



Универзитет Св. „Кирил и Методиј“
во Скопје

Ана Томова

Металургија на обоени метали

Скопје, 2024



УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, СКОПЈЕ



Ана Томова

МЕТАЛУРГИЈА НА ОБОЕНИ МЕТАЛИ

Скопје, 2024

Издавач:

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје
Бул. „Гоце Делчев“ бр. 9, 1000 Скопје
www.ukim@ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на УКИМ:

проф. д-р Биљана Ангелова, ректор

Уредник на публикацијата:

проф.д-р Ана Томова, Технолошко-металуршки Факултет – Скопје

Рецензенти:

1. проф.д-р Перица Пауновиќ
2. проф.д-р Горан Начевски

Техничка обработка:

Ана Томова

Лектура на македонски јазик:

Ивана Коцевска

Илустратор:

Ана Томова

CIP - Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

669.2/.8(075.8)

ТОМОВА, Ана

Металургија на обоени метали [Електронски извор] / Ана Томова ; [илустратор Ана Томова]. -
Скопје : Универзитет "Св. Кирил и Методиј",
2024

Начин на пристапување (URL):

https://www.ukim.edu.mk/e-izdaniya/TMF/Metalurgija_na_oboeni_metali.pdf.

- Текст во PDF формат, содржи 201 стр., илустр. - Наслов преземен од екранот. - Опис на изворот
на ден 24.01.2024. - Библиографија: стр. 200-201

ISBN 978-9989-43-500-3

а) Металургија -- Обоени метали -- Висошколски учебници

COBISS.MK-ID 62822405

Предговор

Учебникот претставува основна литература за студентите од трета година на студиската програма Металургија. Во него се опфатени поглавја во кои се обработени обоени метали, кои имаат најголемо значење и најширока примена во техниката и индустријата. Во фокусот на поглавјата се суровините, својствата, технолошките постапки за добивање на обоените метали и нивна примена. Учебникот е поделен во осум поглавја: 1. Металургија на бакар, 2. Металургија на олово, 3. Металургија на цинк, 4. Металургија на никел, 5. Металургија на кобалт, 6. Металургија на калај, 7. Металургија на алуминиум и 8. Металургија на магнезиум.

Учебникот е наменет и како дополнителна литература за студентите на втор и трет циклус студии на металуршките студиски програми на Факултетот. Исто така, може да го користат дипломирани инженери – металурзи.

Голема благодарност до рецензентите проф. д-р Перица Пауновиќ и проф. д-р Горан Начевски од Технолошко-металуршкиот факултет во Скопје, за корисните совети, сугестии и коментари, кои придонесоа кон подобар квалитет на ракописот.

Авторката

СОДРЖИНА

Поглавје 1

Металургија на бакар	1
1.1 Вовед	1
1.2 Својства	2
1.3 Постапки за добивање	3
1.4 Пирометалуршко добивање	3
1.4.1 Концентрирање	5
1.4.2 Пржење	5
1.4.3 Топење бакарен концентрат во пламена печка	7
1.4.4 Топење бакарни руди во шахтна печка	9
1.4.5 Конвертирање	12
1.4.6 Рафинација	16
1.4.7 Пламена рафинација	16
1.4.8 Електрорафинација	18
1.5 Современи постапки за добивање бакар	20
1.5.1 Пламено топење	20
1.5.2 Континуирани процеси	21
1.6 Издвојување благородни метали	26
1.7 Хидрометалуршко добивање	28
1.7.1 Лужење на сиромашни руди	31
1.7.2 Постапки и уреди за лужење	32
1.8 Примена	33

Поглавје 2

Металургија на олово	35
2.1 Вовед	35
2.2 Својства	37
2.3 Постапки за добивање	38
2.4 Пирометалуршко добивање	38
2.4.1 Концентрирање (флотација)	39
2.4.2 Пржење	41
2.4.3 Топење	44
2.4.6 Рафинација	48
2.4.7 Пламена рафинација	49
2.4.8 Електрорафинација	56
2.5 Современи постапки за добивање олово	57
2.5.1 Термодинамичка анализа на директно топење на оловни концентрати	58
2.5.2 Механизам на директно топење оловни концентрати	60
2.5.3 КИВЦЕТ постапка	63
2.5.4 Аусмелт/ИСА постапка	67
2.5.5 Болиден ТБРЦ постапка	70
2.5.6 КјуСЛ (QSL) постапка	72
2.5.7 Други постапки за директно топење	74
2.6 Добивање од секундарни суровини	75
2.6.1 Добивање од секундарни суровини со предтретман	76
2.6.2 Добивање од секундарни суровини без предтретман	81
2.7 Примена	86

Поглавје 3

Металургија на цинк	88
3.1 Вовед	88
3.2 Својства	89
3.3 Пирометалуршко добивање	89
3.3.1 Пржење	91
3.3.2 Редукција, дестилација и кондензација	93
3.3.3 Рафинација	99
3.4 Хидрометалуршко добивање	102
3.5 Примена	109

Поглавје 4

Металургија на никел	111
4.1 Вовед	111
4.2 Својства	113
4.3 Пирометалуршко добивање	113
4.3.1 Пирометалуршко добивање од сулфидни руди	113
4.3.2 Пирометалуршко добивање никел од оксидни руди	119
4.3.3 Добивање фероникел од оксидни руди	121
4.4 Хидрометалуршко добивање	122
4.4.1 Лужење под притисок	122
4.4.2 Атмосферско лужење	126
4.4.1 Водено лужење	127
4.4.4 Други видови лужење	128
4.5 Примена	129

Поглавје 5

Металургија на кобалт	131
5.1 Вовед	131

5.2 Својства	133
5.3 Постапки за добивање кобалт	134
5.4 Добивање од бакарни руди	135
5.5 Добивање од никлени латеритни руди	138
5.6 Добивање од никлени сулфидни руди	141
5.7 Добивање од секундарни суровини	143
5.8 Примена	144

Поглавје 6

Металургија на калај

6.1 Вовед	146
6.2 Својства	148
6.3 Пирометалуршко добивање	148
6.3.1 Подготовка на концентратот	151
6.3.2 Редукција	156
6.3.3 Преработка на троската	158
6.3.4 Рафинација	159
6.3.5 Пламена рафинација	160
6.3.6 Електрорафинација	162
6.4 Примена	162

Поглавје 7

Металургија на алуминиум

7.1 Вовед	163
7.2 Својства	165
7.3 Производство на алуминиум	166
7.3.1 Баерова постапка за добивање глиница	168
7.3.2 Хол–Ерулов процес	173
7.3.3 Рафинација	177

7.4 Примена	179
Поглавје 8	
Металургија на магнезиум	181
8.1 Вовед	181
8.2 Својства	184
8.3 Постапки за добивање	184
8.4 Пирометалуршко добивање	184
8.4.1 Термичка редукција на MgO	185
8.4.2 Карботермиска редукција	187
8.4.3 Алумотермиска редукција	189
8.4.4 Силикотермиска редукција	189
8.5 Електрометалуршко добивање	193
8.5.1 Доу постапка	194
8.5.2 Хлорирање на MgO	194
8.5.3 Електролиза	195
8.5.4 Рафинација на електролитски магнезиум	197
8.6 Примена	198
Литература	200

Поглавје 1

Металургија на бакар

Содржина:

- 1.1 Вовед
- 1.2 Својства
- 1.3 Постапки за добивање
- 1.4 Пирометалуршко добивање
- 1.5 Современи постапки за добивање бакар
- 1.6 Издојување благородни метали
- 1.7 Хидрометалуршко добивање
- 1.8 Примена

1.1 Вовед

Бакарот е еден од најважните обоени метали, не само поради бројните корисни легури што ги формира со металите, пред сè, со цинк и калај, туку и поради неговите уникатни својства (висока електроспроводливост) во нелегирана состојба. Легурата на бакар со цинк се вика месинг, со калај – бронза, со никел – константин. Легурата со 19 – 31 % цинк е наречена ново сребро. Во природата главно се наоѓа во самороден облик или во форма на сулфидни соединенија (многу често се присутни сулфиди и на други метали). Заедно со оловото, цинкот, никелот, кобалтот и калајот ја сочинува групата на тешки обоени метали.

Според минералошкиот состав, бакарните руди се делат на сулфидни, оксидни и мешовити. Според количеството на присутни сулфиди, се делат на компактно пиритни, пиритни и порфирни. Според количеството на корисен метал, се делат на бакарни (побогати со Cu) и комплексни (посиромашни со Cu). Во природата најчесто се среќаваат комплексни бакарни руди кои содржат и други обоени метали: цинк, никел, молибден, злато, сребро и др. Негови најважни минерали се: халкопирит

(CuFeS_2 , со 34,5 % Cu), халкоцит (Cu_2S , со 79,8 % Cu), борнит (Cu_5FeS_4 , со 55,5 % Cu), ковелит (CuS , со 66,5 % Cu), енергит (CuAsS_4 , со 48,4 % Cu), малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, со 57,3 % Cu), азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, со 55,1 % Cu), куприт (Cu_2O , со 88,8 % Cu) и хризосола ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, со 36,2 % Cu).



Слика 1-1 *Минерали на бакар*

Најкомерцијален од сите е халкопиритот. Иако теоретски минералите содржат големо количество на бакар, во реалноста бакарните руди содржат многу помал процент поради присуството на други сулфиди и јаловински минерали. Така, за добро наоѓалиште се смета она со руди кои по концентрирањето содржат 0,5 – 2 % Cu. Најголеми наоѓалишта на бакар во светот има во Северна и Јужна Америка, Јужна Африка, Уралската област во Русија, јужна Азија и источна Австралија. Во Македонија, пак, најголеми наоѓалишта се Бучим (Радовиш) и Иловица (Струмица).

1.2 Својства

Бакарот е метал со црвеникавосјајна боја, мек е, пластичен и има висока електрична и топлотна спроводливост. Се топи на $1083\text{ }^\circ\text{C}$, а врие на $2580\text{ }^\circ\text{C}$. На температури на кои се изведуваат металуршките процеси притисокот на пари на бакарот, неговите оксиди и сулфиди е толку мал, што тој и овие негови соединенија може да се сметаат за практично не-испарливи. Неговата атомска маса е $63,54\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, а специфичната маса

(густина) е $8,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. При контакт со влага или воздух во текот на подолги временски периоди се прекрива со тенок кафеавоцрн слој од бакарен оксид или зелен слој од базен карбонат ($\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$), наречен патина, кој го штити од натамошна корозија. Има висока отпорност кон поголем број киселини, со исклучок на силни киселини и амонијак.

Својствата на бакарот зависат од природата на присутните нечистотии. Кислородот штетно влијае врз неговите електрични својства, но при многу мали содржини (0,02 – 0,04 %), не само што не е штетен, туку ја подобрува електричната спроводливост преку отстранување на други нечистотии. S, Se, Bi, Sb и Te штетно влијаат и врз електричните и врз механичките својства на бакарот, па затоа мора да се отстранат во текот на рафинацијата. P, Si и As ја намалуваат неговата електроспроводливост, додека, пак, Ag, Cd, Zn и O имаат незначително влијание.

Во однос на термичката спроводливост, бакарот се наоѓа веднаш по среброто. Температурата не влијае многу врз оваа негова особина, па така зголемување на температурата до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ води кон намалување на термичката спроводливост за помалку од 1 %. Поштетно влијание имаат нечистотиите присутни во бакарот, слично како кај електроспроводливоста.

