти при заданій продуктивності; інший – на 10–20 % нижчий за теплові втрати установки. Це дозволяє автоматично підтримувати задану температуру сплаву, що вимірюється занурюваною термопарою у чавунному кожусі.

Під час заливання потужність індуктора наближається до максимальної, а регулювання продуктивності здійснюється зміною напруги електромагніту. Дозування відбувається за ваговим або часовим методом. Точність вагового дозування (для порцій 5–10 кг) становить 2–3 %.

Враховуючи реальні можливості системи електроживлення установки, визначені оптимальні величини та фази напруги для живлення електромагнітної системи магнітодинамічної установки, які забезпечують потрібні режими її роботи.

Перша установка МДН-6М-2000 була використана у складі автоматизованого ливарного комплексу для відцентрового лиття сепараторів великих підшипників із латуні ЛЦ40СІ. У результаті вдалося підвищити якість

продукції, зменшити витрату матеріалів та знизити споживання енергії. Після цього обладнання отримало серійне виробництво.

Під час використання такого агрегату забезпечувалося накопичення, індукційний підігрів, витримування, регульоване перемішування легованої сталі під впливом електромагнітних сил, а також контрольований електромагнітний розлив визначених об’ємів рідкого металу до електрошлакового кристалізатора, включно з можливістю зливу через два носки.

В експериментальних дослідженнях пружинно-тензометричних вагів, інтегрованих у дослідний зразок вагового МДН-дозатора для металевих розплавів, були уточнені такі параметри: конструкція пружно підвішеної платформи, передавальної пружини, вимірювального важеля та електромагнітного фіксатора. Крім того, був оптимізований алгоритм управління програмним забезпеченням мікропроцесорного блоку для вимірювання маси та керування процесом дозування. На основі проведених випробувань визначено раціональні режими функціонування системи дозування під час початкової фази заповнення форм із урахуванням змінної маси металу в тиглі насоса.

Результати експериментальних досліджень вагового МДН-дозатора підтвердилися даними фізичного моделювання процесу дозування на експериментальному стенді та були враховані під час розробки дослідно-промислового зразка дозатора.

Вплив постійного магнітного поля суттєво впливав як на макро-, так і на мікроструктуру сплавів. У структурі сплавів зона 1 поширилася практично на весь об'єм матеріалу. Водночас зона 2 повністю зникла, а зона 3 скоротила свої межі майже в 1,5 рази, займаючи лише напівкруглу ділянку у верхній частині виливка, яка була симетрично розташована відносно осі. Саме там концентрувалися шлакові включення та усадкові дефекти. Незважаючи на це, структура зони 3 залишалася типовою як для сплавів, отриманих без впливу магнітного поля, так і для тих, що формувалися під його дією. Проте

застосування постійного горизонтального магнітного поля сприяло зменшенню розмірів включень на основі хромистого чавуну.

За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що коливання концентрації міді у литих сплавах, отриманих із застосуванням постійного магнітного поля, зменшились у середньому в 1,3 рази порівняно зі сплавами, отриманими без такого впливу. Порівняльний аналіз властивостей показав стабільну величину об’ємної усадки сплаву (4,5±0,1 %), збільшення густини на 9,0±1,4 %, яка досягала значення 8572±123 кг/м³. Твердість сплаву також незначно зросла — з 82,1±4,9 до 84,4±1,9 одиниць НВ. Однак варіативність значень твердості по об'єму сплаву помітно знизилась у 2,5 рази.

3.5 Термодинамічний аналіз вогневого рафінування

Окислювальне рафінування міді є найдавнішим і найбільш розповсюдженим методом очищення її від домішок. Цей процес ґрунтується на тому, що домішки-метали (Me), які є більш електронегативними, ніж мідь, схильні окислюватися в першу чергу. Для цього мідь завантажують у піч, розплавляють і продувають крізь розплав повітря за допомогою сталевих футерованих трубок. У такому разі окислюється як сама мідь, так і домішки (за винятком благородних металів). Повітря або повітряно-киснева суміш використовуються як окислювачі. Оксиди домішок, які не розчиняються в мідному розплаві, взаємодіють між собою, а також із флюсами або матеріалом футеровки. У результаті утворюється самостійна шлакова фаза, яка спливає на поверхню ванни металу. Це перешкоджає повторному розчиненню домішок у мідному розплаві, і вони можуть бути видалені у вигляді возгонів.

Процес окислення шихти стартує одразу після завантаження матеріалу (твердого або рідкого) у піч. Це зумовлено високою температурою печі, вмістом у газах певної кількості вільного кисню та великою питомою поверхнею шихти, особливо в разі рафінування мідного брухту.

Швидкість окислення прямо пропорційна концентрації металів у ванні. Тому в першу чергу і з найбільшою швидкістю окислюється мідь, оскільки її концентрація в ванні найвища. Оксид Cu_2O може розчинятися в рідкій міді, насичуючи ванну досить швидко. Для забезпечення більш повного окислення домішок ванну необхідно насичувати оксидом міді до межі його розчинності. При температурі 1423 К концентрація оксиду Cu_2O може сягати 8,0 мас.% або 0,9 мас.% кисню.

У ході подальшого окислення надлишковий оксид Cu_2O випадає в окрему фазу, збільшуючи вміст міді у шлаку. Наявність шару оксиду міді на поверхні ванни сигналізує про завершення рафінувального процесу. На завершення починається окислення домішок за участю розчиненого оксиду міді за наступним рівнянням:

$$4[Cu]+ \{O_2\} = 2(Cu_2O), \quad (3.1)$$

$$[Me] + (Cu_2O) = (MeO) + 2\,[Cu] \quad (3.2)$$

так як домішки (тут *Me* – двовалентний метал), на відміну від міді, мають більше спорідненість до кисню, і сумарний процес рафінування описується реакцією:

$$[Me] + 0{,}5[O_2] = (MeO) \quad (3.3)$$

Пружність дисоціації оксиду окислювача буде більше пружності дисоціації оксиду домішки. Оксиди металів спливають на поверхню ванни і ошлаковуються кварцовим флюсом. Утворення шлаку продовжується до тих пір, поки не буде досягнуто рівність пружності дисоціації оксиду міді $p_{O_2[Cu_2O]}$ та оксиду домішки $p_{O_2[MeO]}$:

$$p_{O_2[Cu_2O]} = p_{O_2[MeO]}.$$

Поки не буде досягнута рівновага реакції непрямого окислення домішок, тиск дисоціації оксиду домішки поступово зростає зі зменшенням її вмісту в рафінованому металі (рис. 3.18). Це призводить до ускладнення процесу окислення домішки. Водночас кінцева концентрація домішки в металі визначається значеннями тисків дисоціації оксидів основного металу і самої домішки, і вона не залежить від початкової концентрації домішки [26].

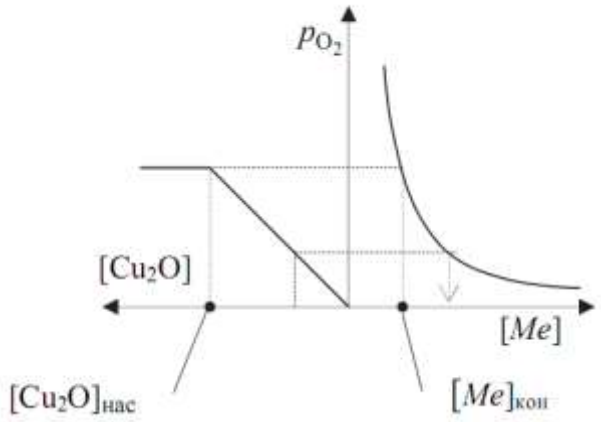


Рисунок 3.18 – Схема видалення домішок при окислювальному рафінуванні міді

В умовах процесу концентрація закису міді постійна і близька до насиченого розчину, температура процесу також щодо постійна и тому $p_{O_2[Cu_2O]}$ =const і дорівнює : 10^{-6} атм. при температурі 1357 К и 10^{-4} атм. при температурі 1473 К.

Дисоціація оксиду домішки описується рівнянням:

$$2MeO \leftrightarrow Me + O_2. \qquad (3.4)$$

з константою рівноваги К:

$$K = p_{O_2[MeO]} \frac{\alpha^2_{(MeO)}}{\alpha^2_{[Me]}} = p_{O_2[Cu_2O]} \frac{\alpha^2_{(MeO)}}{\alpha^2_{[Me]}}$$

де $\alpha_{(MeO)}$ - активність оксиду домішки в шлаку,

$\alpha_{[Me]}$ - активність домішки в міді.

Можна стверджувати, що для кожного рівня температури у ванні під час реакції встановлюється рівновага між Cu_2O, MeO, Cu і Me.

У процесі рафінування постійними залишаються: концентрація металевої міді; концентрація оксиду міді, оскільки розплав насичений киснем; концентрація оксиду домішки через його низьку розчинність у мідному розплаві. При малих концентраціях домішок коефіцієнти їх активності майже дорівнюють одиниці, а рівноважна концентрація домішок у розплаві MeN (мольна частка), завдяки її малому значенню, відповідає її активності. Ця концентрація пов'язана з константою рівноваги реакції.

Теоретично межа видалення домішок визначається термодинамічним аналізом реакцій окиснення в умові їхнього рівноважного стану. Кінцева концентрація домішок у розплаві розраховується з врахуванням відповідного рівняння.

$$K = \frac{1}{N_{Me}}.$$

визначається величиною зменшення енергії Гіббса:

$$\lg[Me] = -\lg K = \frac{\Delta G}{RT} + \lg[Me]_{\text{нас}}$$

де $[Me]_{\text{нас}}$ – максимальна концентрація (розчинність) домішки, обмежено розчинної в розплаві міді при температурі процесу, мольная частка.

Ефективність процесу рафінування значною мірою залежить від правильного вибору флюсу, який має хімічну активність стосовно оксиду небажаної домішки. Такий флюс утворює стійке сполучення з оксидом домішки, що дозволяє зменшити концентрацію вільного оксиду в шлаку і сприяє зміщенню рівноваги між шлаком та домішкою у напрямку її повного вилучення до шлакової фази. Крім того, домішки можуть видалятися з розплаву шляхом реакції:

$$Me' + Me''O \leftrightarrow Me'' + Me'O$$

де Me′ и Me″– домішки, але спорідненість до кисню у Me′ більше, ніж у Me″.

У порядку зменшення спорідненості до кисню метали розташовані у ряд Al > Si > Mn > Zn > Sn > Fe > Ni > As > Sb > Pb > Bi. При фіксованій температурі та насиченні розплаву міді її оксидом залишкова концентрація домішок, що видаляються, тим менше, чим більша їх спорідненість до кисню. Це зумовлено зниженням ізобарного потенціалу ΔG° реакцій окислення домішок. У реальних умовах всі домішки вигорають одночасно, проте з різною швидкістю. Ця швидкість залежить від низки факторів, таких як співвідношення концентрацій, здатність до утворення шлаку, летючість, швидкість окисних реакцій та інші чинники.

Потенціал можливостей окислення та видалення домішок на стадії окислювання під шлаком визначався шляхом розрахунку ізобарних потенціалів основних реакцій процесу. Зменшення ізобарного потенціалу реакцій окислення головних домішок ілюструє ступінь зміни їх спорідненості до кисню. Це, відповідно, вказує на можливість їх окислення та подальшого видалення з міді (рисунок 3.19).