Бидејќи има добра пластичност, може да се вала и да се преработува со екструзија во широко температурно подрачје.

1.3 Постапки за добивање

Постојат три вида постапки за добивање бакар: пиро, хидро и електрометалуршки. Најголемиот дел од светското производство на бакар се добива со пирометалуршка постапка (80 – 85 %). На хидрометалуршките постапки отпаѓа 12 – 15 %, а електрометалуршките постапки се користат главно за електрорафинација на бакарот или, пак, за издвојување на бакарот од раствори на негови соли.

1.4 Пирометалуршко добивање

Основа на пирометалурското добивање е процесот на топење бакарна руда или концентрат, како резултат на што се добиваат два главни производа: **бакренец** (растоп од сулфиди на бакар и железо) и **троска**. Ако како суровина се користи бакарна руда, топењето се врши во шахтна

печка, а ако се користи бакарен концентрат, топењето се врши во пламена печка.



Слика 1-2 Технолошка шема за пирометалуршко добивање бакар

Технолошката шема за пирометалуршко добивање бакар е прикажана на слика 1-2. Главни етапи во процесот се:

- збогатување на рудата по пат на концентрирање,
- пржење заради отстранување на сулфурот,
- топење во пламена печка и добивање бакренец,

- конвертирање на бакрениот во блистер бакар, кој служи како анода и
- електрорафинација.

1.4.1 Концентрирање

Сулфидна руда која обично содржи 0,5 – 2 % Cu најпрво се дроба и меле до гранулација од 40 μm заради последователна флотација. pH вредноста (киселоста) на флотациската пена се контролира со додавање CaO, а како колектор се користи ксантат. Флотацијата има за цел да го извлече бакар сулфидот од смесата сулфиди на бакар, олово и цинк. Со збогатување на рудата со флотација се добиваат бакарни концентрати кои содржат 15 – 35 % Cu, 15 – 35 % Fe, 25 – 35 % S и 3 – 35 % јаловина.

1.4.2 Пржење

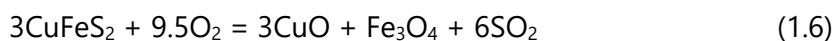
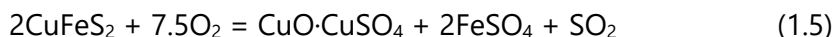
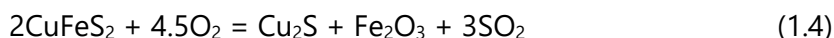
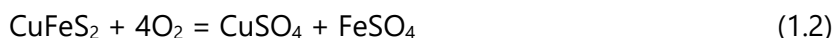
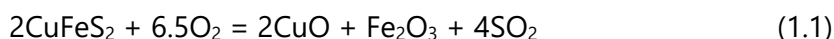
Целта на пржењето е отстранување на дел од сулфурот, делумно оксидирање на железниот сулфид присутен во бакарниот концентрат и негово отстранување во процесот на топење во вид на троска. Афинитетот на бакарот кон сулфур е поголем од оној на другите метали, па така при топење поголем дел од сулфурот ќе формира Cu_2S , а остатокот ќе формира FeS со железото. Количеството FeS присутно во бакрениот зависи од количеството сулфур кое останало неврзано со Cu_2S , односно од процесот на пржење кое, всушност, го контролира квалитетот на бакрениот.

Количеството бакар во бакрениот зависи од времетраењето на процесот на пржење, па ако е потребно да се добие бакрениот со висока содржина на бакар потребен е и повисок степен на пржење. Сепак, ова секогаш не е економски најисплатливо поради високата потрошувачка на енергија и зголеменото количество на прашина, како и поради високите загуби на бакар во троската по топењето. Повисока содржина бакар во бакрениот резултира во поголеми загуби на бакар во троската.

За концентрати со висока содржина на FeS и ниска содржина на Cu_2S (<25 % Cu), неопходно е пржење. Но, за концентрати со повисока содржина на бакар (>30 % Cu) овој процес не е потребен. Отстранувањето на поголемиот дел од сулфурот е резултат на оксидација на железните, а не на бакарните сулфиди, па секој вишок сулфур по формирањето на Cu_2S се отстранува. Целосно отстранување на сулфур не е ниту потребно

ниту пожелно, а оксидацијата на железниот сулфид обезбедува доволно енергија во вид на топлина за одвивање на процесот на пржење. На пониски температури и во атмосфера на вишок воздух и SO_2 се формираат сулфати, кои на повисока температура реагираат со сулфидите и формираат оксиди. Високи температури и ниска концентрација на SO_2 го олеснуваат создавањето оксиди (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и др.).

За време на пржењето доаѓа до мешање на компонентите на шаржата со постепено зголемување на температурата од собна до 550°C . Притоа, истовремено се одвиваат следните реакции:



Освен бакарот, при пржењето оксидираат и сулфидите на другите метали присутни во концентратот (Fe, Zn, As, Co, Sb итн.). Во процесот се додаваат топители, за да се спречи синтерување на честичките и да се олесни разлагањето на карбонатите.

Пржењето најчесто се одвива во повеќеетажна печка со механичко мешање, а во поново време се практикува и пржење во лебдечка состојба, т.е. пржење во флуосолид реактор. Повеќеетажната печка е агрегат во форма на вертикален цилиндар од челичен лим со дебелина од 12 до 16 mm, пречник 6,5 m и висина 12 m. Сидовите се обложени со огноотпорна тула, а самата печка има 8, 10 или 12 ката (етажи), на средината поделени со шуплива оска на која се прицврстени лопатки за мешање. Воздухот и гасовите се движат одоздола нагоре и спротивно на движењето на шаржата. Излезните гасови содржат 5 – 15 % прашина во однос на количеството концентрат, а прженецот се собира во долниот дел од

печката. Гасовите и прашината се прочистуваат со циклони или електро-филтри, а гасовите богати со SO_2 се користат за добивање сулфурна киселина.

При пржење во флуосолид реактор, концентратот се шаржира над решетка поставена во реакторот и низ него се продувува загреан воздух. Притоа, честичките од концентратот се во непрекинато движење и се чини како да лебдат. Како резултат на ова нивно движење се обезбедува подобар контакт помеѓу честичките и воздухот, со што се интензивира нивното оксидационо пржење. Освен прженец, како производ се добиваат излезни гасови кои содржат 13 – 15 % SO_2 , кои може да се користат за добивање сулфурна киселина.

Добиениот прженец се состои главно од сулфиди, оксиди и мешани сулфиди и оксиди на бакар и железо. Тој во топла состојба се пренесува во печката за топење.

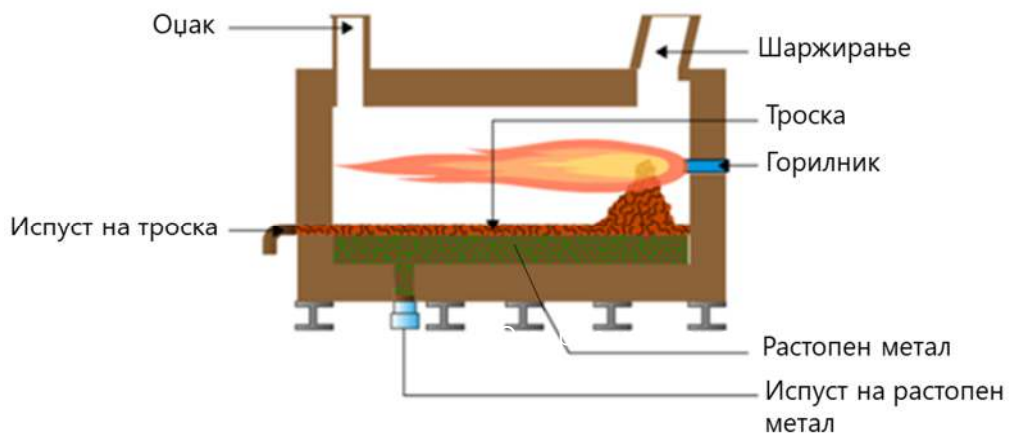
1.4.3 Топење бакарен концентрат во пламена печка

Намалувањето на концентрацијата на сулфур завршува со топењето, кое, всушност, го одредува и квалитетот на добиениот бакрениец (растоп на Cu_2S и FeS). Топењето на бакарните концентрати се изведува во пламена печка (слика 1-3), во која покрај бакрениец, како производ се добива и троска (растоп на оксиди). Производството на бакрениец со висока содржина на бакар резултира во поголемо количество троска, што, пак, може да доведе до поголеми загуби на бакар и благородни метали кои се вообичаено присутни во бакрениецот.

Топењето е процес кој обезбедува одделување на бакрениецот од јаловинскиот дел, и се одвива на температура од $1250\text{ }^\circ\text{C}$. На оваа температура се формираат два слоја растоп, горен слој – троска со специфична густина¹ од 2,8 до 3,8 составена од јаловина и топители, и бакрениец со специфична густина 5 – 5,5. Благодарение на големата разлика во нивните специфични густини се врши лесно разделување на двата продукта

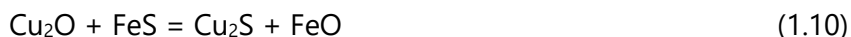
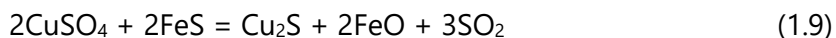
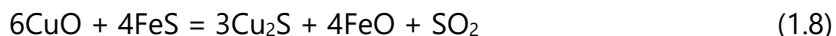
¹ Специфична густина претставува однос на густината на некоја супстанција наспроти густината на некоја референтна супстанција. За цврсти тела и течности референтна супстанција е вода, а за гасови – воздух.

на топењето. Добиениот бакарнец се состои од сулфиди на бакар и железо и содржи 35 – 45 % Cu, 20 – 22 % S и 25 – 35 % Fe.