$4A1 + 3O_2 \rightarrow 2A1_2O_3$	-1672000 +314T	(3.5)
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	-877800+ 180T	(3.6)
$4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3$	-652000 +217T	(3.7)
$4Sb + 3O_2 \rightarrow 2Sb_2O_3$	-698000 + 268T	(3.8)
$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	-346940 + 96T	(3.9)
$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$	-267520 + 75,2T	(3.10)
$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO$	-217360+ 96T	(3.11)
$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$	-167200+ 75,2T	(3.12)

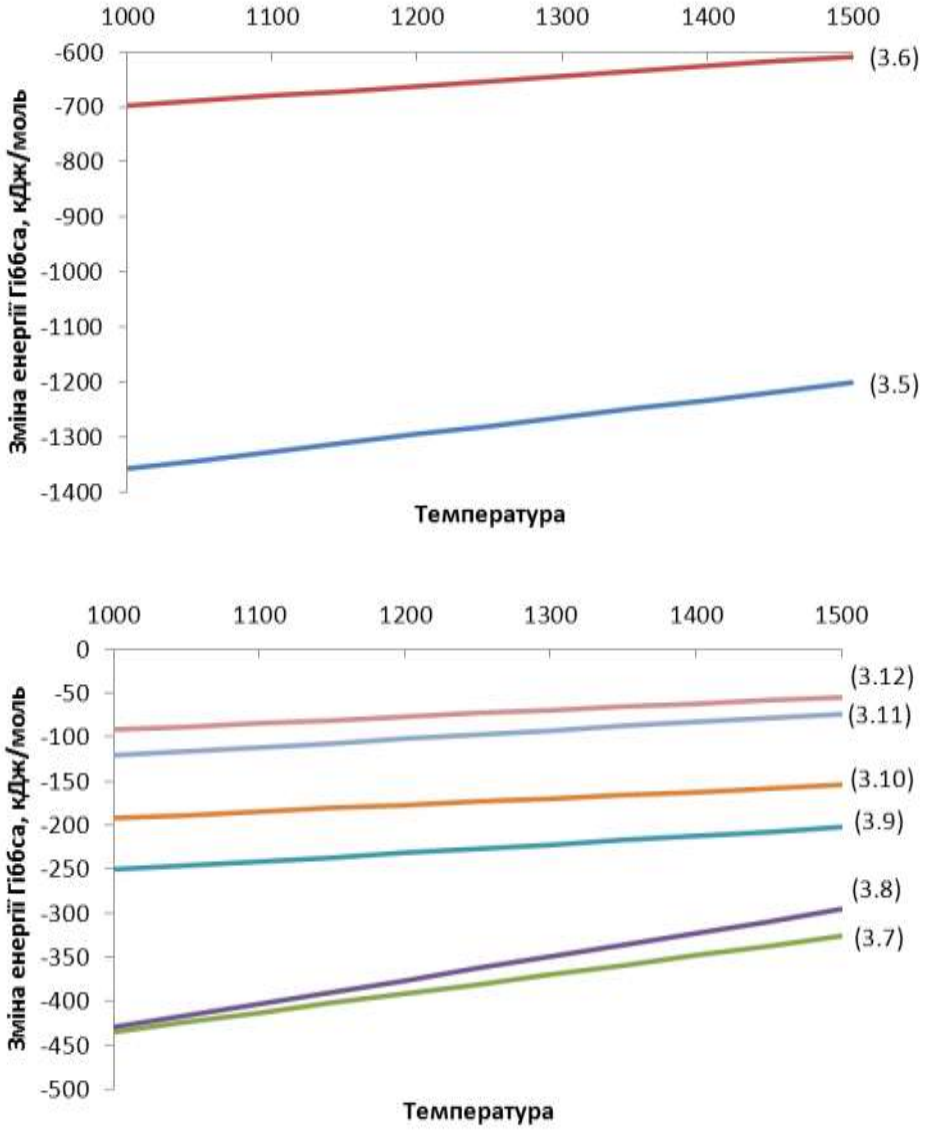


Рисунок 3.19 – Зміна ізобарних потенціалів реакцій (3.5 - 3.12) вогневого рафінування міді

Термодинамічні розрахунки (рисунок 3.19) демонструють, що окислювальні реакції із формуванням чистих оксидів відповідних елементів у продуктах можливі за температури в межах 1100–1500 °C, що дозволяє перевести ці елементи у шлак або випарити їх із поверхні.

Відповідно до термодинамічних оцінок, при температурі 1100 °C вміст кисню в мідному розплаві в цей період може досягати 0,29–0,34 % залежно від складу металу. При цьому первинний склад шлакової фази змінюється завдяки варіації концентрації оксидів у спливаючих продуктах окислювання. Отже,

застосування методів рафінування міді через продування розплаву окислювальним газом під шаром первинного шлаку наражається на термодинамічні обмеження. Решткова концентрація домішок у розплаві залежить як від рівня кисню в металі, так і від активності оксидів цих домішок у шлаку. Чим нижча активність оксидів домішок в шлаку, тим ефективніше відбувається очищення через зміщення рівноваги реакцій окислювання домішок у бік утворення продуктів реакції.

Щоб підвищити ефективність рафінування міді, активність реакційних продуктів у шлаку зменшують шляхом їх зв'язування у стабільні хімічні сполуки всередині шлаку. При цьому враховується вплив часу, необхідного для домінуючого окислювання кожної групи шкідливих домішок. Рівноважний вміст домішок у металі визначається реакціями, що відбуваються на поверхні контакту між шлаком і металом, а їх швидкість залежить від питомої площі взаємодії фаз. Водночас, швидке підвищення температури і повільне утворення шлаків перешкоджають значному зниженню кількості домішок у металі через зменшення міцності оксидів та збільшення їхньої концентрації в шлаковій фазі.

3.6 Дослідження впливу флюсу на рафінування міді

Використання рафінувальних флюсів у процесі плавки мідних сплавів має на меті очищення розплаву від металевих домішок, неметалічних включень і газів. Основна дія цих флюсів полягає у розчиненні та утриманні забруднень або в хімічних реакціях між флюсом і домішками, які потрібно видалити. У результаті таких взаємодій утворюються хімічні сполуки, що згодом відокремлюються у вигляді шлаків.

Аналіз діаграм стану системи мідь-домішки дозволяє визначити низку елементів, які необхідно застосовувати для введення рафінувальних добавок в мідні розплави. До них належать лужні метали, зокрема натрій і калій, які хімічно не реагують із міддю.

Процес рафінування мідних розплавів від металевих домішок складається з двох взаємопов'язаних стадій: окислення домішок і ошлаковування утворених сполук. У відомих складах флюсів обидва процеси відбуваються паралельно, що суттєво знижує їх рафінувальну ефективність.

Для покращення рафінувального ефекту окислювальної обробки пропонується виконувати два послідовні етапи. Спочатку необхідно обробити розплав такими добавками, які сприяють окисленню домішок із більшою спорідненістю до кисню порівняно з основою сплаву. На другому етапі проводиться ошлаковування оксидів металів за допомогою спеціально підібраних сполук.

Важливо, щоб вибрана хімічна сполука, яка переводить домішки в оксиди, була інертною до міді. Для оцінки можливості проведення реакцій окислення і підбору відповідних хімічних компонентів було виконано розрахунки констант рівноваги можливих реакцій. Ці розрахунки здійснювалися за методикою М. І. Темкіна і Л. А. Шварцмана.

Рекомендується проводити очищення мідних розплавів у два окремих етапи—спочатку окислення домішок, а потім їхнє ошлаковування. Як окиснювачі можна використовувати сульфат калію (K_2SO_4), карбонат натрію (Na_2CO_3) і кварцит (SiO_2).

На сьогодні найпоширенішим методом є подача рафінувальних добавок на поверхню розплаву, однак така технологія значно знижує ефективність рафінування через те, що домішки рівномірно розподілені по всьому об’єму ванни печі. Внесення добавок на дзеркало металу з подальшим перемішуванням також не забезпечує повного виконання необхідних процесів. Тому найбільш доцільним є введення таких компонентів безпосередньо на дно печі. Щільність використаних матеріалів (K_2SO_4—2,6 г/см³, Na_2CO_3—2,5 г/см³, SiO_2—2,62 г/см³) значно менша за щільність міді (8,9 г/см³). Таким чином, піднімаючись із дна печі до верхнього шару розплаву, тверді окисники й компоненти для шлакування можуть більш якісно виконувати своє завдання.

Необхідна кількість окиснювача, попередньо загорнутого у щільний папір, розміщували під ковпаком занурюючого пристрою прямо на поверхні металу і опускали на дно плавильної ванни. За допомогою ручки пристрою проводили кругові рухи інструментом. Після 1-2 хвилин занурення пристосування витягали з розплаву, робили паузу і повторювали операцію з речовиною, призначеною для ошлаковування.

Особливо варто зазначити, що під час приготування розплаву та рафінува́льної обробки поверхня металу була покрита шаром прожареного деревного вугілля. Це забезпечувало захист розплаву від контакту з атмосферою печі чи цеху, а також сприяло зменшенню втрат тепла через поверхню металу.

На початковій стадії дослідження ефективності рафінува́ння з використанням сполук K_2SO_4 (окисник) та Na_2CO_3 (ошлаковуюча речовина), їх загальна маса становила 1 % від маси металу. Одним зі способів прискорення та покращення процесу видалення домішок є застосування порошкоподібних флюсів, які завантажуються на поверхню розплаву або вводяться безпосередньо всередину його об’єму. До складу рафінува́льних флюсів можуть входити натрієвий гексаметафосфат, мідний фосфід, кальцит тощо.

Додавання натрієвого гексаметафосфату ($Na_6P_6O_{18}$), мідного фосфіду (Cu_3P) та оксиду кальцію (CaO) сприяє утворенню кислого шлаку низької в’язкості, а також зв'язуванню певних домішкових елементів у складні сполуки. Цей процес відбувається завдяки взаємодії оксидів домішок із P_2O_5, Na_2O і CaO.

$$3PbO_2 + P_2O_5 = Pb_3(PO_4)_2 + 1{,}5O_2, \quad (3.13)$$

$$3ZnO + P_2O_5 = Zn_3(PO_4)_2, \quad (3.14)$$

$$3Na_2O + Sb_2O = 2Na_2SbO_4, \quad (3.15)$$

$$Sb_2O_5 + 3CaO = Ca_3(SbO_4)_2, \quad (3.16)$$

$$As_2O_5 + 3CaO = Ca_3(AsO_4)_2, \quad (3.17)$$

$$Fe_2O_3 + P_2O_5 = 2FePO_4, \quad (3.18)$$

$$SnO_2 + 2CaO = Ca_2SnO_4. \quad (3.19)$$

Реакції, зазначені у пунктах 3.13-3.17, можливо реалізувати з термодинамічної точки зору, тоді як реакції 3.18-3.19 є термодинамічно неможливими (див. рис. 3.20). Найбільш негативний потенціал мають реакції 3.13 та 3.16, а позитивніший – реакції 3.18 і 3.19. Процеси переходу оксидів свинцю, сурми і миш'яку в шлак відбуваються значно швидше, ніж у випадку з оксидом цинку. Утворення оксидів заліза та олова виявляється неможливим. Для додаткового очищення міді від свинцю використовується кварцевий флюс, який забезпечує зв'язування PbO у силікат.

$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3 \quad (3.20)$$

Проте, як показують термодинамічні розрахунки, вірогідніше протікання наступної реакції (рисунок 3.21):

$$2PbO + 3SiO_2 = 2PbSiO_4 + Si. \quad (3.21)$$

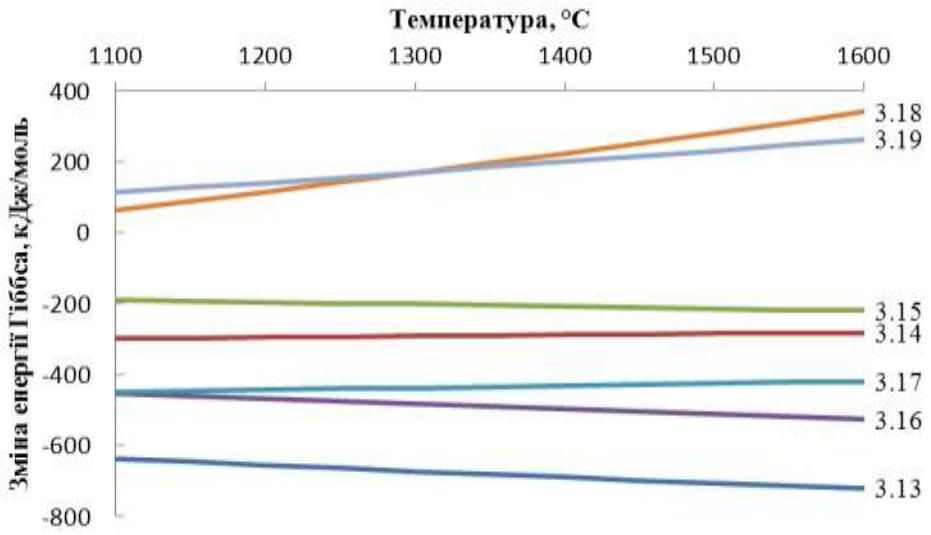


Рисунок 3.20 – Залежність енергії Гіббса від температури для реакцій видалення домішок, реакції (3.13 – 3.19)

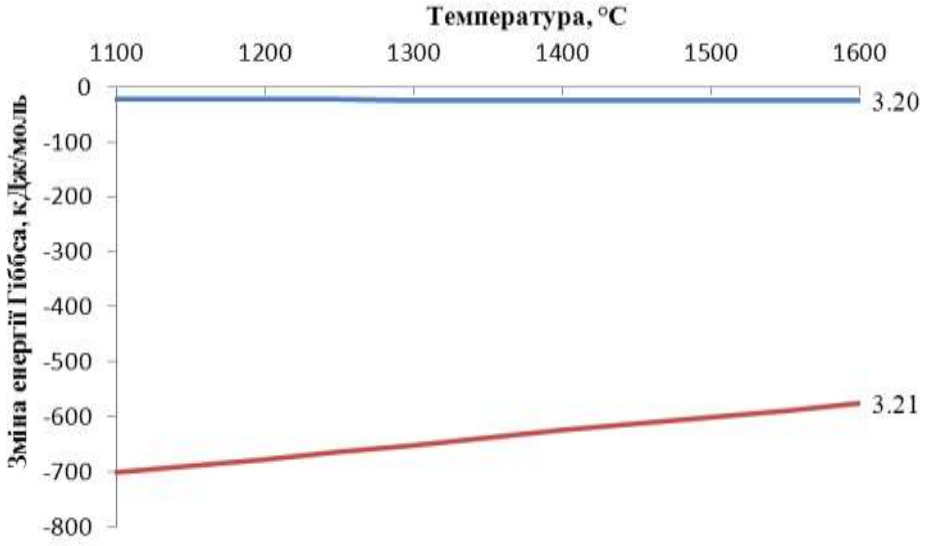


Рисунок 3.21 – Залежність енергії Гіббса реакцій утворення силікатів свинцю від температури, реакції (3.20) і (3.21)

Утворення силікату свинцю сприяє переходу свинцю в шлак завдяки меншій густині силікату порівняно з глетом (PbO).