Слика 1-3 *Топење на бакарен концентрат во пламена печка*

Бидејќи кислородот има поголем афинитет кон железото отколку кон бакарот, за време на топењето помеѓу оксидите/сулфатите на бакар и железо сулфидот се одвиваат следните реакции:



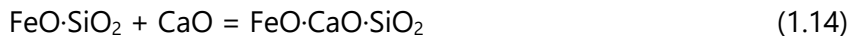
Неоксидираниот железо сулфид ги редуцира повисоките железни оксиди во пониски:



Добиениот железо оксид (FeO) реагира со SiO₂ присутен во јаловината од концентратот и формира троска од железо силикат:



Во присуство на CaO се добива Fe-Ca силикатна троска:



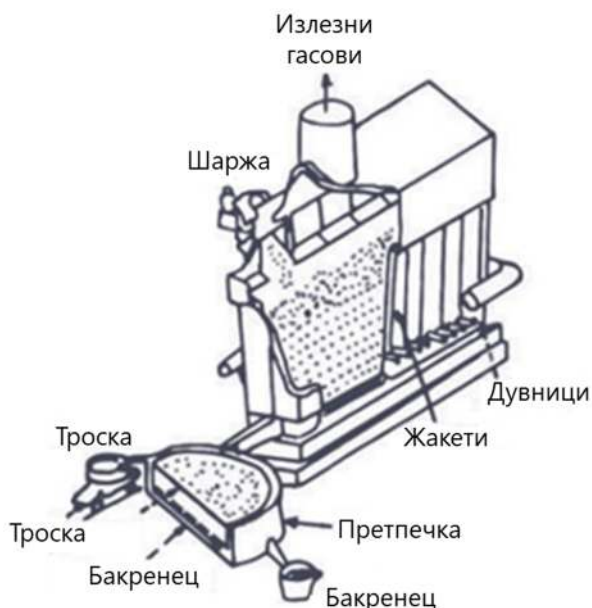
Точката на топење на создадената троска е околу 1150 °C, а за да се добие течна троска со ниска содржина бакар топењето се изведува на 1250 °C. Најраспространети агрегати за топење бакарни концентрати се пламените печки. Тие имаат правоаголен облик и се изсидани со огноотпорен материјал. Печката е долга 30 – 40 m, широка 5 – 10 m и висока 3 – 5 m. Шаржата се внесува одозгора низ отвори кои се поставени долж печката. Како горива се користат природен гас, јаглен или мазут, кои се внесуваат преку горилници кои се наоѓаат на предната (челната) страна. Како резултат на согорувањето се формира пламен (факел) долж печката, а гасовите излегуваат низ одводен гасовод кој се наоѓа спротивно од горилниците. Течната троска се влева низ отвор кој се наоѓа на челната страна на печката и излегува низ посебен канал, додека низ друг отвор се излева бакренецот. Добиениот бакренец содржи 80 – 90 % Cu₂S и 10 – 20 % FeS. Троската содржи SiO₂, CaO, FeO, Al₂O₃ и 0,1 – 0,5 % Cu. Излезните гасови содржат 0,3 % CO, 0,7 – 1,5 % O₂ и др. Предноста на пламената печка е што во неа може да се преработуваат прашкасти концентрати и да се користат евтини горива. Термичката ефикасност е релативно ниска (~ 30 %) поради гасовите кои при нивното излегување одведуваат добар дел од топлината. За да се подобри термичката ефикасност, излезните гасови минуваат низ воздушни грејачи, при што термичката ефикасност се зголемува од 30 % на 55 – 60 %.

Како агрегат за топење бакарни концентрати, исто така, може да се користи и електролачна печка, кај која се избегнува генерирањето гасови при согорување. Предности на електролачната печка се ниска потрошувачка на енергија, висока термичка ефикасност, долготрајност на огноотпорната обвивка и помал волумен на излезните гасови, од кои SO₂ понатаму може да се искористи за добивање сулфурна киселина.

1.4.4 Топење бакарни руди во шахтна печка

Бакарните руди се топат во шахтна печка (слика 1-4), која претставува висока печка исполнета со смеса од руда, кокс и топител. Во долниот дел од печката се наоѓаат дувници низ кои се вдувува воздух потребен за согорување на горивото и оксидација на сулфидите. Шаржата се внесува преку горниот дел од печката наречен грло, а производите од топењето (бакренец и троска) се испуштаат низ ист отвор на подолгата страна на печката. Нивното раздвојување се врши со ликвација во

претпечка и се базира на нивната различна специфична маса. Добиениот бакренец е со поголема специфична маса и останува на долниот дел. Троската се излева на едниот крај од печката, а бакренецот низ отвор на дното од претпечката. Излезните гасови се изнесуваат низ канали изработени од шамот кои се наоѓаат во горниот дел од печката. Топлината во печката главно се добива при согорување на шаржата (пиритот и другите присутни сулфиди), односно со оксидирање на присутниот сулфур. Во случај да се работи за пиритна бакарна руда (70 % пирит), топењето се одвива без додавање гориво и се нарекува пиритно топење. Доколку рудата содржи помал процент пирит, како гориво се додава и кокс, а топењето се нарекува полупиритно.



Слика 1-4 *Шахтна печка за топење бакарни руди*

При топењето во шахтна печка, пиритот и коксот согоруваат во областа на дувниците, а температурата во оваа област е $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Како резултат на движењето на врелите гасови, доаѓа најпрво до разложување на сулфидите и карбонатите, а веќе на $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ започнува топењето. Притоа, се создава шупликава и порозна маса, во чии пори навлегуваат врелите гасови и доаѓа до нивна реакција со сулфидите:



По топењето се добива бакрениц со 8 – 15 % бакар и троска која содржи силикати на железо и калциум. Гасовите содржат SO_2 , H_2S , CO_2 , а искористувањето на сулфур е до 80 %.

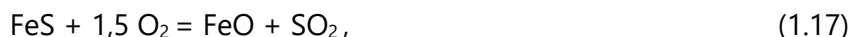
Кај сулфидните бакарни руди разликуваме три типа оксидациско топење:

- **Пиритно** – рудите кои имаат висока содржина на пирит и халкопирит имаат висока калорична вредност и се преработуваат во шахтна печка со многу мал додаток на гориво (кокс). Топењето настанува под дејство на топлината добиена со оксидација на истопениот FeO и топлината на негово претворање во троска.

- **Полупиритно** – рудите кои содржат помало количество пирит, а поголемо јаловина немаат доволно голема калорична вредност потребна за одвивање на процесот на топење. Затоа како дополнително гориво се додава кокс, а топењето се нарекува полупиритно.

- **Усовершено пиритно** – ако при топењето коксот согорува во зоната на дувниците доаѓа до редукција на SO_2 со кокс.

Компонентите на шаржата се во вид на крупни парчиња, па контактот меѓу гасовите од печката и кислородот со сулфидите е ограничен. Оксидацијата на растопените сулфиди (CuS и FeS) се одвива според следните реакции:

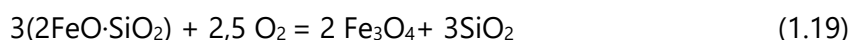


при што Cu_2O реагира со FeS според реакцијата:



Образуваниот FeO реагира со SiO_2 , кој се наоѓа во шаржата, и доаѓа до образување фајалитна троска ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$).

Во недостиг или зголемено присуство на SiO_2 , FeO оксидира до магнетит Fe_3O_4 :



Кај пиритниот и усовршениот пиритен процес, јаглеродот од коксот со-
горува со SO₂ според реакцијата (1.20) која е придружена со ослободу-
вање топлина и елементарен сулфур:



Покрај оваа реакција, во редукционата зона се одвиваат и некои штетни
реакции, при што доаѓа до формирање непожелни соединенија, како,
на пример:



Овие реакции ја оневозможуваат целосната редукција на сулфурот до
елементарна форма и образуваат соединенија (како јаглерод дисулфид),
кои заедно со елементарниот сулфур излегуваат со гасовите од печката.

Ефикасноста на процесот на топење во шахтна печка зависи од:

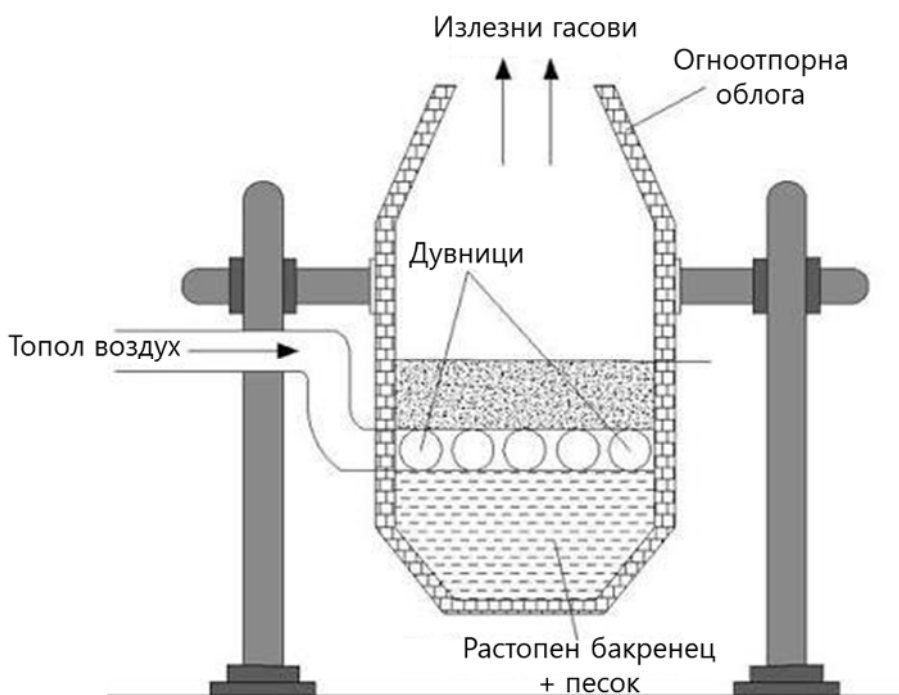
- дневното количество истопена бакарна руда,
- количеството потрошен кокс (во проценти во однос на масата на шаржата) и
- процентот на искористување на бакарот во бакренецот.

Еден од начините за подобрување на ефикасноста на процесот е да се
користи воздух збогатен со кислород. Така, кај полупиритниот процес,
со зголемување на кислородот кој се вдувува за 2 – 3 %, ефикасноста се
зголемува за 15 – 20 %, а потрошувачката на кокс се намалува за 10 – 20
%. Интензивирање на процесот на топење и намалување на потрошу-
вачката на гориво можат да се постигнат и со гранулирање и
пелетизирање на ситните материјали, агломерација со продувување
воздух одоздола нагоре итн.

1.4.5 Конвертирање

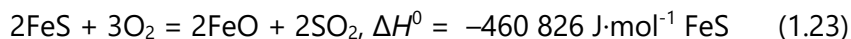
Главна цел на конвертирањето е отстранување на железото, сулфурот и
другите примеси од бакренецот. Растопениот бакренец, по топењето, се
внесува во конвертор, кој претставува хоризонтално поставена цилиндрична
печка на која странично се поставени дувници (слика 1-5). Кон-

верторите имаат должина 6 – 10 m и внатрешен дијаметар 3 – 4 m. Нивната внатрешност е обложена со хром-магнезитен огноотпорен материјал, а самата атмосфера во него е силнооксидачка, за разлика од неутралната или благооксидачката атмосфера во пламената печка за време на топењето. Влевањето на бакрениот конвентот и одлевањето на суровиот бакар и троска се вршат низ ждрело, кое се наоѓа во средината на горниот дел од конвентот. Низ странични дувници во растопениот бакрениот се дува воздух збогатен со кислород (до 32 % vol.). Кога концентратот се продувува со воздух збогатен со кислород, FeS се оксидира пред Cu_2S . Така, продувувањето се изведува во две етапи: 1) оксидација на FeS и формирање троска и 2) создавање суров (блистер) бакар со продувување на бакрениот.



Слика 1-5 Конвентор за преработка на бакрениот

I етапа – формирање троска. Во оваа фаза FeS присутен во бакрениот се оксидира и по додавање на SiO_2 како топител се формира троска. Дел од создадениот FeO, исто така, се оксидира во повисоки железни оксиди:





Реакцијата на оксидација на FeO (1.23) ја обезбедува потребната топлина за конвертирање, па затоа е пожелно бакренецот да има поголема концентрација на железо. Добиената троска се состои од 40 до 50 % Fe, 20 – 30 % SiO₂, 1 – 5 % CaO+MgO и 2 – 9 % Cu. Присутниот бакар се извлекува по преработка на троската во печка. FeO во троската се наоѓа главно во вид на фајалит заситен со Fe₃O₄. Fe₃O₄ формира превлека врз огноотпорната облога на конверторот и спречува нејзино уништување од страна на троската. Оваа етапа се одвива во две последователни фази: (1) додавање свеж бакренец во конверторот и продувување со воздух и (2) отстранување на формираната троска со странично накривување и излевање. Добиените продукти, троска и бел мат (бел бакренец), не се мешаат и остануваат раздвоени.

За време на конвертирањето оксидацијата на FeS (1.23) е доволен извор на топлина потребна да се надмине загубата во околината и да се обезбеди добивање троска и бел мат во течна состојба. Кај поголеми конвертори, каде брзината на вдувување како и оксидација на FeS се големи, се ослободува вишок топлина која се користи за топење на бакарот кој се враќа во процесот на конвертирање. Времетраењето на оваа фаза е околу еден час, по што се исклучува снабдувањето со воздух а троската се излева во корито со навалување на конверторот. По ова следува повторно внесување бакренец и топител и продувување со воздух, сè додека не се акумулира доволно количество бел мат (Cu₂S), кој потоа се конвертира во блистер (суров) бакар (1.28). Времетраењето на процесот на формирање блистер бакар зависи од повеќе фактори: составот на белиот бакренец, брзината на продувување, состојбата на огноотпорната облога итн.

II етапа – формирање блистер бакар. На крајот на првата фаза, по формирањето троска, конверторот главно содржи Cu₂S, кој уште се нарекува и „**бел мат**“ (бел бакренец) поради изгледот. Cu₂S се оксидира до бакар според следните реакции:

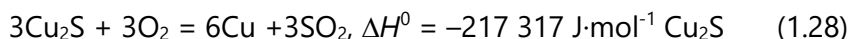
(1) Формирање бакар оксид:



(2) Бакар оксидот реагира со останатиот Cu_2S и создава блистер бакар:



Збирната реакција од реакциите 1.18 и 1.19, е:



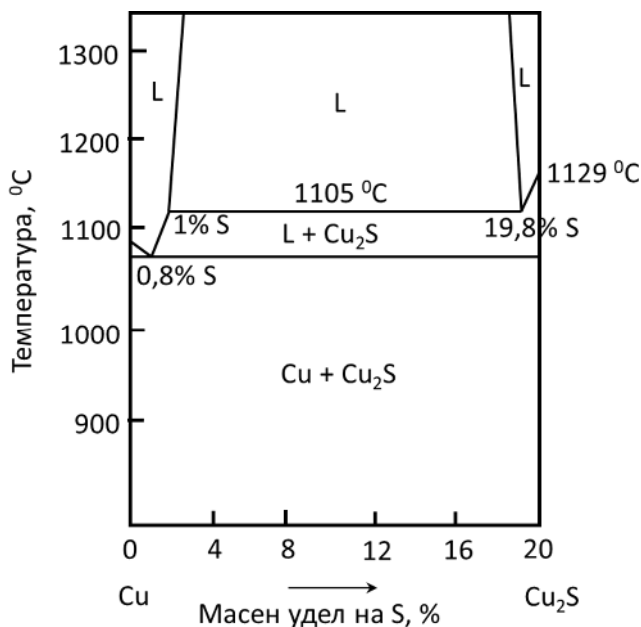
Реакцијата (1.28) покажува дека бакар сулфидот се редуцира до блистер бакар без примена на каков било редуценс, односно белиот мат директно се конвертира во блистер бакар. Топлината потребна за овие реакции е обезбедена преку оксидацијата на железото и бакар сулфидот (реакции 1.23 и 1.28). Важен фактор во контрола на овие процеси е количеството железен сулфид. Во оваа етапа се дува воздух под притисок од $9,842 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ и вишок од 150 до 160 % од теоретски пресметаниот. Вишокот воздух е потребен од следните причини:

- истекување низ облогата,
- формирање повеќе различни оксиди покрај FeO и
- губење на воздухот при излез заедно со излезните гасови.

Двата најважни фактори за формирање троска се: температура и топител. Формирањето троска бара минимална температура од $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Пониски температури водат до создавање Fe_3O_4 , кој со себе носи и одредени количества на бакар во троската. Од друга страна, премногу високи температури го намалуваат векот на траење на огноотпорниот материјал (магнезитот) на конверторот. Задачата на топителот е да реагира со FeO создаден при оксидацијата и да формира троска. Составот на троската, исто така, зависи од количеството и видот топител. Конверторската троска содржи до 5 % Cu , кој потоа се враќа како отпад во пламената печка заедно со нов растоп на бакренец.

Од фазниот дијаграм $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$ (слика 1-6) се забележува дека оксидирањето на бел мат (Cu_2S) и намалувањето на содржината на сулфур во растопот (под 19,8 %), доведуваат до разделување на два слоја, горен сулфиден слој (со помала густина) и долен слој од бакар (со поголема густина), со содржина на сулфур од 1,2 %. Со продолжување на оксидацијата, волуменот на сулфидниот слој се намалува, за сметка на волуменот на бакарниот слој кој се зголемува. При концентрација на сулфур од 1,2 %, во конверторот е присутен само метален бакар. Во оваа етапа мора да се внимава да не дојде до преголема оксидација на металниот

бакар. Добиениот бакар има меури на површината, поради што и го добил името блистер бакар, и содржи 0,02 – 0,05 % S и 0,2 – 0,5 % O. За време на ладењето сулфурот и кислородот кои се растворени во металот формираат SO₂ гас.



Слика 1-6 *Cu–Cu₂S* фазен дијаграм

1.4.6 Рафинација

Суровиот (блистер) бакар не е соодветен за директна комерцијална примена поради големата концентрација на нечистотиите (As, O, S, Bi, Fe, Au, Ag и др., со вкупна содржина од 1,5 %). Овие нечистотиите влијаат негативно врз својствата на бакарот, пред сè, на неговата пластичност и електроспроводливост. Затоа, рафинирањето е неопходен процес, кој има главно две цели: 1) добивање чист метал (со висока електроспроводливост) и 2) извлекување на благородните метали.

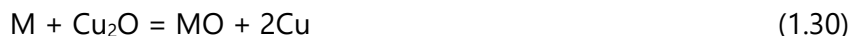
1.4.7 Пламена рафинација

Пламената рафинација ги опфаќа следните фази: топење, оксидација на нечистотиите и отстранување на троската, дезоксидација на бакарот и леење. Нечистотиите се оксидираат со воздух кој се дува во растопениот бакар низ челични цевки. Оксидацијата се одвива врз површината на

воздушните меури на растопениот метал и притоа оксидираат сите примеси освен благородните метали.

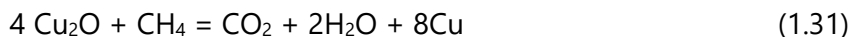


Создадениот Cu_2O е растворлив во растопот од бакар и брзо дифундира низ него. Оксидацијата на нечистотиите (особено металите, М) може да се запише со општа равенка:



Нечистотиите (Al, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, As, Sb и Pb) имаат поголем афинитет кон кислород од бакарот, па затоа сите оксидираат при реакција со Cu_2O (1.30). Оксидите на нечистотиите не се растворливи во растопениот бакар, па затоа лебдат на површината на растопот формирајќи троска, која потоа се отстранува. Сулфурот присутен во облик на Cu_2S се оксидира според реакцијата (1.27).

Површината на блистер бакарот се оксидира во последователни интервали, а севкупниот процес е релативно бавен (2 – 4 часа). Како резултат на ова, нечистотиите, како S, Fe, Se и Zn, се оксидираат а нивните оксиди во цврста состојба испливуваат над површината на растопениот бакар, од каде се отстрануваат. За време на ова доаѓа и до оксидација на дел од бакарот. Во оваа етапа речиси целиот сулфур е отстранет од металот. Пред да се започне со дезоксидација на бакарот, троската мора да биде целосно отстранета, во спротивно оксидите на нечистотиите ќе бидат изредуцирани од троската и повторно ќе навлезат во растопениот бакар. Откако е отстранета троската, се преминува на отстранување на гасовите. Овој процес е познат под името **полање**. Низ отворот на печката во растопот се внесуваат сурови букови стебла. Под влијание на високата температура доаѓа до дестилација на дрвото, при што се издвојуваат водена пара и гасовити јаглеводороди, кои го мешаат бакарот и помагаат во отстранувањето на SO_2 и другите гасови. Притоа, се одвива следната реакција:



Во процесот се постигнува содржина на кислородот од 0,03 до 0,06 %, која се смета за нормална содржина во бакарот. Чистотата на бакарот по пламената рафинација е вообичаено 99,7 %. Вака рафинираниот

бакар се лее во аноди за понатамошна рафинација со помош на електролиза (електрорафинација).

Пламената рафинација најчесто се изведува во пламени печки, слични на оние за топење бакренец, или во анодни (цилиндрични) печки слични на конверторите за топење бакар. За помало количество бакар (до 25 t) се користат барабанести печки.

1.4.8 Електрорафинација

Пламената рафинација не е ефикасна во отстранувањето нечистотии, како Bi, Te, Se и Ni, ниту, пак, дава можност за искористување на благородните метали. За да се надмине овој недостаток, се воведува електро-рафинација. По пламената рафинација добиениот бакар се подложува на рафинација со електролиза во ќелија со 3 – 5 m должина, 1 – 1,1 m ширина и 1 – 1,3 m длабочина. Бакарот се внесува како анода, со маса од 250 до 320 kg. Катода е лим од чист бакар или не’рѓосувачки челик. Електролитот се состои од бакар сулфат ($35 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}$), сулфурна киселина ($0,2 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) и површински активна материја (желатин). Електролизата се одвива при густина на струја од $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ на температура од 50 до $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Со пуштање директна (еднонасочна) струја низ растворот од бакар сулфат, анодниот бакар оди во растворот според реакцијата (1.32), а слободниот бакар се таложи врз катодата. Анодата се намалува (троши) поради бакарот кој оди во растворот, а соодветно на тоа катодата се зголемува поради исталожениот бакар.

За време на електролизата се одвиваат следните реакции:

На анода:



На катода:

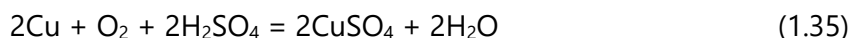


Во електролитот:



Нечистотиите во блистер бакарот (Fe, Co, Ni, Se и Te) одат во растворот, а благородните метали се собираат во т.н. **аноден мил** веднаш под анодата. Златото и среброто се електропозитивни од бакарот и затоа се таложат во анодниот мил, со состав: 10 – 40 % Cu, 2 – 20 % Pb, 0,5 – 5 % As, 0 – 4 % Te, 0 – 25 % Ni, 2 – 10 % S, 0,5 – 2 % Fe, 0 – 25 % Se, 8,5 – 14 kg Ag·t⁻¹ и 0,25 – 1,7 kg Au·t⁻¹. Точниот состав зависи од составот на анодата и претходните металуршки операции.

Катодниот депозит е контаминиран главно од заробениот електролит и повлечениот аноден мил во електролитот. За надминување на ова, дел од електролитот периодично се отстранува од бањата и се прочистува. Прочистувањето на електролитот е неопходно за да се избегне натолжување нечистотии и за отстранување на вишокот бакар. Бакарот се акумулира во електролитот низ делумна хемиска реакција со воздухот или кислородот:



Доколку е потребно да се отстрани вишокот бакар од раствор со ниска содржина на нечистотии, електролитот се процесира во стандарден резервоар, но со нерастворливи оловни аноди. Бакарот се издвојува на катодите, околу анодите се развива кислород, а во растворот се формира и мало количество слободна сулфурна киселина. Откако бакарот е делумно извлечен, електролитот може да се врати на повторна електролиза.