Очищення мідного розплаву від нікелю поліпшується додаванням оксиду заліза Fe_2O_3, що забезпечує утворення феритних шлаків. Припускається перебіг таких реакцій утворення фериту нікелю:

$$NiO + Fe_2O_3 = (NiO \cdot Fe_2O_3) \quad (3.22)$$

$$2Ni + O_2 + Fe_2O_3 = 2(NiO \cdot Fe_2O_3) \quad (3.23)$$

Ізобарний потенціал утворення фериту нікелю за наявності кисню значно перевищує ізобарний потенціал взаємодії між оксидами нікелю та заліза (рисунок 3.22). Додавання оксидів заліза на завершальному етапі окислювального рафінування дає змогу знизити вміст нікелю до сотих часток відсотка.

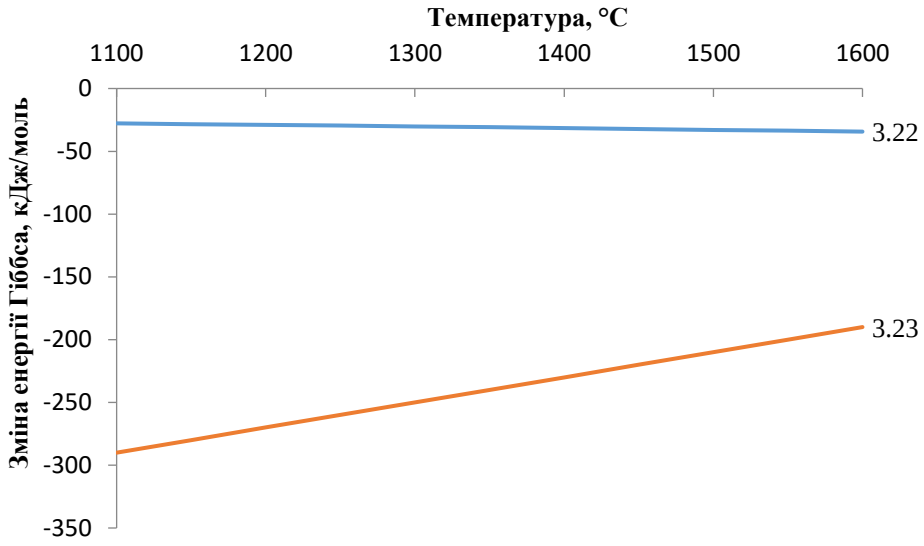


Рисунок 3.22 – Залежність енергії Гіббса реакцій утворення фериту нікелю від температури для реакції (3.22) і (3.23)

У результаті використання порошкоподібних флюсів у визначеній послідовності можна досягти високого рівня очищення мідного розплаву від супутніх домішок, таких як залізо, цинк, миш'як, сурма, нікель.

Під час проведення досліджень вогневого рафінування до розплаву додавали фосфід міді Cu_3P. Вплив цього фосфіду оцінювали за рівнем очищення основних легуючих домішок, а саме олова, свинцю, цинку і сурми. У таблиці 3.2 наведено концентрацію цих домішок до й після введення фосфіду міді в розплав.

Як показано в таблиці, додавання фосфіду міді під час вогневого рафінування сприяє зниженню вмісту зазначених домішок. Використовуючи стандартні методики, здійснили фізико-хімічний аналіз впливу фосфіду міді в процесі рафінування вторинної міді. Наявність у розплаві розчиненого кисню та закису міді створює умови для перебігу наступних реакцій:

Таблиця 3.2 – Хімічний склад домішок при проведенні досліджень по рафінуванні міді

Домішка	До введення Cu_3P, %	Після введення Cu_3P, %
Sn	0,08050	0,06400
Pb	0,09610	0,07240
Zn	0,02120	0,00652
P	0,00019	0,00029
Mn	0,01100	0,00139
Fe	0,00149	0,00010
Si	0,00304	0,00216
Ni	0,02690	0,01710
Mg	0,00123	0,00024
Cr	0,00314	0,00137
As	0,00210	0,00106
Se	0,00010	0,00010
Sb	0,00201	0,00149
Cd	0,00063	0,00042
Ag	0,01090	0,01040
Co	0,00411	0,00323
S	0,00050	0,00050
Ti	0,00157	0,00062
всього	0,26671	0,18339
O_2	0,1667	0,1148
Cu	99,56659	99,70181

$$2Cu_3P + 4O_2 = 3Cu_2O + P_2O_5 \quad (3.24)$$

$$2Cu_3P + 5{,}5O_2 = 6CuO + P_2O_5 \quad (3.25)$$

$$2Cu_3P + 2{,}5O_2 = 6Cu + P_2O_5 \quad (3.26)$$

$$5CuO + 2Cu_3P = 11Cu + P_2O_5 \quad (3.27)$$

$$5Cu_2O + 2Cu_3P = 16Cu + P_2O_5 \quad (3.28)$$

Характер зміни потенціалу Гіббса для реакцій (3.24 - 3.28) наведено на рисунку 3.23.

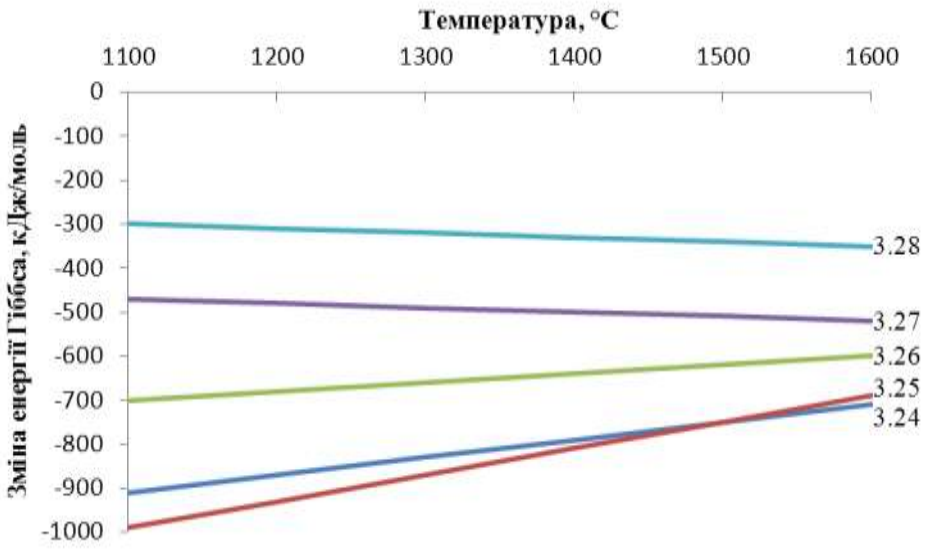


Рисунок 3.23 – Залежність енергії Гіббса реакцій утворення при взаємодії Cu_3P з розчиненим в розплаві киснем і із закисом міді для реакції (3.24 - 3.28)

Наведені реакції сприяють формуванню стійкого оксиданта P_2O_5 і відновленню оксидів міді. Як видно з рисунка 3.8, найбільший пріоритет мають реакції (3.24) та (3.25). Також розглядається реакція дисоціації фосфіду міді.

$$Cu_3P = 3Cu + P \quad (3.29)$$

У досліджуваному температурному діапазоні спостерігається зміна потенціалу Гіббса згідно з рівнянням $\Delta G = 455{,}16 - 0{,}171T$, що є малоймовірним через необхідність суттєвого підвищення температури для забезпечення реакції та досягнення необхідних значень потенціалу Гіббса.

На наступному етапі відбувається окислення домішок із утворенням сульфатних сполук, які переходять у шлак. Цей процес можна описати такими реакціями:

$$3Pb + 8Cu_2O + 2Cu_3P = Pb_3(PO_4)_2 + 22Cu, \quad (3.30)$$

$$3Zn + 8Cu_2O + 2Cu_3P = Zn_3(PO_4)_2 + 22Cu, \quad (3.31)$$

$$Fe + 4Cu_2O + Cu_3P = FePO_4 + 11Cu, \quad (3.32)$$

$$Sn + 2Cu_2O = SnO_2 + 4Cu, \quad (3.33)$$

$$2Sb + 3Cu_2O = Sb_2O_3 + 6Cu, \quad (3.34)$$

$$3P + 7{,}5PbO_2 + P_2O_5 = 2{,}5Pb_3(PO_4)_2, \quad (3.35)$$

$$3Cu_3P + 7{,}5PbO_2 + P_2O_5 = 2{,}5Pb_3(PO_4)_2 + 9Cu, \quad (3.36)$$

$$Cu_3P + 5{,}5PbO_2 + 1{,}333P_2O_5 = 1{,}833Pb_3(PO_4)_2 + 3CuO, \quad (3.37)$$

$$7O + 2Sn + 2Cu_3P = Sn_2P_2O_7 + 6Cu, \quad (3.38)$$

$$3O + 2Sb + 3Cu_3P = Sb_2O_3 + 3Cu_3P, \quad (3.39)$$

$$3ZnO + P_2O_5 = Zn_3(PO_4)_2. \quad (3.40)$$

Зміна потенціалу Гіббса для реакцій (3.30 – 3.34) наведено на рисунку 3.24, а для реакцій (3.35 – 3.40) наведено на рисунку 3.25.