За време на електролизата се јавуваат следните потешкотии:

- при намалување на концентрацијата на Cu²⁺ јоните доаѓа до електролиза на водата и ослободување водород кој го намалува искористувањето на струјата;
- при зголемување на концентрацијата на Cu²⁺ јоните во електролитот, CuSO₄ тежнее да кристализира во растворот и
- при зголемување на концентрацијата на CuSO₄ над одредена граница доаѓа до растворање на Cu₂O во електролитот.

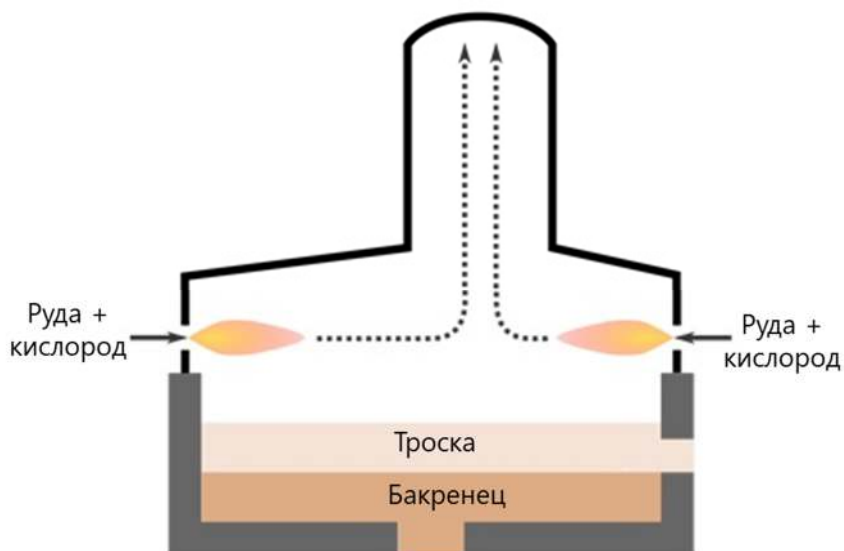
Овие потешкотии можат да се надминат со соодветно мешање, циркулација на електролитот и користење инертна анода од олово. As, Sb, и Bi се отстрануваат во последната фаза од рафинирањето со инертна

оловна анода. Ni, Fe и Co се отстрануваат во вид на сулфати. По електро-рафинацијата се добива рафиниран бакар со чистота од 99,99 %.

1.5 Современи постапки за добивање бакар

1.5.1. Пламено топење

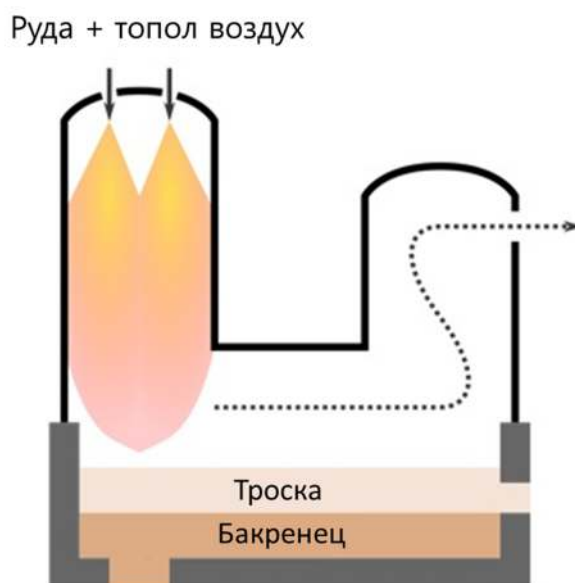
Овој процес е комбинација на две операции: пржење и топење. Во пламена печка се шаржираат сув бакарен концентрат и песок, низ кои се дува кислород. Железните сулфиди согоруваат и ослободуваат топлина за топење, при што се добива бел мат, кој потоа се конвертира во блистер бакар. Овој процес бил развиен од интернационалната компанија за никел ИНКО (INCO) и за првпат бил применет во 1953 година.



Слика 1-7 ИНКО печка за топење бакар

На слика 1-7 е прикажана ИНКО печката за топење. Повеќето од реакциите се одвиваат во пламенот на горилникот, што доведува до висока брзина на топење ($2,54 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ден}^{-1}$). Подоцна *INCO* развил нов дизајн на горилник кој постигнува поголема брзина на топење ($17,56 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ден}^{-1}$). Овој современ горилник може да го заврши топењето за само две секунди, а составот на растопот е речиси идентичен со оној на растопот при рамнотежа. Во процесот не се користи никакво додатно гориво. Добриот бел мат содржи околу 45 % Cu, а троската содржи само 0,5 – 0,6

% Cu. Излезните гасови од ИНКО реакторот содржат околу 80 % SO₂ и се користат за добивање сулфурна киселина.



Слика 1-8 Оутокумпу печка за топење бакар

Во истиот период кога била развиена ИНКО постапката, во Финска била развиена уште една метода– Оутокумпу (*Outokumpu*), која опфаќа користење воздух, воздух збогатен со кислород или претходно загреан воздух (слика 1-8). Произведениот бел мат со оваа постапка содржи 45 – 65 % Cu, зависно од количеството на гориво и степенот на збогатен кислород. Така, брзината на топење при користење предгреан воздух е $2,61 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ден}^{-1}$, а при користење воздух збогатен со кислород е $3,88 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ден}^{-1}$. Добиената троска има висока содржина на бакар, 0,8 – 1,5 %.

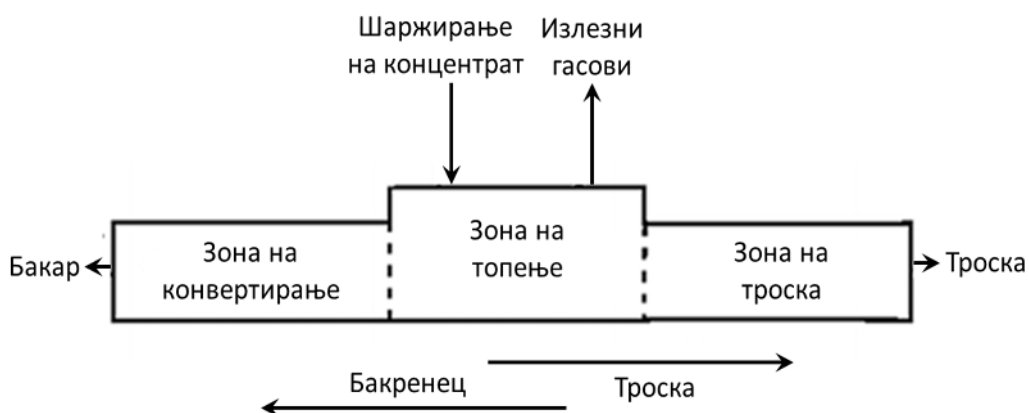
1.5.2. Континуирани процеси

Континуираниот процес е комбинација на топење и конвертирање во еден ист реактор. Бакарниот концентрат може да се шаржира од една страна, а од другата страна може континуирано да се излева металниот бакар. Најпознати се два типа континуирани процеси, ВОРКРА (*WORCRA*, во Австралија) и Норанда (*Noranda*, во Канада,) развиени во истата 1967 година. Компанијата Мицубиши (*Mitsubishi*, во Јапонија) развила процес во кој топењето и конвертирањето се одвиваат во два различни

резервоари, но задржан е принципот на континуиран проток на бел мат кон зоната на топење и на блистер бакар од конверторот.

ВОРКРА (WORCRA) процесот името го добил со комбинација на првите три букви (*WOR*) од името на пронаоѓачот Ворнер (*H. K. Worner*) и компанијата Концинк Риотинто, од Австралија (*Conzinc Riotinto*). Процесот се базира на зачувување на енергијата ослободена за време на топењето и конвертирање на сулфидните концентрати во неколку ефикасни континуирани операции. Кај овој процес, во една единствена печка се комбинираат континуирано неколку операции, кои се одвиваат во различни но меѓусебно поврзани зони:

- топење,
- конвертирање и
- чистење од троска по пат на таложење и кондиционирање.



Слика 1-9 ВОРКРА реактор

На слика 1-9 се прикажани трите операции во хоризонтална рамнина. ВОРКРА процесот се карактеризира со:

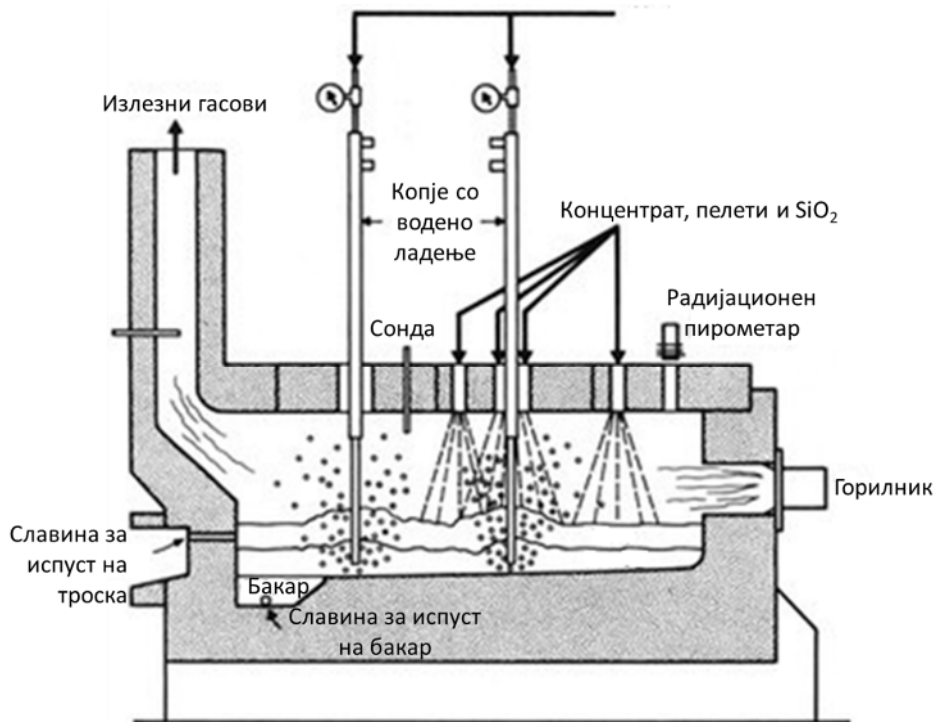
- директно производство на метал од концентратот (се прескокнува фазата на производство бел мат);
- користење топлината создадена од оксидациските реакции;
- во зоните на топење и конвертирање, растопените фази се во постојано движење и турбуленции;

- во зоната на конвертирање се случува спротивно насочно движење на матот и троската, а троската се движи под влијание на гравитацијата;
- откако ќе помине низ зоната на топење и зоната на чистење, содржината на бакар во троската драстично се намалува за да може да се отстрани и
- SO_2 и останатите гасови генерирани во фазите на топење и конвертирање го напуштаат реакторот и се користат за понатамошно добивање сулфурна киселина.