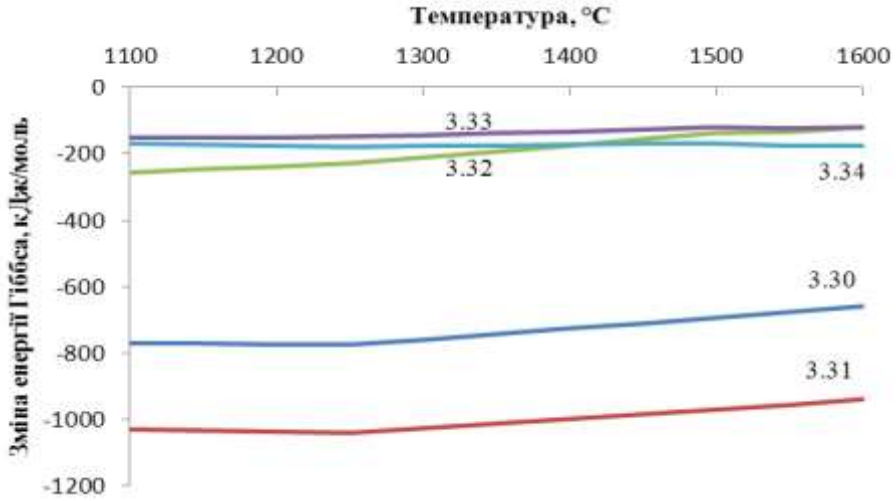


Рисунок 3.24 – Зміна потенціалу Гіббса реакцій утворення фосфатів і оксидів домішок для реакцій (3.30 – 3.34)

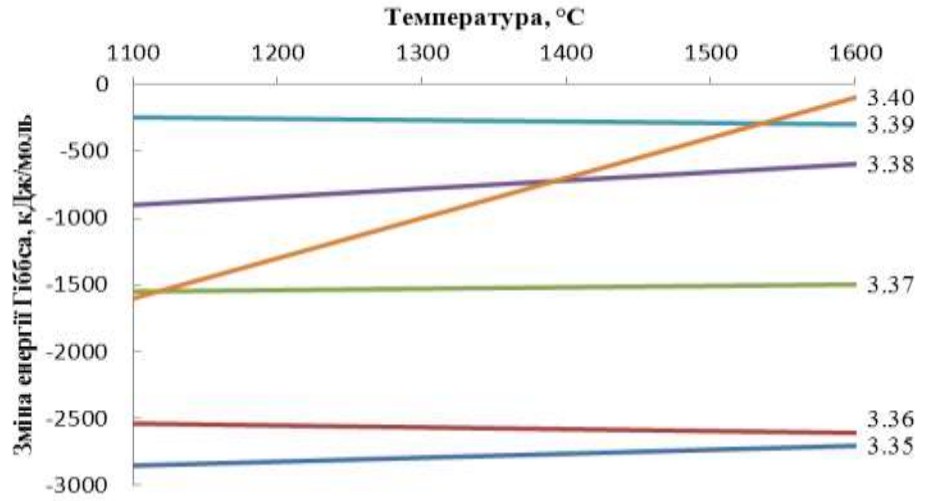


Рисунок 3.25 – Зміна потенціалу Гіббса реакцій утворення фосфатів і оксидів домішок для реакцій (3.35 – 3.40)

Аналіз термодинамічних розрахунків свідчить про високу ймовірність протікання всіх розглянутих реакцій, причому реакції (3.31) та (3.30) характеризуються вищою швидкістю у порівнянні з іншими, як ілюструється на рисунку 3.24. Згідно з даними рисунка 3.25, реакції утворення фосфату свинцю мають перевагу над процесами утворення фосфатів інших домішок, при цьому найбільш вираженою є реакція (3.35). Реакції (3.36) і (3.37) демонструють подвійний механізм, залучаючи як окисник P_2O_5, так і каталізатор у вигляді фосфіду міді Cu_3P. Що стосується реакції (3.40), її слабко виражений характер за величиною зміни потенціалу Гіббса вказує на можливість утворення фосфату цинку, що сприяє певній точності вогневого рафінування міді.

Особливий інтерес викликають реакції (3.38) та (3.39), які демонструють помітну дію каталізатору — фосфіду міді в умовах взаємодії з розчиненим у розплаві киснем. Каталітичний ефект стає особливо значущим при температурах у межах 1000–1300 °C, що відповідає діапазону температур процесу вогневого рафінування. У результаті забезпечується точність вогневого рафінування міді із застосуванням фосфіду міді Cu_3P.

Механізм видалення залишкових домішок передбачає два етапи. На першому етапі формується окисник P_2O_5, тоді як другий етап характеризується утворенням фосфатів домішок свинцю, цинку та олова з подальшим переведенням їх до шлаку. У ході досліджень були підтверджені також каталітичні властивості фосфіду міді під час прецизійного вогневого рафінування міді.

Проведено також експериментальні роботи зі встановлення ступеня очищення міді від основних домішок (рисунки 3.26 – 3.28). Після завершення процесів окислення та стандартних процедур рафінування вимірювався вміст сторонніх елементів у міді. Додатково був внесений порошок фосфіду міді Cu_3P, після чого проби бралися кожні п’ять хвилин протягом 30 хвилин для аналізу. Найбільш значущим було зниження концентрації цинку з 0,0212 % до 0,00652 %, що становило 69,2 %. Вміст сурми знизився з 0,00201 % до 0,00149

% (25,8 %), олова — з 0,0961 % до 0,0724 % (24,7 %), а свинцю зменшився з 0,0805 % до 0,064 % (20,5 %).

У цілому сума всіх домішок (за винятком кисню) в очищеній міді зменшилася з 0,26671 % до 0,18339 %, що відповідає загальному зниженню на 31,2 %. Водночас вміст міді зріс із 99,56659 % до 99,70181 %, що дозволило покращити її якість — з марки М3 до М2.

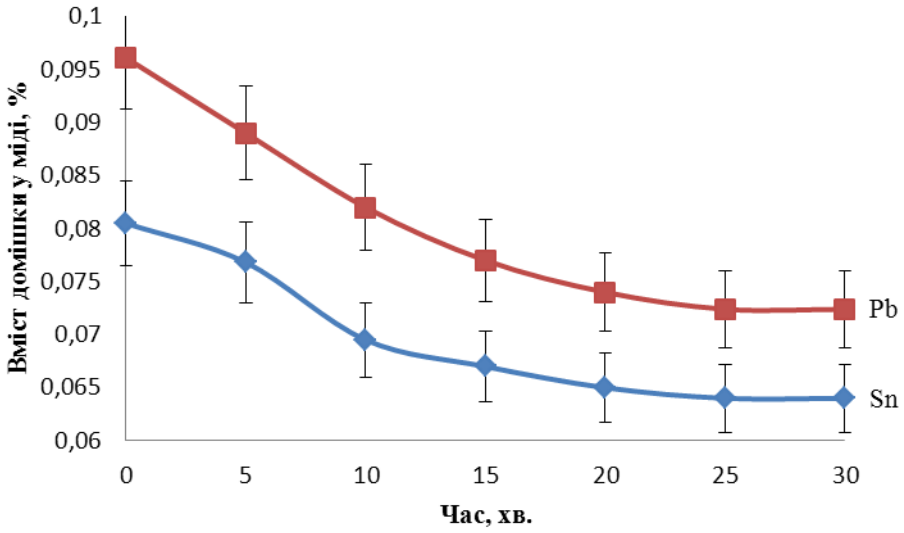


Рисунок 3.26 – Рафінування міді від домішок олова та свинцю

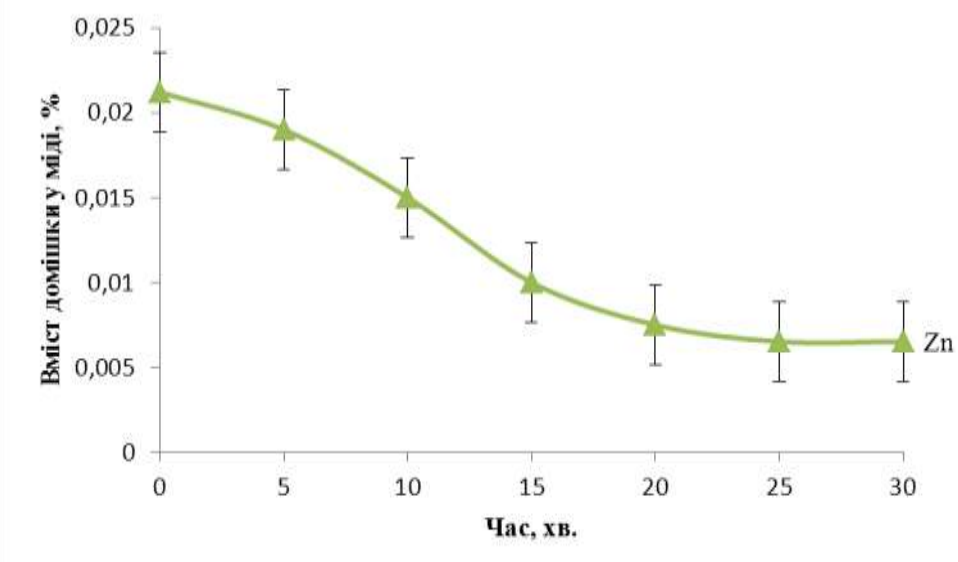


Рисунок 3.27 – Рафінування міді від домішки цинк

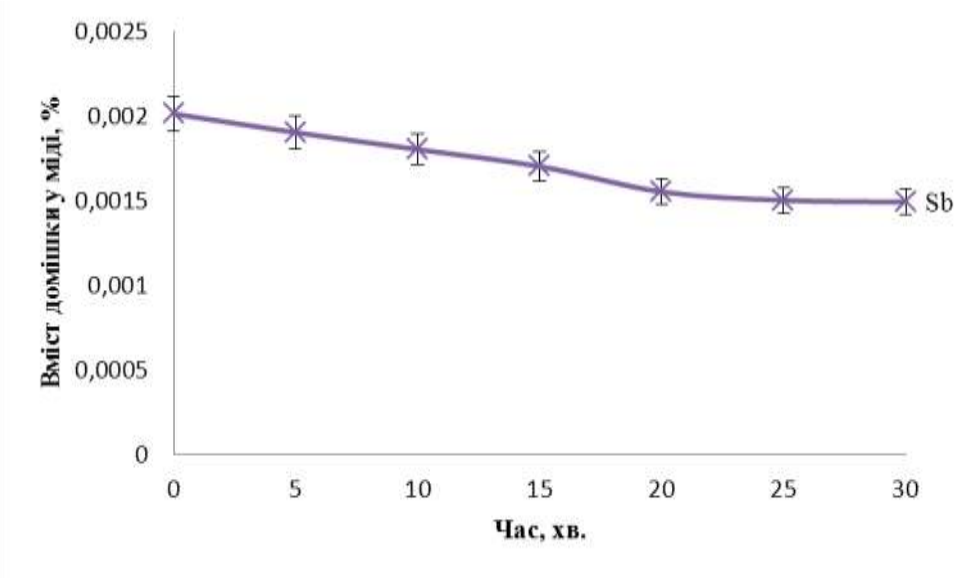


Рисунок 3.28 – Рафінування міді від домішки сурми

Використання фосфористої міді як додаткового розкислювача на етапі вогневого рафінування сприяло покращенню якості мідних анодів. Завдяки цьому вдалося зменшити кількість анодів із поверхневими дефектами в середньому на 3 %, а з прихованими дефектами — на 5,8–8,8 %. Експлуатація ділянки електролітичного рафінування на таких анодах показала підвищення середнього виходу по струму в товарних ваннах на 4,0–5,2 %, що забезпечило додатковий приріст у виробництві катодної міді до 12 тонн щомісяця.

3.7 Висновки

У розділі розглянуто основні домішки в металі мідь, їхні діаграми стану та вплив на властивості матеріалу. Серед найбільш поширених домішок відзначено вісмут, сурму, свинець, сірку та кисень. За характером взаємодії з міддю всі домішки умовно поділено на три групи.

До першої групи належать домішки, які розчиняються у твердій міді (алюміній, залізо, нікель, цинк, срібло тощо). За низької концентрації вони лише незначно впливають на властивості металу. Друга група об’єднує елементи (вісмут, свинець, сурму), які практично не розчиняються в міді та формують легкоплавкі евтектики, що суттєво погіршують фізико-механічні й

технологічні характеристики матеріалу. До третьої групи віднесено переважно неметалічні елементи, такі як кисень, сірка, фосфор, миш'як і селен. Ці елементи утворюють із міддю хімічні сполуки, які призводять до структурного руйнування матеріалу під час обробки як у гарячому, так і в холодному стані.

Виконано термодинамічний аналіз найважливіших реакцій, які відбуваються при рафінуванні міді. Було встановлено, що за постійної температури та насичення мідного розплаву її оксидом залишкова концентрація домішок зменшується зі зростанням спорідненості цих домішок до кисню. Реакції окиснення можуть проходити за умови утворення чистого оксиду відповідних елементів з подальшим переходом їх до шлаку або випаровування з поверхні.

Процес очищення мідних розплавів від шкідливих домішок запропоновано здійснювати у два етапи: спершу проводити окислення, а згодом — ошлаковування домішок. У першому етапі вивчено рафінуючі властивості сполук K_2SO_4 (окисника) і Na_2CO_3 (речовини для ошлаковування), сумарна маса яких становила 1 % від загальної маси металу.

На другому етапі досліджено вплив фосфіду міді Cu_3P на ефективність очищення. Міра очищення оцінювалась за основними легуючими домішками: оловом, свинцем, цинком і сурмою. Найбільш вдало вдалося видалити цинк: його концентрацію було зменшено з 0,0212 % до 0,00652 %, що становить 69,2 %. Вміст сурми зменшився з 0,00201 % до 0,00149 %, тобто на 25,8 %. Олово було знижено з 0,0961 % до 0,0724 %, що склало 24,7 %, а концентрацію свинцю скорочено з 0,0805 % до 0,064 %, що відповідає зниженню на 20,5 %.