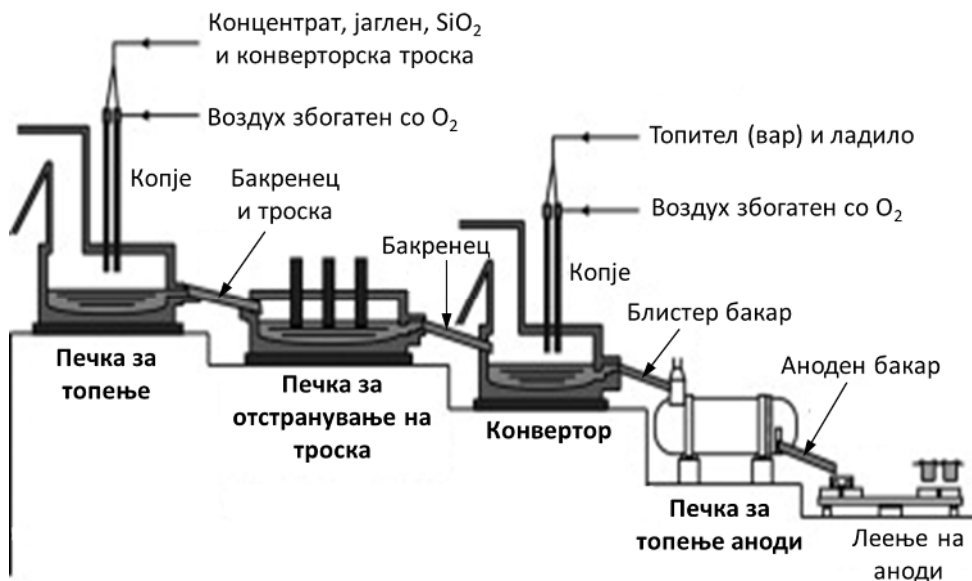
Ефикасноста на ВОРКРА процесот се должи на неколку фактори. Најпрво, шаржираниите честички од концентратот имаат голема активна површина, што придонесува кон забрзување на нивната реакција со гасовите во зоните на топење и конвертирање. Во зоната на конвертирање доаѓа до целосна дисперзија на троската и матот, за разлика од конвенционалното топење, каде што реакциите помеѓу троската и матот се одвиваат само на границата троска–мат. Понатаму, наизменичното движење на матот и троската доведува до ефикасно отстранување на нечистотии (железо). Во зоната на топење, корисниот бакар присутен во троската може да биде вратен во металната фаза преку реакции со железо сулфидот присутен во металот. Конечно, процесот дава можност за одржување оптимални оксидациони и редукциони услови во различните зони.

Норанда процесот користи реактор кој произведува метален бакар или бел мат со висока концентрација на бакар, директно од сулфидни концентрати (слика 1-10). Сулфидниот концентрат во вид на пелети се внесува на еден крај на реакторот. Пелетите се топат а потоа и оксидираат со воздух внесен низ дувници. Низ посебни сливници, како продукти се излеваат бакарот и троската. Троската содржи висока концентрација на бакар, па затоа бавно се лади, се меле и се флотира за да се добие троска со помала содржина на бакар.

Во реакторот коегзистираат три слоја: бакар, мат и троска. При вишок на кислород доаѓа до оксидирање на дел од матот во бакар. Со ова се намалува слојот мат и се зголемува слојот бакар. При недоволно количество воздух, неоксидираното железо тежнее со сулфурот да формира мат (бакренец) во комбинација со бакарот. Ова го зголемува слојот на матот, а го намалува оној на бакарот. Брзината на топење во ваков реактор е $4,48 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ден}^{-1}$.



Слика 1-10 *Норанда континуиран процес*

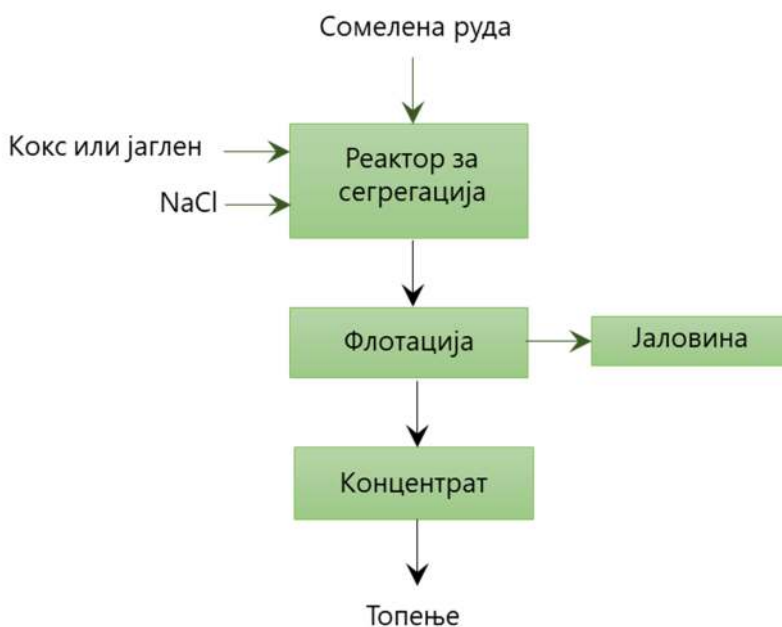


Слика 1-11 *Мицубиси континуиран процес*

Мицубиши процесот е развиен во Јапонија и опфаќа работа на сериски поврзани три печки: за топење, за чистење троска и за конвертирање (слика 1-11).

Во печката за топење се топи концентрат и се добиваат мат (кој содржи 60 – 65 % Cu) и троска. Матот и троската по пат на гравитација се префрлаат во печката за отстранување на троска, каде се одделуваат. Матот се носи во печката за конвертирање, а троската се излева. Во конверторот, матот се оксидира до блистер бакар со вдување на воздух збогатен со кислород. Како топител се додава варовник за да се формира CaO-FeO (базна) троска наместо FeO-SiO₂ (кисела) троска. Ова обезбедува добивање блистер бакар со ниска содржина на сулфур и намалување на загубата на бакар во троска. Оваа троска се носи во печка за топење за искористување на бакарот, а искористениот бакар континуирано се излева. Брзината на топење кај оваа постапка е $3,41 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ден}^{-1}$.

ТОРКО (TORCO) процесот бил развиен за производство на бакарни концентрати од оксидни бакарни руди, како алумосиликати, бидејќи кај нив не можат да се применат вообичаените операции на флотација и лужење. На слика 1-12 е даден шематски приказ на овој процес.

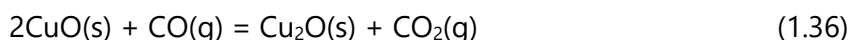


Слика 1-12 ТОРКО сегрегациски процес

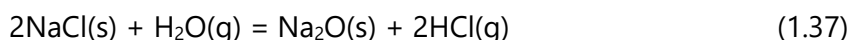
Сомелена руда која содржи 2 – 6 % Cu се меша со 0,5 – 2 % кокс или јаглен и 0,5 – 1 % NaCl, а потоа се загрева во сегрегациски реактор на температура од 700 до 800 °C за време од 0,5 до 1 h. Најголемиот дел од бакарот се таложи на површината на јаглородот, а производот се состои од јаглородни честички превлечени со бакар кои го формираат сегрегатот. Сегрегатот и јаловината се разделуваат по пат на флотација. Производот од реакторот континуирано се префрла во флотациска ќелија за да се добие концентрат со 30 – 50 % метален бакар. Овој продукт потоа се носи во топилница. Искористувањето на бакар во овој процес е 85 – 90 %.

Во овој процес се одвиваат следните реакции:

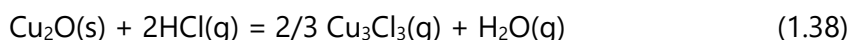
Најпрво CuO се редуцира до Cu₂O со помош на CO гас.



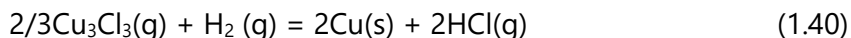
NaCl хидролизира во присуство на водена пареа и формира HCl.



Cu₂O реагира со HCl и создава Cu₃Cl₃ во гасна состојба.



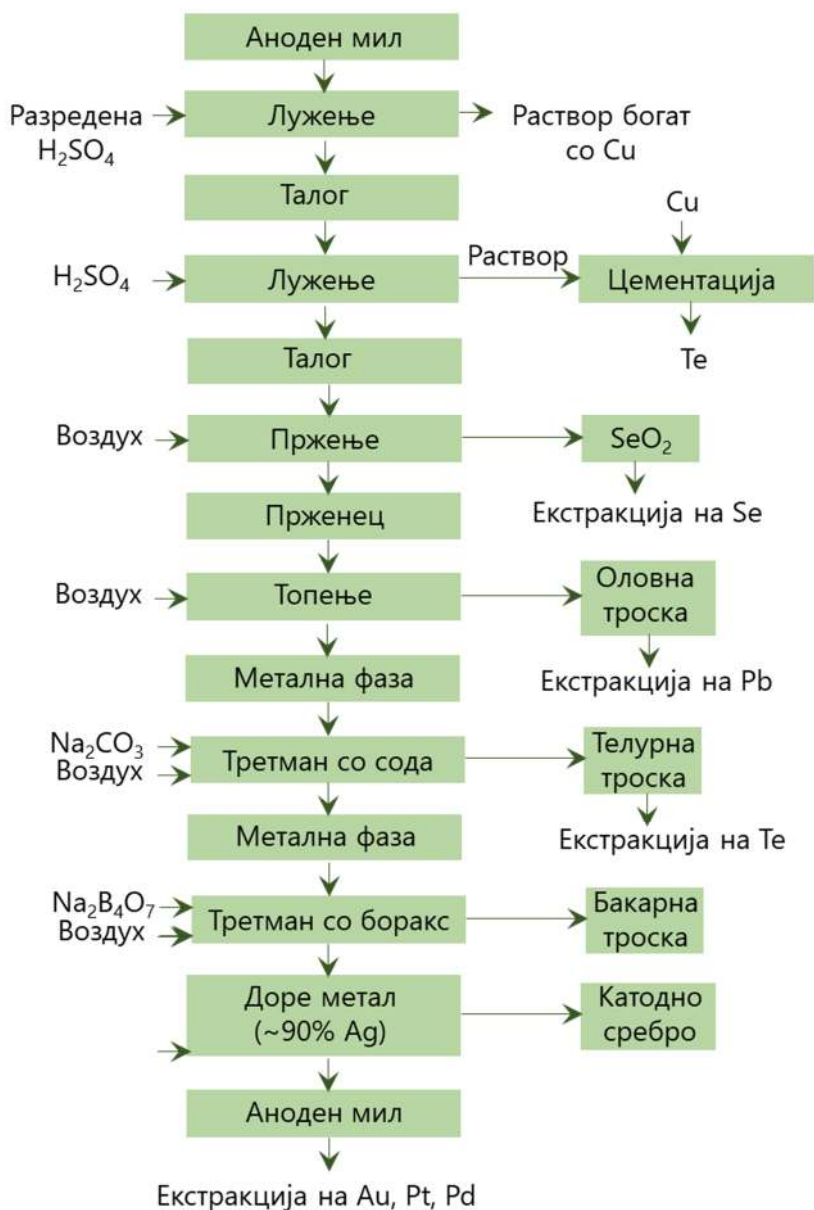
Cu₃Cl₃ и водената пареа се диспергираат на јаглородната површина, каде Cu₃Cl₃ се редуцира до метален бакар со помош на водород, кој се добива со редукција на водената пареа со јаглород:



Регенерираниот HCl се користи за повторно хлорирање.

1.6 Издвојување благородни метали

Технолошката шема на издвојување на благородните метали од аноден мил е прикажана на слика 1-13. Анодниот мил има состав: 10 – 40 % Cu, 2 – 20 % Pb, 0,5 – 5 % As, 0 – 4 % Te, 0 – 25 % Ni, 2 – 10 % S, 0,5 – 2 % Fe, 0 – 25 % Se, 8,5 – 14 kg Ag/t и 0,25 – 1,7 kg Au/t.