Аналіз складу рафінованої міді виявив, що загальний вміст домішок (окрім кисню) зменшився з 0,26671 % до 0,18339 %, що становить зниження на 31,2 %. При цьому вміст міді зріс із 99,56659 % до 99,70181 %, що дозволило підвищити клас міді з М3 до М2.

Використання додаткового розкислювача — фосфіду міді Cu_3P — на етапі вогневого рафінування позитивно вплинуло на якість мідних анодів. Це сприяло зменшенню кількості анодів із поверхневими дефектами в середньому

на 3 % та зменшенню долі анодів із прихованими дефектами до 8,8 %. Ефективність роботи ділянки електролітичного рафінування за умов використання таких анодів покращилася завдяки підвищенню середнього струмового виходу в товарних ваннах на 4,0–5,2 %, що забезпечило додатковий приріст виробництва катодної міді на близько 12 тонн щомісяця.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих виробничих чинників

Виробництво міді, засноване на переплавці вторинної сировини, є значним джерелом екологічного навантаження на довкілля. Основні викиди, що відбуваються в ході плавки та рафінування міді, формуються через аспіраційні гази, які виділяються з печей вогневого рафінування та міксерів машин напівбезперервного лиття. Проведений теоретичний аналіз свідчить, що ключовими компонентами таких газових викидів є оксид вуглецю, діоксид азоту та оксиди кольорових металів.

Крім того, під час вогневого рафінування міді до числа шкідливих факторів належать:

- теплове випромінювання під час переливу металу, видалення шлаків і очищення печі;

- викиди металу при додаванні шихти, видаленні шлаків і заливці металу;

- шум і вібрація від роботи обладнання;

- функціонування вантажопідйомних механізмів.

За санітарними нормами проектування промислових підприємств визначено такі гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони виробничих приміщень (мг/м³):

- оксид вуглецю – 20;

- діоксид азоту – 2,0;

- оксиди кольорових металів – 0,5.

Основними шкідливими факторами у виробничому цеху залишаються теплові, газові й пилові виділення, а також підвищений рівень шуму і вібрації. Окремі технологічні операції супроводжуються значним фізичним навантаженням працівників. Найінтенсивніше виділення тепла

спостерігається під час плавлення та розливу чистої міді і шлаку, тоді як кристалізація злитків супроводжується помірно високим тепловиділенням [41].

Джерелом значного тепловиділення є завантажувальне вікно відкритої відбивної печі. При температурах у діапазоні від 680 °C до 880–1040 °C воно інтенсивно випромінює тепло, що створює несприятливі умови праці, особливо у спекотний літній період. Інтенсивність випромінювання на робочих місцях біля завантажувального вікна варіюється залежно від його стану та відстані, досягаючи до 6500 Вт/м², що суттєво перевищує встановлені норми.

У разі неповного окислення в повітрі робочої зони може накопичуватися оксид вуглецю (II). Значна його кількість також виявляється у відхідних газах. Окрім цього, серед шкідливих чинників, які впливають на умови праці співробітників, слід виділити шум, вібрацію, надмірну яскравість електричних дуг та розігрітого матеріалу.

У технологічних процесах плавки вторинної міді основними потенційними небезпеками є ризик ураження електричним струмом та травматизм, пов’язаний із рухомими машинами й механізмами. Джерелами прихованої небезпеки дії електричного струму виступають електроустановки. Робота електротермічного обладнання додає ризику теплового ураження для персоналу.

Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих чинників, а також карта умов праці плавильника мідного брухту наведені у таблиці 4.1. Згідно з отриманими результатами, умови праці при виробництві вторинної міді характеризуються перевищенням нормативних значень рівня інфрачервоного випромінювання, шуму та вібрації. Крім того, у повітрі робочої зони зафіксоване перевищення допустимих концентрацій пилу та оксиду вуглецю.

На основі проведеного аналізу ці умови праці класифікуються як III клас 3 ступеня складності. Таке середовище робить робоче місце особливо шкідливим і важким для роботи.

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого трудового процесу плавильника мідного брухту. Робоче місце – стаціонарна відбивна піч

№ п/п	Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	3 клас: шкідливі та небезпечні умови та характер праці			Тривалість дії фактора за зміну, %
				1 ст.	2 ст.	3 ст.	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м^3: 3 клас небезпеки Двоокис азоту	20	28	1,4 р			92,36
2	Пил, переважно фіброгенної дії, мг/м^3	2	10,4		5,2р		92,36
3	Шум, дБА	80	84	4			92,36
4	Вібрація (загальна),дБ	92	101		9		92,36
5	Мікроклімат у приміщенні (теплий період): - температура, ^{o}C; - інфрачервоне випромінювання, Вт/м^2	13-26 140	38 2492			12 2352	
6	Тяжкість та напруженість праці	категорія праці – тяжка, III напружена					

Працівникам цеху надаються такі пільги: пенсія на пільгових умовах, додаткова відпустка, збільшена заробітна плата до 24 %, безкоштовне забезпечення лікувально-профілактичним харчуванням (молоко або рівноцінні харчові продукти, газована солона вода), а також скорочений робочий час.

4.2 Виробнича санітарія

Мікроклімат робочої зони визначається такими параметрами, як температура, відносна вологість, швидкість руху повітря та теплове

випромінювання. Відповідно до категорії трудової діяльності, яка за рівнем важкості відноситься до третьої категорії, а також з урахуванням характеристик приміщення щодо надлишків теплового випромінювання, із врахуванням пори року (теплий, перехідний або холодний періоди), встановлюються нормативні значення показників мікроклімату. Ці параметри регулюються згідно з вимогами Санітарних норм, наведені в таблиці 4.2 [42].

Таблиця 4.2 – Оптимальні і допустимі норми температури, відносної вологості і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень

Період року	Категорія робіт	Температура, ºС					Відносна вологість, %		Швидкість руху, м/с	
		Оптимальна	допустима				Оптимальна	Допустима на робочих місцях постійних і непостійних, не більш	Оптимальна	Допустима на робочих місцях постійних і непостійних
			Верхня межа		Нижня межа					
			На робочих місцях							
			По стій них	Не постійних	По стій них	Не постійних				
Холод-ний	Важка - III	16-18	19	20	13	. 12	40-60	75	0,3	Не більше 0
теплий	Важка - III	18-20	26	28	15	13	40-60	75 (при 24 ºС)	0,4	0,2-0,6

Виходячи з інформації з таблиці, видно, що в холодний період дотримані всі необхідні умови. Однак у теплий період температурні показники значно перевищують допустимі межі. Це вимагає вжиття заходів для збільшення кількості вентиляційних отворів та встановлення додаткових витяжок.

Згідно із санітарною характеристикою, виробничі процеси поділяються на чотири групи:

1) з нормальними умовами праці, де до складу санітарно-побутових приміщень входять гардеробні, умивальники, а у випадку забруднення також душові;

2) зі несприятливими умовами праці, включаючи несприятливі метеоумови, виділення шкідливих речовин та фізичну напругу. У цьому

випадку до складу входять гардеробні, умивальники, душові, а також кімнати для сушіння одягу (при сирості), знепилювання (у курних приміщеннях) або обігріву (при роботі на холоді);

3) з різко вираженими шкідливими чинниками, такими як токсичні речовини чи радіація. Комплектація приміщень включає гардеробні, умивальники, душові, кімнати для знезараження чи дезактивації одягу;

4) з особливим режимом для забезпечення якості продукції (на підприємствах харчової, медичної чи напівпровідникової промисловості). Приміщення передбачають умивальники, гардеробні з розділенням робочого й домашнього одягу, а також ізольовані виходи на вулицю у цехах зі шкідливими виділеннями. Санітарно-побутові приміщення розташовуються з навітряної сторони до цеху.

Ділянка плавки вторинної міді, де проводяться дослідження, належить до другої групи за санітарною характеристикою. Це визначає важливість побутових і допоміжних приміщень для забезпечення виробничої санітарії. На вказаній ділянці передбачене повне забезпечення працівників цеху та дослідників санітарно-побутовими приміщеннями. Комплектація включає гардеробні, душові кімнати, туалети й умивальники.

Крім того, в будівлі цеху функціонує медпункт. У кабінетах майстрів розміщені санітарні аптечки. Присутні кімнати прийому їжі, обладнані холодильником, електрокип’ятильником і апаратом газованої води.

Основними джерелами викидів під час проведення досліджень у процесі плавки та рафінування міді є аспіраційні гази з печей вогневого рафінування та міксерів машин напівбезперервного лиття. Теоретичний аналіз показав, що основними компонентами газових викидів є оксид вуглецю, двоокис азоту та оксиди кольорових металів.

У початковій технології рафінування не було передбачено контроль за відпрацьованими газами, що спричиняло певні труднощі при інтенсифікації процесу рафінування та забезпеченні безпечних умов роботи. Зокрема, це стосувалося підвищеної концентрації чадного газу в зоні печі та димоходах.

Проте протягом розробки та налаштування технології вогневого рафінування цей недолік вдалося усунути, впровадивши в комплекс спеціалізований газоаналізатор. Газоаналізатор сконструйований за індивідуальним проектом і, крім моніторингу рівня CO, забезпечує автоматичний контроль вмісту кисню, що необхідно для оперативного регулювання технологічного процесу. Також проводиться аналіз концентрації особливо шкідливих газів, таких як хлор і фтор, які можуть утворюватися у процесі рафінування залежно від характеристик завантаженої сировини.

На виробничій ділянці встановлені потужні газоочисні споруди з ефективністю очищення 98–99 %. Вони обладнані системою автоматизованого струшування рукавних фільтрів і механізмами для видалення фільтрованих відходів. Експлуатацію газоочисних споруд було розпочато одночасно з введенням комплексу рафінування загалом. Очисний процес димових газів здійснюється у два етапи: спершу видаляються великі частки в пилоосаджувальній камері, а потім дрібні частинки у рукавному фільтрі. Для нейтралізації парів кислот у склад системи очищення входить пристрій для подачі пушонки в газову суміш. Крім того, рукавні фільтри та димососи дубльовані, що забезпечує безперервну роботу системи у разі збоїв одного із компонентів.

Для забезпечення комфортних умов праці на ділянці функціонує припливно-витяжна вентиляція. Припливна вентиляція спрямована на зниження температури повітря і створення сприятливих умов роботи персоналу шляхом ефективного провітрювання приміщення. Загальнообмінна вентиляція відповідає нормам БНіП 2.04.05-91 «Опалення, вентиляція і кондиціонування», а показники температури, вологості та швидкості руху повітря – вимогам ГОСТ 12.1.005-88.

Освітлення робочих місць, незалежно від типу (природне чи штучне), має відповідати специфіці виконуваних завдань. Це особливо важливо при обслуговуванні печі вогневого рафінування, оскільки працівнику необхідно

постійно контролювати численні складні елементи технологічного обладнання під час роботи.

Природне та штучне освітлення в цеху відповідно до вимог БНіП має відповідати таким нормам: - У приміщеннях, де виконуються роботи з обслуговування устаткування печі вогневого рафінування, проведення аналізу контрольованих параметрів, обслуговування систем конденсації та очищення відхідних газів, рівень освітленості повинен становити 100 лк (при використанні газорозрядних ламп). - Для коридорів, перехідних майданчиків та обладнання, що потребує лише контролю без додаткових робіт, освітленість передбачається у межах 50–75 лк.

У виробничих приміщеннях передбачено такі типи освітлення: робоче, аварійне та ремонтне (з використанням переносних світильників). Аварійне освітлення, необхідне для продовження роботи у разі аварійного відключення основного, повинно забезпечувати на робочих місцях щонайменше 10% від норм, встановлених СНіП. Для евакуації працівників аварійне освітлення повинно гарантувати не менш як 0,3 лк на підлозі або сходах. Переносні світильники працюють від напруги 12 В, яка подається через трансформатори з ізольованими первинною та вторинною обмотками.

У приміщеннях зазвичай влаштовують системи загального та локального освітлення залежно від розташування обладнання та робочих місць.

Як джерела світла використовуються:

- Лампи ДРЛ – для стельового освітлення основної виробничої зони та для зовнішнього освітлення.

- Лампи розжарювання – у допоміжних приміщеннях та на майданчиках із короткотривалим перебуванням людей.

- Люмінесцентні лампи – для ремонтних, електротехнічних тощо приміщень.

Система аварійного освітлення має автономне живлення та забезпечує освітленість не менше ніж 10% від нормативної (але не менше 2 лк).