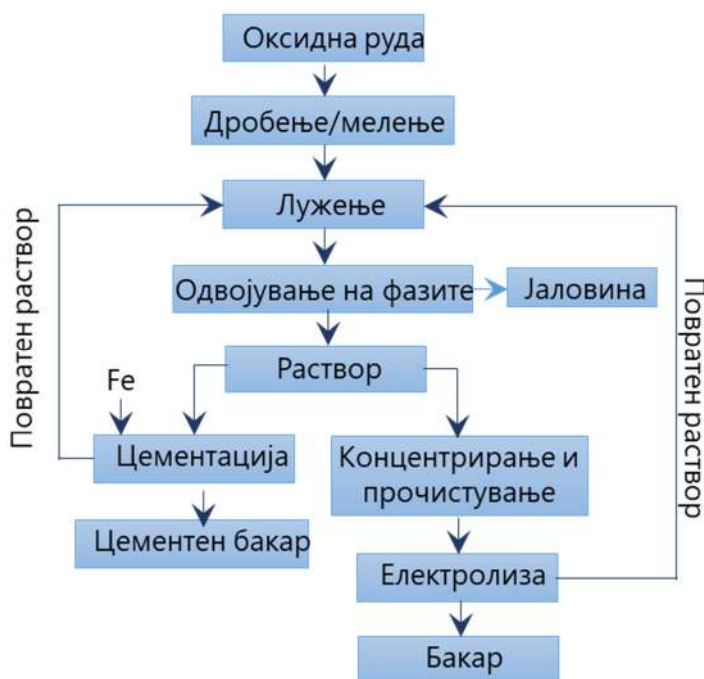
Слика 1-13 Технолошка шема за издвојување благородни метали

За отстранување бакар, анодниот мил најпрво се лужи со разредена сулфурна киселина, а талогот повторно се третира со сулфурна киселина при 200 °C за да се искористи целиот бакар во растворот. Растворот со бакар содржи телур кој се издвојува по пат на цементација со активен бакар. По отстранување на бакарот, анодниот мил се пржи на 700 °C во

атмосфера на воздух и доаѓа до формирање селен оксид, од кој потоа се издвојува селенот. По отстранувањето на Se, анодниот мил се топи со додаток на топител и дување воздух за да се добие троска со олово и метали во која се содржат Te, Ag, Au, Pt и Pd. Овие метали се третираат со Na_2CO_3 , SiO_2 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (боракс) за да се добие легура богата со сребро (>90 % Ag). Легурата се излева во вид на анода и се подложува на електролиза во електролит од AgNO_3 , за да се издвои Ag, а потоа и Au, Pt и Pd.

1.7 Хидрометалуршко добивање

Околу 80 – 85 % од вкупното светско производство на бакар денес се врши пирометалуршки, а остатокот хидрометалуршки. Хидрометалуршка постапка се користи главно за добивање бакар од оксидни или сиромашни сулфидни руди. На слика 1-14 е дадена технолошка шема за хидрометалуршко добивање бакар.



Слика 1-14 Технолошка шема за хидрометалуршко добивање бакар

Хидрометалуршката постапка за добивање бакар вклучува претворање на бакарните руди во растворлива форма и понатамошна преработка

на растворот со цел да се добие метален бакар. Оваа постапка вклучува две фази:

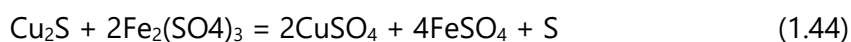
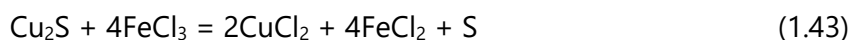
- Лужење – претворање на минералите од бакарната руда или концентрат во растворлива форма и
- Прочистување на растворот и добивање метален бакар.

Во хидрометалургијата на бакар може да се користат различни реагенси за лужење, но најчесто користени се раствори на сулфурната киселина, амонијакот, фери хлоридот и др. Во зависност од употребениот реагенс за лужење, разликуваме киселинско, амонијачно или хлоридно лужење.

Со **сулфурна киселина** се лужат оксидни бакарни руди или концентрати според реакциите:



Доколку јаловината е богата со варовник, лужењето се врши со **амонијачни раствори**. Сулфидните бакарни руди и самородниот бакар се лужат во сулфурна киселина, но само во присуство на кислород. Тие можат да се лужат и во раствор на **фери хлорид** или **фери сулфат** според реакциите:

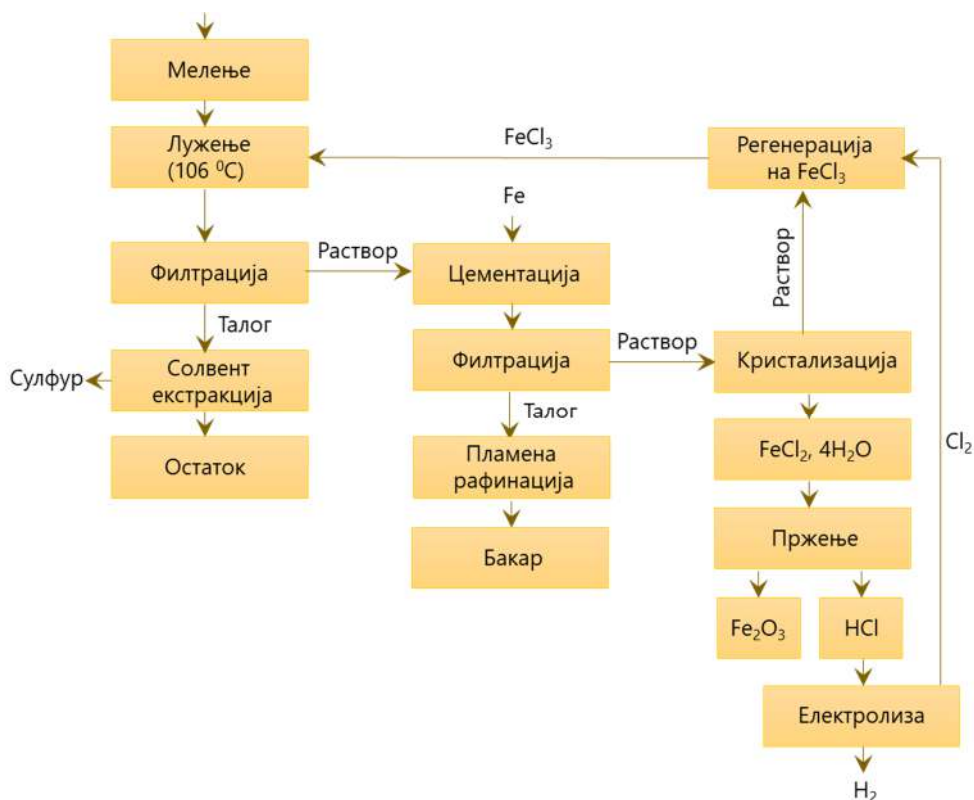


Најчесто користен реагенс за лужење оксидни бакарни руди е **разредена сулфурна киселина**, бидејќи не само што го раствора металот, туку и го преведува во соединение погодно за понатамошно таложување и екстракција. Меѓутоа, недостаток е тоа што истовремено ги раствора и некои од елементите на јаловината (карбонати, силикати и оксиди). Овие нечистотии се непожелни не само поради непотребната загуба на реагенс за лужење, туку и поради тоа што се акумулираат во лужината. По лужењето, растворот се филтрира од нерастворливиот остаток и оди на издвојување на бакар.

Самото издвојување на метален бакар се врши со електролиза или цементација. При издвојувањето со електролиза, бакарните Cu^{2+} јони се

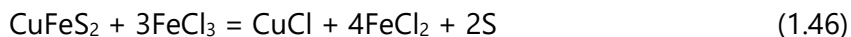
разелектризираат на катодата, додека на анодата се врши разложување на молекулите на вода и се издвојува кислород. Во растворот пак доаѓа до регенерирање на сулфурната киселина неопходна за лужењето.

Издвојувањето бакар со цементација се врши со замена со друг електропонегативен метал (Fe или Zn), при што се добива цементен бакар, кој понатаму се претопува во калапи и оди на рафинација. Цементацијата се одвива според реакцијата:



Слика 1-15 Технолошка шема за хидрометалуршко добивање бакар со користење фери хлорид

Халкопиритот е тежок материјал за лужење и користи раствор на фери хлорид како растворувач. Лужењето се одвива според реакцијата:

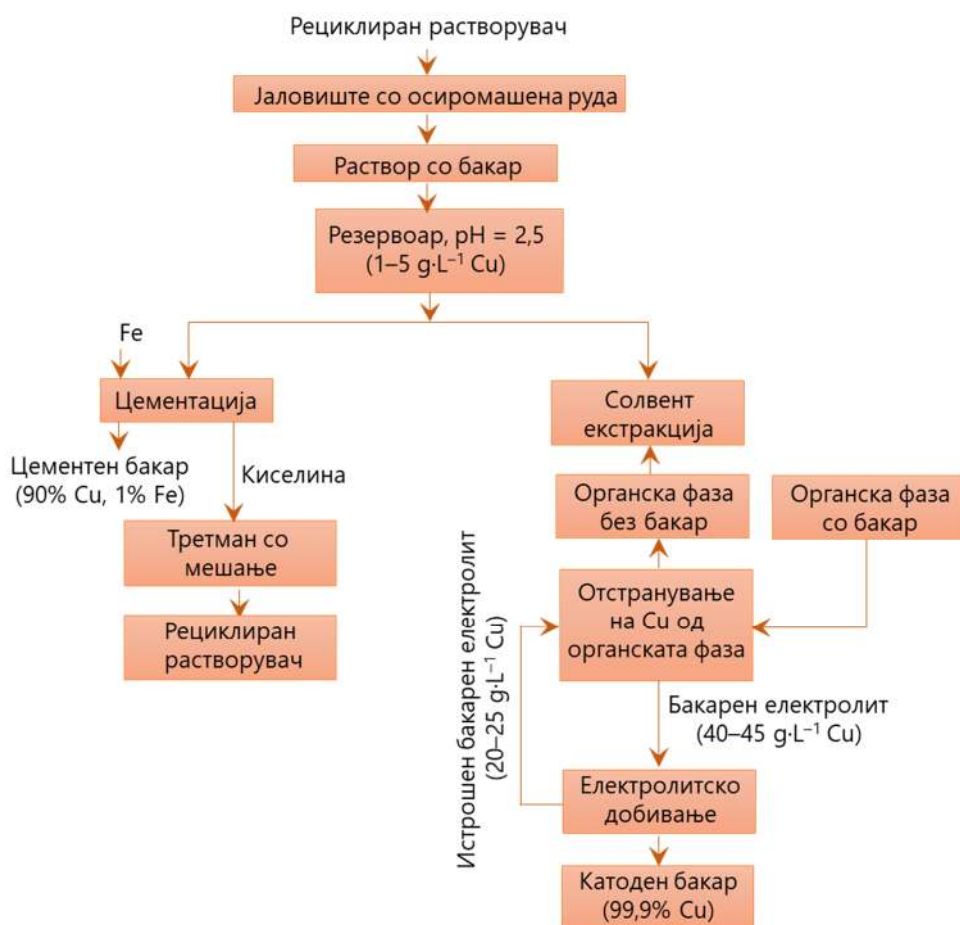


Ова резултира не само во растворање на бакарот, туку и во производство на елементарен сулфур, што е значајна предност во однос на пиromеталуршкиот процес во кој се создава SO_2 гас.