Евакуаційне освітлення створює освітленість не менше ніж 1 лк на основних проходах і 0,5 лк на відкритих ділянках.

Рівномірне природне освітлення у зоні вогневого рафінування забезпечується через бічні вікна та верхнє ліхтарне освітлення. Освітленість приміщень організована згідно з вимогами СНіП 11-4-79 «Штучне і природне освітлення».

Беручи до уваги умови виробництва, було проведено аналіз джерел шуму та вібрації. Встановлено, що їхній вплив на організм людини є суттєвим.

Тривалий вплив сильного шуму може негативно позначитися не лише на слухові можливості, а й викликати інші несприятливі наслідки: дзвін у вухах, запаморочення, головний біль, підвищену втому та зниження працездатності.

Шум має акумулятивний ефект, тобто з часом акустичні подразнення накопичуються в організмі людини і все сильніше впливають на нервову систему, викликаючи її пригнічення.

Найдієвішим способом боротьби з шумом є його зниження безпосередньо у джерелі виникнення. Також можна зменшити шум на етапі його поширення.

Для цього використовують такі методи:

– архітектурно-планувальні заходи, такі як розташування будівель і обладнання, створення захисних зелених насаджень, встановлення екранів тощо;

– застосування звукоізоляційних кабін або акустичних екранів у місцях роботи;

– оснащення шумного обладнання системами дистанційного телеавтоматичного управління.

До засобів індивідуального захисту від шуму належать:

– протишумні навушники, які повністю закривають вушну раковину;

– протишумні вкладиші, що блокують зовнішній слуховий прохід;

– протишумні шоломи, які накривають всю голову і зазвичай застосовуються разом із навушниками;

– спеціалізовані протишумні костюми.

Що стосується вібрації, її тривалий вплив може призводити до професійного захворювання – вібраційної хвороби. Часто вплив вібрації супроводжується шумом. Вібрація негативно впливає на центральну нервову систему, органи травлення, вестибулярний апарат; може викликати запаморочення, оніміння кінцівок і навіть проблеми з суглобами.

На виробництві допустимі рівні шуму і вібрації суворо регламентуються відповідними нормативними актами.

Щоб зменшити їхній вплив на організм людини, застосовуються такі методи:

– зниження рівня шуму і вібрації у джерелах їхнього утворення;

– ізоляція джерел за допомогою звуко- та віброізоляційних матеріалів;

– використання звуко- та вібропоглинальних пристроїв;

– архітектурно-планувальні рішення для оптимального розміщення обладнання та технологічних механізмів;

– акустична обробка приміщень і застосування засобів індивідуального захисту.

До лікувально-профілактичних заходів відносяться масаж, загальнозміцнювальні процедури та гідротерапія. Варто зауважити, що вібрація також має властивість накопичення (кумуляції) в організмі людини, що ще більше підсилює її негативний вплив на здоров’я.

4.3 Електробезпека

Для освітлювальних та силових ланцюгів здебільшого використовується змінний електричний струм з напругою 220–380 В. Змінний струм із напругою, що перевищує 42 В, є небезпечним, а струм силою 0,1 А і більше може бути смертельним. Ручні переносні світильники та електрокип’ятильники мають використовуватися з напругою не вище 42 В. У мережах загального освітлення допустима напруга до 1000 В.

Під час роботи з електрифікованим обладнанням персонал наражається на ризик ураження електричним струмом і отримання електротравм.

Дія електричного струму на людський організм може проявлятися у двох основних формах травм:

- місцеві електротравми, що включають опіки шкіри, електричні знаки, металізацію шкіри, механічні пошкодження та електроофтальмію;

- загальні електротравми або електричні удари, які викликають порушення нормальної діяльності життєво важливих органів [42].

Зі збільшенням сили струму його негативний вплив на організм зростає. Струм, який при проходженні через тіло викликає відчутне роздратування, називають відчутним. Його граничні значення становлять 0,5–1,5 мА при частоті 50 Гц.

Струм, що спричиняє мимовільне м'язове скорочення (так званий «струм, що не відпускає»), має граничну силу 10–15 мА при частоті 50 Гц. У таких випадках людина не може самостійно звільнитися від впливу струму.

Фібриляційний струм із граничною силою 80–120 мА при частоті 50 Гц здатен подразнювати серцевий м’яз і вже через 2–3 секунди викликати його зупинку.

Електротравми найчастіше стаються через несправність електрообладнання, електроінструменту, побутових приладів, захисних засобів, а також через відсутність або порушення заземлення, огорож чи нехтування правилами й нормами електробезпеки. Ці норми та правила включають як організаційні, так і технічні заходи, спрямовані на гарантування безпеки робіт.

4.4 Пожежна безпека

Основні технологічні процеси, пов'язані з дослідженням рафінування міді, передбачають роботу з гарячими розплавами цього металу. Через високі температури повітря в окремих зонах та супровід процесів викидами іскор і

полум’я, небезпека займання значно зростає. Температура розплаву значно перевищує температуру займання багатьох матеріалів. Ураховуючи той факт, що отримувана сировина та відходи виробництва перебувають у розпеченому стані, ділянка вогневого рафінування класифікується за ступенем пожежної небезпеки як категорія «Г».

Основними причинами виникнення пожеж і вибухів є:

- порушення встановлених технологічних режимів або неправильне виконання операцій;

- неправильна експлуатація електромереж та електроустаткування;

- аварії при роботі основних і допоміжних агрегатів та обладнання;

- ігнорування правил пожежної безпеки (недбале поводження з вогнем, використання відкритого полум’я для освітлення під час ремонтів);

- несвоєчасне прибирання виробничих відходів, куріння у небезпечних місцях, захаращення робочих і службових приміщень.

Особливу небезпеку становлять викиди металу з печі, які створюють загрозу не лише для обладнання та об'єктів, а й для життя працівників. Категорія вибухопожежонебезпеки об'єкта визначається на основі характеристик його конструкції, умов використання чи обробки відповідно до нормативів БНіП II-90-81.

Будівлі, споруди, приміщення, технологічні установки та автотранспортні засоби повинні бути забезпечені первинними засобами пожежогасіння. Кількість, типи та місця розташування цих засобів затверджуються головним інженером комбінату за погодженням із пожежною охороною.

До первинних засобів пожежогасіння належать: вогнегасники; пожежний інвентар (покривала з негорючих теплоізоляційних матеріалів, грубошерстої тканини або повсті, ящики з піском, бочки з водою, пожежні цебра, совкові лопати); а також пожежний інструмент (багри, ломи, сокири тощо). Ці засоби використовуються для локалізації та ліквідації пожеж на початковому етапі їхнього розвитку.

Основні заходи з профілактики пожежної небезпеки на ділянці вогневого рафінування міді спрямовані на суворе дотримання всіх вимог протипожежного режиму. У разі виникнення пожежі необхідно негайно повідомити про неї об’єктову або міську пожежну службу, перекрити комунікації, які можуть сприяти поширенню вогню, ізолювати горючі та вогненебезпечні матеріали від джерела полум’я та залучити наявні засоби пожежогасіння. Для уникнення нещасних випадків слід завчасно забезпечити захист людей, які беруть участь у гасінні пожежі, та організувати оперативну евакуацію персоналу з приміщень. Для кожного підрозділу або окремого об’єкта розроблені детальні інструкції з пожежної безпеки.

Зважаючи на конструктивні особливості печі вогневого рафінування, елементи споруд і будівель на території цеху виконані з негорючих матеріалів, а їхня вогнестійкість відповідає найвищому рівню — «І ступінь». Будівлі також захищені від ударів блискавки завдяки встановленню блискавковідводів на трубах споруд газоочищення. У випадках, коли виробництво належить до категорії «Г» і має «І ступінь» вогнестійкості, максимальна відстань до евакуаційного виходу не встановлюється. Евакуацію людей здійснюють через спеціально обладнані сполучні коридори.

Всі будівлі, приміщення та споруди оснащені системами автоматичного пожежогасіння та автоматичною пожежною сигналізацією відповідно до затверджених нормативних документів. Такі системи повинні бути постійно справними та мати відповідні сертифікати якості. Пожежні оповіщувачі мають працювати цілодобово і знаходитися в чистоті, забезпечуючи легкий доступ у будь-який момент.

Для оперативного інформування працівників щодо пожежі чи інших надзвичайних ситуацій використовується об'єктовий радіовузол і диспетчерський зв’язок.

Ефективність заходів пожежогасіння багато в чому залежить від правильного вибору засобів боротьби з вогнем. Для ліквідації осередків загоряння використовують воду, повітряно-механічну або хімічну піну,

вуглекислий газ, порошкоподібні вогнегасильні склади, азбест чи пісок. Для забезпечення ефективного тушіння пожеж в цеху часто застосовують повітряно-механічну піну (зокрема піноутворювачі ПО-1 і ПО-6), а також хімічну піну, яка добре підходить для гасіння гарячих і легкозаймистих рідин. При загоранні діючих електроустановок використовують вуглекислий газ, який є поганим провідником електричного струму.

Дотримання норм і вимог забезпечення пожежної безпеки в цеху здійснюється у відповідності до стандартів СНіП II-90-80 «Протипожежні норми проектування будівель і споруд».

4.5 Техногенна безпека

Техногенна безпека — це забезпечення відсутності ризиків виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру на потенційно небезпечних об'єктах, а також на інших об’єктах, які за певних умов можуть створювати реальну загрозу таких ситуацій.

До основних ризиків у техногенній сфері належать:

– транспортні аварії, вибухи, пожежі

– радіаційні аварії

– аварії з викидами хімічних і біологічно небезпечних речовин – гідродинамічні аварії

– аварії на енергосистемах

– аварії на очисних спорудах.

Перед початком роботи необхідно одягнути спеціальний одяг, що зберігається в індивідуальних шафах окремо від верхнього одягу. Тип захисного одягу та частота його зміни визначаються залежно від характеру виконуваної роботи. Забороняється перебувати в спецодязі за межами лабораторних приміщень (наприклад, у адміністративних чи побутових зонах).

Під час роботи зі скляними приладами потрібно дотримуватися таких правил:

– захищати руки рушником при складанні скляних приладів або з'єднанні їх частин за допомогою каучуку чи гуми

– під час розламування скляних трубок утримувати їх біля місця надпилу лівою рукою

– при закриванні тонкостінної скляної посудини, такої як колба чи пробірка, пробкою, необхідно фіксувати посудину ближче до шийки, одночасно захищаючи руку рушником

– трубку чи термометр тримати максимально близько до кінця, що вставляється в пробк.

За можливості скляний посуд і його частини слід замінювати пластиковими. Нагріту посудину можна закривати лише після її повного охолодження. Під час нагрівання рідин у пробірках або інших ємностях їх утримують спеціальними тримачами, спрямовуючи отвір від себе та інших осіб. При перенесенні ємностей із гарячою рідиною потрібно використовувати рушник і тримати ємність обома руками: одну руку розташовують під дном, а іншу – біля шийки.

У разі змішування або розведення речовин з виділенням тепла використовують термостійкий хімічний посуд. Нагрівання сильнодіючих отруйних речовин виконують лише у круглодонних колбах і ніколи не на відкритому вогні.

При роботі з кислотами та лугами необхідно дотримуватись таких заходів безпеки:

– усі дії з концентраціями кислоти та лугів проводять тільки у витяжній шафі, використовуючи захисні окуляри, гумові рукавички та фартух

– при приготуванні розчинів кислоти заборонено додавати воду безпосередньо в кислоту; концентрації змішують поступово, дотримуючись обережності

– для розчинення лугів спочатку поміщають їх наважку у велику ємність із широким горлом, після чого заливають необхідною кількістю води та ретельно перемішують

– шматки лугу беруть лише щипцями.

Після завершення роботи з шкідливими речовинами необхідно привести робоче місце до ладу: усі залишки небезпечних речовин передають на зберігання, руки ретельно миють із милом, а рот прополіскують водою.

4.6 Заходи з поліпшення умов праці

З метою покращення умов праці під час проведення досліджень та захисту від впливу тепла передбачено такі заходи: теплоізоляція й охолодження робочих місць (пультів керування, кабін машиністів кранів тощо); ізоляція поверхонь, що випромінюють тепло, за допомогою екранів з водяним охолодженням, щитів, завіс тощо; природна вентиляція (аерація) та застосування механічної вентиляції; охолодження повітря в замкнутих просторах ремонтованих печей; розпилення води на робочих місцях і в припливних віконних отворах; використання спеціального одягу та індивідуальних захисних засобів: щитків, екранів, окулярів, світлофільтрів. Також важливо раціонально організувати режим праці та відпочинку, визначати місце і тривалість роботи за умов опромінення, облаштовувати спеціальні місця, кабіни й кімнати відпочинку.

Шум є потужним біологічним подразником, який у певних умовах може негативно впливати на всі органи та системи організму людини. За високого рівня звукового тиску можливий навіть розрив барабанної перетинки. Одним із найефективніших і поширених способів зниження виробничого шуму є звукоізоляція. Завдяки звукоізолювальним бар'єрам рівень шуму може бути знижений на 30–40 дБ. Серед ефективних звукоізолювальних матеріалів слід виділити метал, бетон, дерево та інші.

Засоби індивідуального захисту від шуму поділяються на: протишумові навушники, що закривають вушну раковину; протишумові вкладиші для зовнішнього слухового проходу; шоломи та каски від шуму, а також протишумові костюми.

Для зниження рівня вібрації всі агрегати, що її створюють (виробниче обладнання, залізничний транспорт, двигуни, вентилятори), встановлюються на окремих фундаментах з віброізоляцією від підлоги та інших конструкцій будівель або на спеціально розроблених амортизаторах зі сталевих пружин чи пружних матеріалів. Щоб запобігти передачі вібрації та шуму через канали повітропроводів і трубопроводів, їх з'єднання з вентиляторами й насосами виконують із використанням гнучких вставок із гумової тканини або гумових патрубків. Інтенсивність вібрацій елементів агрегатів зменшують за рахунок облицювання їхніх поверхонь чи заповнення повітряних порожнин демпфувальними матеріалами.

Для захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин на ділянках рафінування міді впроваджують такі заходи: використання аспіраційних систем і витяжних зонтиків для уловлення шкідливих викидів.

На роботах із несприятливими умовами праці, а також у складних температурних умовах або за умов значного забруднення тіла працівників, згідно з чинними нормами, видається безкоштовне індивідуальне захисне спорядження (ІЗС). До переліку такого обладнання належать: засоби для захисту очей, органів дихання та слуху від шуму, засоби від вібраційного впливу, захисні мазі й спеціалізований одяг. Найбільш поширеним засобом для захисту очей є захисні окуляри. Вони забезпечують надійний захист зору від шкідливих впливів і водночас мають мінімально обмежувати поле зору, не запітнівати, залишатися прозорими, забезпечувати вентиляцію повітря, добре прилягати до обличчя й не подразнювати шкіру. Крім того, окуляри повинні бути міцні і легкі [43].

На сьогодні для захисту від пилу використовують безклапанний респіратор «Пелюстка» та клапанні респіратори з різними типами фільтрів:

ватними, фетровими і паперовими. Ефективність респіратора «Пелюстка» може досягати 100 % за умови нормальної вологості повітря.

Фільтруючі протигази призначені для захисту органів дихання від шкідливих випаровувань і газів. У ролі поглиначів застосовують активоване вугілля, силікагель та хімічні сорбенти.

Найбільш зручними й ефективними засобами захисту від шуму є навушники різних моделей. Вони закріплюються на голові за допомогою спеціальних механізмів, що щільно прилягають до неї.

4.7 Розрахунок для визначення інтенсивності теплового опромінення дослідника

Як зазначено раніше, одним з важливих факторів, що впливають на ефективність і безпеку роботи персоналу, є рівень випромінювання від печі для плавлення та рафінування вторинної міді. Для виконання розрахунків надані наступні дані:

1. Середньозмінна температура печі — t_1 = 1083 ºС.

2. Товщина кладки печі — h_1 = 0,36 м, причому заслінка має розміри: вертикаль d_1 = 0,8 м, горизонталь d_2 = 1,2 м. Розміри печі у вертикальному перерізі дорівнюють А × В = 4,2 × 2 м.

3. Температура робочої зони — 28 ºС.

Ціль розрахунку полягає у визначенні інтенсивності опромінення працівника, що знаходиться біля печі, при різних положеннях заслінки (відкрита і закрита). На основі отриманих результатів буде складено висновок щодо оптимального режиму роботи.

Розрахунок:

Розрахунок товщини стінки у місці завантажувального отвору h = h_1

Знайдемо співвідношення r = h/d_1 и параметр "u": r = $\frac{h}{d1} \sim \frac{\mathrm{h1}}{\mathrm{d1}}$

r= 0,36 / 0,8 = 0,45

$$u = x \times F^{0,5} = 1,5 \cdot (0,8 \cdot 1,2)^{0,5} = 1,47$$

де x – відстань робочого місця від випромінюючої поверхні, м;

F – площа випромінюючої поверхні, м^2.

Визначаємо φ – коефіцієнт, враховує відстань від робочого місця. Для оцінки φ можна скористатися співвідношеннями: $\varphi_{\delta i} = 0,15 \times e^{-0,56 \cdot u}$ ($2 < u > 4,8$)

$$\varphi_{\delta i} = 1,65 \cdot e^{-1,77 \cdot u} \text{ (для } 0,1 < u > 1,6)$$

Оскільки параметр "u" лежить в межах 0,1…1,6 скористаємося формулою 11,4: $\varphi_{\delta i} = 1,65 \cdot e^{-1,77 \cdot 1,47} = 0,12$

За додатком знаходимо коефіцієнт диафрагмирования випромінювання з отвору $\varphi_{отв}$

Витрата повітря, що подається завісою, при балансі приточної і витяжної вентиляції визначимо за формулою (4.2):

$$G_З = 16000 \cdot q \cdot \mu_{пр} \cdot F_{пр} \cdot \sqrt{h \cdot (\rho_н - \rho_в) \cdot \rho_{см}}, \qquad (4.2)$$

де q – відношення кількості повітря, що подається завісою, до кількості суміші повітря, що проходить через проріз, ухвалюємо 0,7;

$\mu_{пр}$ – коефіцієнт витрати повітря, що рухається через проріз при роботі завіси, рівний 0,25;

$F_{пр}$ – площа прорізу, що відкривається, обладнаного завісою, м^2;

h – відстань від середини прорізу, обладнаного завісою, до нейтральної зони, м;

$$h = h_1 + h_2 = 2,65 + 6,35 = 9 \text{ м},$$

$$G_З = 16000 \cdot 0{,}7 \cdot 0{,}25 \cdot 15{,}12 \cdot \sqrt{9 \cdot (1{,}406 - 1{,}226) \cdot 1{,}27} = 60725 \text{ кг/год.}$$

Температуру повітря, що подається завісою, розрахуємо за формулою (4.3):

$$t_З = \frac{t_{см} - t_н}{q \cdot (1 - Q)} + t_н, \qquad (4.3)$$

де Q – відношення кількості тепла, що губиться з повітрям, через відкритий проріз назовні, до тепла потужності калориферів завіси, ухвалюємо 0,125.

$$t_З = \frac{5 - (-22)}{0{,}7 \cdot (1 - 0{,}125)} - 22 = 22 \text{ °C.}$$

Сумарну теплова потужність калориферів агрегатів повітряно-теплової завіси розрахуємо за формулою (4.4):

$$Q_З = G_З \cdot 0{,}28 \cdot (t_З - t_{нач}), \qquad (4.4)$$

де $t_{нач} = t_{см}$ – температура повітря, що запускається на завісу, °С.

$$Q_З = 60725 \cdot 0{,}28 \cdot (22 - 5) = 289051 \text{ Вт.}$$

Кількість тепла, необхідного для компенсації додаткових тепловтрат досліджуваного приміщення за рахунок вливання повітря через відкриті ворота, визначимо по формулі (4.5):

$$Q_{доп} = \frac{0{,}28 G_З}{q} (t_в - t_{см}) \frac{n}{60}, \qquad (4.5)$$

де n – тривалість відкривання воріт протягом години, хв;

$$Q_{доп} = \frac{0{,}28 \cdot 60725}{0{,}7} \cdot (19-5) \cdot \frac{10}{60} = 56677 \text{ Вт.}$$

Виконаний розрахунок свідчить про необхідність впровадження таких заходів, як теплоізоляція та охолодження робочих місць пультів управління; ізоляція поверхонь, що випромінюють тепло, із застосуванням водоохолоджуваних екранів, щитів, завіс тощо; а також використання природної (аерація) або механічної вентиляції, систем повітряного охолодження, водорозпилення на робочих місцях і у припливних віконних отворах. Рекомендовано застосовувати спеціальний одяг та індивідуальні засоби захисту, такі як щитки, екрани, окуляри та світлофільтри. Важливим є раціональна організація режиму праці та відпочинку з регламентацією місця і тривалості роботи в умовах впливу опромінення. Також передбачено облаштування спеціальних зон, кабін і кімнат для відпочинку.

4.8 Висновки

Розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні фактори, що виникають під час проведення досліджень, а також розроблено заходи щодо їх усунення. Визначено дії з протипожежної безпеки, електробезпеки та виробничої гігієни. Крім того, розроблено заходи для покращення умов праці. Виконано розрахунок інтенсивності теплового опромінення працівників, який показав необхідність забезпечення теплоізоляції та охолодження робочих місць на пультах керування, застосування теплоізоляції поверхонь, що випромінюють тепло, за допомогою водоохолоджуваних екранів, щитів і завіс. Рекомендується використання спеціального одягу та засобів індивідуального захисту: щитків, екранів, окулярів, світлофільтрів.

ВИСНОВКИ І ПРОПОЗИЦІЇ

1. У роботі аналізуються фізико-хімічні властивості міді та її сплавів, що пояснює їх широке застосування в промисловості через такі характеристики, як висока теплопровідність, електрична провідність, ковкість, хороші ливарні якості, великий опір на розрив та хімічна стійкість.
2. До категорії вторинної сировини належать відходи металообробної промисловості, зношені або браковані вироби, металеві деталі, побутовий лом тощо. В Україні працюють численні підприємства з переробки міді, які входять до переліку провідних компаній країни. Серед них вирізняються такі, як Запорізький завод кольорових сплавів, Артемівський завод з обробки кольорових металів, Панком-Юн (Одеса) та інші.
3. В роботі також наводиться інформація про основні марки міді та відповідні міжнародні й державні стандарти. Українська промисловість виробляє шістнадцять марок міді згідно зі стандартом ДСТУ 859-2001, які розрізняються за хімічним складом.
4. Окремо акцентується увага на основних домішках у міді, їх діаграмах стану та впливі на властивості матеріалу. Серед найбільш поширених домішок зазначають вісмут, сурму, свинець, сірку та кисень. За характером взаємодії з міддю ці домішки умовно класифікуються на три основні групи.
5. Окрім цього, розглядаються загальні методи рафінування розплаву міді з видаленням домішок. До цих методів належать технології прецизійного вогневого рафінування, плазмово-вакуумного очищення та магнітодинамічного впливу. Для досягнення максимальної ефективності потрібне комплексне застосування цих методів разом із сучасними науково-технічними підходами.
6. Нарешті, було проаналізовано сировину та матеріали для проведення процесу вогневого рафінування міді. У якості вихідної сировини використовуються брикети та пакети лому й відходів міді. Дослідження здійснювались із використанням полум’яної відбивної печі.

7. Проведено термодинамічний аналіз основних реакцій, які відбуваються під час рафінування міді. За сталої температури та насичення мідного розплаву оксидом міді, залишкова концентрація видаляємих домішок зменшується залежно від їх спорідненості до кисню. Реакції окислення, що призводять до утворення чистих оксидів відповідних елементів у продуктах, проходять за умови переходу цих оксидів у шлак або їх випаровування з поверхні.

8. Рафінування мідних розплавів від шкідливих домішок пропонується здійснювати у два етапи. Першим етапом є окислення, а другим — ошлаковування цих домішок. На першому етапі проводили дослідження рафінуючих властивостей суміші солей K_2SO_4 (окисник) та Na_2CO_3 (речовина, що утворює шлак), загальна маса яких становила 1 % від маси металу. На другому етапі досліджень вивчали вплив фосфіду міді Cu_3P на очищення міді, оцінюючи ефективність видалення основних домішок: олова, свинцю, цинку та сурми. Найкращих результатів було досягнуто у видаленні цинку — зменшення його концентрації з 0,0212 до 0,00652 % (зниження на 69,2 %). Вміст сурми знизився з 0,00201 до 0,00149 % (на 25,8 %), олова — з 0,0961 до 0,0724 % (на 24,7 %), а свинцю — з 0,0805 до 0,064 % (на 20,5 %).

9. Аналіз складу рафінованої міді виявив, що загальний вміст домішок (за винятком кисню) знизився з 0,26671 до 0,18339 %, що становить 31,2 %. У той же час вміст міді зріс з 99,56659 до 99,70181 %, що дало змогу покращити марку готової міді з М3 до М2.

10. Застосування додаткового розкислювача — фосфіду міді Cu_3P — на етапі вогневого рафінування сприяло підвищенню якості мідних анодів. Кількість анодів із поверхневими дефектами вдалося зменшити в середньому на 3 %, а частку анодів із прихованими дефектами — до 8,8 %. Робота електролітичного рафінування на таких анодах характеризувалася збільшенням середнього виходу струму в товарних ваннах на 4,0–5,2 %, що дозволило додатково отримувати близько 12 тонн катодної міді щомісяця.

11. Були розглянуті основні шкідливі та небезпечні фактори під час проведення досліджень і розроблені заходи для їх усунення. Приділено увагу

протипожежній безпеці, електробезпеці та виробничій санітарії. Запропоновано заходи для поліпшення умов праці. Виконано розрахунок інтенсивності теплового випромінювання для працюючих. Згідно з результатами розрахунків, рекомендовано застосовувати теплоізоляцію та системи охолодження на робочих місцях контрольних пунктів, ізолювати поверхні із тепловипромінюванням за допомогою водоохолоджуваних екранів, щитів і завіс. Також рекомендовано використовувати спеціальний захисний одяг та індивідуальні засоби захисту — щитки, екрани, окуляри та світлофільтри.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва: Навч. посібник / А.М. Верховлюк, А.В. Нарівський, В.Г. Могилатенко / За ред. академіка НАН України В.Л. Найдека. Київ : Видавничий дім “Вініченко”, 2016. 224 с.

2. Гнатуш В. А. Світові тенденції ринку вторинної переробки відходів і брухту міді (аналітичний огляд) *Метал та лиття України.* 2024. Том 32 № 1. С 50-61. DOI: https://doi.org/10.15407/steelcast2024.01.006

3. Грицай В. П. Металургія кольорових металів : підручник. Ч. 5, кн. 2. Металургія важких металів. Технологія міді та нікелю / В. П. Грицай, В. М. Бредихін, І. Ф. Червоний, В. І. Пожуєв, М. О. Маняк, О. В. Рабинович, О. І. Шевелєв, В. С. Ігнатьєв; ред.: І. Ф. Червоний; Запоріз. держ. інж. акад. Запоріжжя, 2011. 448 с. Бібліогр.: с. 446 – 448.

4. Ущаповський Д. Ю. Спосіб керування морфологією катодного осаду на основі визначення електрохімічного опору процесу електроосадження міді / Д. Ю. Ущаповський, О. В. Лінючева, М. І. Донченко, М. В. Бик, А. С. Цимбалюк. *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. 2016. № 2. С.114 – 121.

5. Савенков Ю. Д. Рафинированная медь Украины / Ю.Д. Савенков, В.И. Дубоделов, В.А. Шпаковский, В.А. Кожанов, Е.В. Штепан. Днепропетровск : АРТ-ПРЕСС, 2008. 176 с., табл. 32, ил. 68. Библиогр.: с.172. ISBN 978-966-348-147-0

6. Червоный И. Ф. Цветная металлургия Украины Т. 1. Ч. 2. Металлургия тяжелых цветных металлов : монография / И. Ф. Червоный, В. Н. Бредихин, В. П. Грицай и др. ; ЗГИА. Запорожье : ЗГИА, 2014. 305 с. : ил. ISBN 978-617-685-007-6.

7. Смирнов О. М., Єфімова В. Г., Нарівський А. В., Туник В. О., Ухін В. Є. Отримання мідної трубної заготовки на установці безперервного горизонтального лиття, призначеного для подальшої холодної прокатки /

Науковий Журнал Метінвест Політехніки. Серія: Технічні науки, 2025, № 3. С.170-176. DOI https://doi.org/10.32782/3041-2080/2025-3-22

8. Нестер А. А., Руснак Д. В. Добуток міді з відпрацьованих травильних розчинів. Комплексне використання ресурсів довкілля. *І Всеукраїнська науково-практична конференція : збірник матеріалів*, 20 листопада 2023 р. Луцьк, 2023. С. 12-15.

9. Купряков Ю. П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов : научное. Харьков : Основа, 1992. 399 с. : Библиогр.: с. 395-399 ил. - ISBN 5-11-001009-9.

10. Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. 1. Металічні корисні копалини / Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін. Київ-Львів: Центр Європи, 2006. 785 с.

11. Мирослав С. Географія мінеральних ресурсів України : монографія / Мирослав Сивий, Ігор Паранько, Євген Іванов. Львів : Простір М, 2013. 684 с.

12. Руденко К. В. Самородна мідь вулканогенних формацій світу / К. В. Руденко, К. І. Деревська, В. Л. Приходько, Б. І. Слободян, О. Л. Александров. Київ : Логос, 2017. 95 с. : 33 іл

13. Смірнов О. М., Нарівський А. В., Верзілов О. П., Смірнов Ю. О., Семенко А. Ю. Сучасні технологічні побудови для виробництва прокату з міді та її сплавів на базі концепції мікро-металургійних заводів. *Метал та лиття України.* 2020. Том 28. № 4. С.42-46. DOI: https://doi.org/10.15407/scin15.04.005

14. Савенков Ю. Д., Спиридонов Д. В. Рафинирование меди - инновационный путь повышения уровня производства в условиях ОАО «АЗОЦМ». *Металл и литье Украины*. 2009. № 1/2. С. 33-36.

15. . Бредихин В. Н. Медь вторичная: монография / В.Н. Бредихин, Н.А. Маняк, А.Я. Кафтаненко. Донецк : ДонНТУ, 2006. 416 с., табл. 107, ил. 145. Библиогр.: с. 404-407. ISBN 996-8388-12-7

16. Смірнов О. М., Верзілов О. П., Смірнов Ю. О. Металургійні міні-заводи: конкурентоспроможність та перспективи розвитку. *Метал та лиття України*. 2020. № 2. С. 34–40. DOI: https://doi.org/10.15407/steelcast2020.02.034

17. Передерєєв В. В., Воляр Р. М. Технологічні особливості виробництва міді та сплавів на основі міді. *Збірник наукових праць студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2024»*. Запоріжжя : ЗНУ, 2024. Т. 5 С. 34-35.

18. Савенков Ю. Д., Шпаковский В. А., Кожанов В. А. Исследование возможности глубокого огневого рафинирования лома и отходов меди. *Металл и литье Украины.* 2007. №3. С.45-47.

19. Воляр Р. М., Зенковський П. Є. Аналіз технології виробництва мідної катанки з заданими характеристиками. *Молода академія – 2023. Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених*. Дніпро: УДУНТ, 2023. Т. 1 С. 34.

20. ДСТУ ГОСТ 859:2003 Мідь. Марки (ГОСТ 859-2001, IDT) / оформ. Л. Хіжина. Офій. вид. Чинний від 01.01.2004. Київ : Держспоживстандарт України, 2003. III, III, 3 с. (Національний стандарт України).

21. ДСТУ EN 1412:2004 Мідь та мідні сплави. Європейська система нумерації (EN 1412:1995, IDT) / пер. і наук.-техн. ред. Л. Скрябіна [та ін.]. Офіц. вид. Чинний від 01.04.2006. Київ : Держспоживстандарт України, 2006. IV, 3 с. (Національний стандарт України).

22. ДСТУ EN 1978:2010 Мідь та мідні сплави. Катоди мідні. Технічні умови (EN 1978:1998, IDT). Чинний від 2012-07-01. Київ : Держспоживстандарт України, 2014. IV, 9 с. : табл. (Національний стандарт України).

23. Червоный И. Ф., Егоров С. Г., Цыганков С. П., Тутык В. А. Технология получения меди из вторичного медьсодержащего сырья. *Теория и практика металлургии*. 2007. № 2-3. С. 31 – 34.

24. Передерєєв В. В., Воляр Р. М. Особливості технології рафінування міді. *Інженерні інновації та розбудова національної економіки : матеріали I*

Міжнародної науково-практичної конференції Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю. М. Потебні (09–10 травня 2024 року, м. Запоріжжя) Одеса: Гельветика, 2024. С. 541-543

25. Кожанов В. А., Чернобаев В. М., Попов В. А. Обновление и перспективы развития металлургии вторичных цветных металлов Украины. *Рынок вторичных металлов.* 2006. №4. С.44-48.

26. Гошко Т. Ю. Дослідження металургійного процесу виплавлення міді методом моделювання. *Археологія і давня історія України*, 2011 (4). с. 93-103.

27. Червоный И. Ф., Иващенко В. И., Егоров С. Г. Медь – сестра украинской промышленности. *Металлургический компас*. 2006. №5(41). С.32-35.

28. Гнатуш В. А. Цветные металлы: алюминий, медь, титан : справочник бизнесмена / В. А. Гнатуш [и др.] ; ред. кол. Т. М. Клиточенко, В. С. Пиковский. Київ : Держзовнишинформ, 2007. 386 с.

29. Гребельный А. В. Оценка фонда цветных металлов в транспортных средствах Украины: монография / А.В. Гребельный, В.А. Попов, А.В. Самылин, В.А. Токарева. Днепропетровск : Кальмиус, 2011. 92 с. Библиогр.: с. 91. ISBN 978-966-8388-53-3.

30. Колобов Г.А., Дудник А. П., Цыганков С. П., Егоров С. Г. Технология получения марочной меди из вторичного сырья. *Металлургия*. 2002. Вып. 6. С. 65 – 70.

31. Цыганкова О. В., Червоный И. Ф., Егоров С. Г. К вопросу о прецизионном огневом рафинировании меди из вторичного сырья. *Металургія : Збірник наукових праць.* 2012. Вип. 3 (28). С. 79-83.

32. Передерєєв В. В., Воляр Р. М. Особливості виробництва сплавів на основі міді. *Молода академія - 24. Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів і молодих учених*. Дніпро : УДУНТ, 2024. Т. 1 С. 39.

33. Червоный И. Ф., Егоров С. Г. Методы глубокого рафинирования расплавов меди. *Теория и практика металлургии*. 2010. № 1-2. С. 127 – 130.

34. Егоров С. Г. Альтернативные методы рафинирования меди. *Металургія : Збірник наукових праць.* 2009. Вып. 20. С. 70-77.

35. Hoshko Tatiana. Дослідження металургійного процесу виплавлення міді методом моделювання. *Research of metallurgical process of copper smelting by modeling method.* 2020. №4. С. 93-102.

36. Бялик Г. А., Наумик В. В., Адамчук С. И., Лунев В. В. Рациональная ресурсосберегающая технология получения высококачественных слитков из отходов меди. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд.* 2005. № 1. С. 104-111.

37. Ардаб'єва В. О., Воляр Р. М. Особливості рафінування міді. *Молода академія – 2021. Збірка тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених*. Дніпро: НМетАУ, 2021. Т. 1 С. 23.

38. Черкун С. И., Червоный И. Ф. Влияние технологических факторов на характеристики медных сплавов. *Матеріали XVIII науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА*, 15-19 квітня 2013 р. Запоріжжя, 2013. Т. І . С. 72.

39. Наумик В. В. Развитие теоретических основ рафинирования при переработке отходов меди. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд.* 2011. № 2. С. 57-60.

40. Шумихин В. С., Потрух А. Г., Спиридонов Д. В., Плитченко В. В. Особенности технологии плавки, литья и прокатки сплава на основе меди с заданной удельной электропроводностью. *Процессы литья.* 2010. № 3. С. 63-69.

41. Кожемякін Г. Б., Рижков В. Г., Бєлоконь К. В. Охорона праці та техногенна безпека : методичні вказівки до виконання розділу магістерських робіт для студентів ЗДІА всіх спеціальностей денної та заочної форм навчання. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 48 с.

42. Бєлоконь К. В. Виробнича (промислова) санітарія (параметричні фактори) . Ч. 1 : навч.-метод. посібник для студ. ЗДІА. К. В. Бєлоконь, О. О. Троїцька ; ЗДІА. Запоріжжя : ЗГЕК ЗДІА, 2017. 183 с.

43. Геврик Є. О. Охорона праці : навч. посібник для внз : [рек. М-вом освіти і науки України] / Є. О. Геврик ; М-во освіти і науки України. Київ : Ельга, Ніка-Центр, 2014. 279 с. : іл. - ISBN 966-521-195-1.