На слика 1-15 е дадена технолошката шема за хидрометалуршко добивање бакар со користење фери хлорид како реагенс. Фери хлоридот се регенерира со хлорирање на феро хлоридот FeCl_2 , кој е спореден продукт на процесот.

1.7.1 Лужење на сиромашни руди

Хидрометалуршката постапка е најсоодветна за примена кај сиромашни бакарни руди (слика 1-16).



Слика 1-16 Технолошка шема за лужење сиромашни бакарни руди

Рудата се акумулира во куп, а разредена киселина бавно минува низ неа (перколација). По перколацијата, лужината се третира со железни отпадоци (струготини) за издвојување на цементен бакар или се подложува на издвојување бакар со електролиза.

1.7.2 Постапки и уреди за лужење

Пред лужењето, рудата се дроби и се меле до определена гранулација, а глинестите материјали се отстрануваат по пат на просејување на рудата низ сита или со промивање со вода во класификатори. Вака прочистена и сомелена, рудата се внесува во каци со димензии 45 x 33 m и длабочина 5,5 m. Каците се од армиран бетон со заштита од агресивното дејство на растворот, а во долниот дел имаат издупчено (лажно) дно низ кое поминува растворот. Лужењето се врши со поминување на растворот низ рудата, при што растворот може да се движи во две насоки – одозгора надолу, или обратно. При поминување на растворот одозгора надолу, истовремено се врши и лужење на рудата, а излужениот бакар се издвојува преку лажното дно. При поминување на растворот во обратната насока, одоздола нагоре, брзината на протекување на растворот треба да биде голема. Врз брзината на протекување на растворот големо влијание има количеството мил што треба претходно да се отстрани.

Генерално, лужењето се изведува на два начина:

- **дисконтинуирано** (периодично) – растворот во периоди се внесува во садот, се држи таму одредено време па потоа се внесува ново количество раствор и
- **континуирано** – растворот постојано циркулира низ слојот од руда, односно непрекинато се внесува и се издвојува од садот.

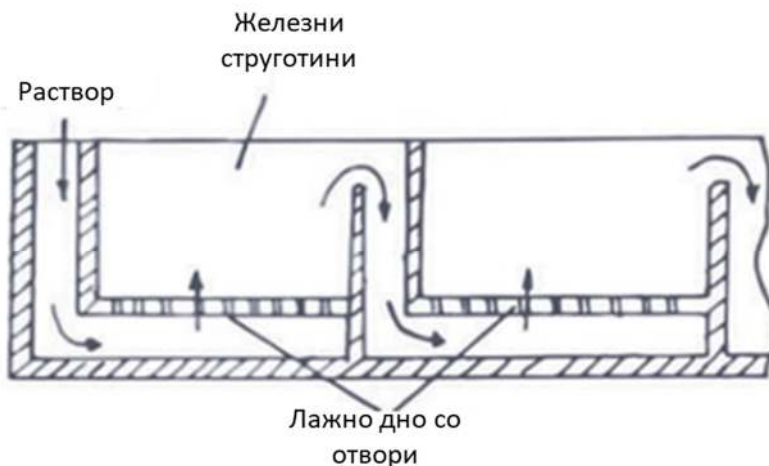
Ако рудата содржи многу глина, лужењето се врши во агитатори кои според начинот на мешање се делат на:

- **механички** – во кои мешањето на рудата се изведува со лопатки прицврстени за вертикална оска и
- **пневматски** – во кои мешањето на рудата се врши со воздух. Кај овие агитатори мешањето настанува како резултат на подигнување на смесата од пулпа и воздух кои се наоѓаат во централната цилиндрична

цевка и нивно преливање на горниот крај на цевката. Ова движење предизвикува мешање на пулпата.

Во добиената лужина бакарот е во форма на концентриран бакар сулфат и може да се издвои по пат на електролиза или цементација. Електролизата се врши во ќелии исти како оние за електрорафинација на бакар, но во овој случај анодите се нерастворливи (изработени од Pb или Pb-Sb легура).

Издвојувањето на бакарот со цементација се врши во т.н. цементациски жлебови (слика 1-17) изработени од дрво со ширина 0,3 – 3 m и длабочина 0,5 – 1,5 m. Жлебот по својата должина е изработен со лажно дно во облик на железни решетки.



Слика 1-17 Попречен пресек на жлеб за цементација

Растворот минува низ железни струготини кои служат како средство за таложее. Растворот се движи од едно одделение во следно, преку преливање над огради. Цементниот бакар се собира под лажното дно, а потоа се транспортира, се суши и се рафинира во пламена печка.

1.8 Примена

Бакарот е еден од најважните и најшироко применуваните обоени метали. Во чиста форма, се користи во електрониката поради високата електропроводливост. Лесно се легира со други метали (Zn, Sn, Be и Ni), при

што образува легури со добра тврдина, механички и други својства, кои имаат широка примена.

Во зависност од содржината на Zn, разликуваме α , α - β и β -месинг. Cu-Zn легурите кои содржат до 36 % Zn се нарекуваат α -месинг и имаат одлични својства на ниски работни температури. Cu-Zn легурите со 37 – 45 % Zn се применуваат при високи работни температури и се нарекуваат α - β месинг. Cu-Zn легурите со над 45 % Zn се нарекуваат β -месинг.

Бронзата има повисока јакост од металниот бакар и поголема отпорност кон замор и корозија.

Cu-Ni легурите со 50 – 70 % Cu имаат висока еластичност и корозивна отпорност.

Cu-Al легурите имаат особено широка примена онаму каде се бара работа на повисоки температури. Покажуваат добра отпорност кон сите нормални видови корозија.

Додавање Si во Cu ја зголемува јакоста и отпорноста кон корозија (особено во киселини). Исто така, го олеснува заварувањето, бидејќи силициумот е силен дезоксиданс и обезбедува одржување на шевовите во неоксидирана состојба. Додавање силициум во месинг ги подобрува механичките својства и течливоста на металот при леење.

Cu-Mn-Al легурите имаат добра пластичност и се лесни за преработка. Особено се соодветни за примена во електрониката. Иако манганот не е магнетен, легура со 65 % Cu, 25 % Mn и 10 % Al може да се магнетизира и да формира перманентен магнет.

Легурите на бакар со 2 % Be по соодветен термички третман стануваат најтврди и најцврсти легури на бакарот. Затоа се користат за изработка на алати.

Поглавје 2

Металургија на олово

Содржина:

- 2.1 Вовед
- 2.2 Својства
- 2.3 Постапки за добивање
- 2.4 Пирометалуршко добивање
- 2.5 Современи постапки за добивање олово
- 2.6 Добивање од секундарни суровини
- 2.7 Примена

2.1 Вовед

Заедно со среброто и златото, оловото спаѓа во металите кои човекот започнал да ги искористува уште многу одамна. Имено, неговото добивање е забележано во Египет 7000 – 5000 години пр.н.е., а најстарите предмети од олово, според археолошките пронаоѓања, датираат од 3500 г. пр.н.е.. Оловото се експлоатирало и во антиката, најмногу од страна на Грците кои топеле оловна руда на островите Кипар и Родос, а Римјаните во Галија, Германија и на Балканот. Добивањето олово во средна Европа е поврзано со средниот век (во Германија, Чешка и Унгарија) и ова е период кога освен оловото познати се и некои негови соединенија, како оловна глеѓ (PbO) и оловно белило ($Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$). Интересот за него расте во XVII век по откривањето на Америка, кога се пронајдени нови лежишта на олово богати со сребро. Во Земјината кора е поретко присутно од никелот и волфрамот и неговата содржина изнесува 0,0016 %.

Оловото се наоѓа во руди и минерали во вид на соединенија со други елементи (најчесто кислород и сулфур). Неговите најзначајни минерали се дадени во табела 2-1.

Табела 2-1 *Најпознати оловни минерали*

Вид	Име на минерал	Хемиска формула
Сулфиди	Галенит	PbS
Селениди	Клаусталит	PbSe
Телуриди	Алтаит	PbTe
Хидриди		PbH ₄
Флуориди	Флуорокронит	PbF ₂ PbF ₄
Хлориди	Котунит	PbCl ₂ PbCl ₄
Бромиди		PbBr ₄
Јодиди		PbI ₂
Оксиди	Масикот	PbO
	Платнерит (Скрутинит)	PbO ₂ Pb ₂ O ₃
	Миниум	Pb ₃ O ₄
Карбонат	Церузит	PbCO ₃
Сулфат	Англезит	PbSO ₄

На слика 2-1 се прикажани некои од најважните оловни минерали.



Слика 2-1 *Оловни минерали а) галенит, б) церузит и в) англезит*

За производството на олово како примарни суровини главно се користат сулфидни руди кои содржат галенит (PbS). Од галенитната руда се добива дури 95 % од денес произведеното количество олово. Од останатите, за добивање олово најчесто се користат: церузит (PbCO_3) со 77,5 % Pb, англезит (PbSO_4) со 68,3 % Pb и вулфенит (PbMoO_4) со 56,4 % Pb.

Галенитот е најраспространет оловен минерал. Ретко е чист и најчесто е придружен од сулфиди на цинк и железо. Исто така, содржи и мали количества благородни метали, како злато и сребро. Сепак, оловото најчесто се среќава во вид на комплексни оловно-цинкови руди, кои содржат 5 – 10 % Pb, 10 – 15 % Zn, Cu, As, Sb, Cd и др. Како секундарни суровини се користат различни отпадоци од олово и неговите легури.

Резервите на оловна руди низ светот изнесуваат 89 милиони тони, и во најголем дел се наоѓаат во Австралија (до 40 %), Кина (15 %), Русија (10 %), Перу (8,4 %), Мексико (6 %) и САД (5,6 %). Најбогатите рудни наоѓалишта на оловно-цинкова руда во нашата земја се во Злетово (Пробиштип) и Саса (Македонска Каменица).

2.2 Својства

Оловото е метал со сребреносина до модросива боја и изразит сјај, а во контакт со воздух потемнува поради создавање заштитен слој од оксиди и карбонати. Тој е мек, пластичен, се топи на $327\text{ }^\circ\text{C}$, а врие на $1749\text{ }^\circ\text{C}$. Во цврста состојба неговата специфична маса изнесува $11,34\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, а во течна $10,69\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Поради релативно ниската точка на вриење, почнува забележливо да испарува на околу $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Тој е тешко растворлив метал и може да се раствора во концентрирани киселини со издвојување водород. Се раствора во азотна киселина, додека има релативно добра отпорност кон хлороводородната и сулфурната киселина, бидејќи при реакција со нив на неговата површина се создаваат хлориди и сулфати кои го штитат од понатамошно влијание на киселината (пасивација). Поради ова својство наоѓа широка примена во хемиската индустрија за изработка на апаратури отпорни на киселини. Покрај големата густина и високата отпорност кон киселини, се карактеризира и со голема способност за обновување и отпорност кон рендгенските (X) зраци.

2.3 Постапки за добивање

Оловото главно се произведува со **пирометалуршки постапки** кои користат различни видови печки за топење. Зависно од суровините кои се користат, постапките се делат на производство од 1) примарни и 2) секундарни суровини. Производството од примарни суровини е насочено кон преработка на оловни руди и концентрати или комплексни секундарни суровини, а производството од секундарни суровини е насочено кон рециклирање на искористени оловни батерии.

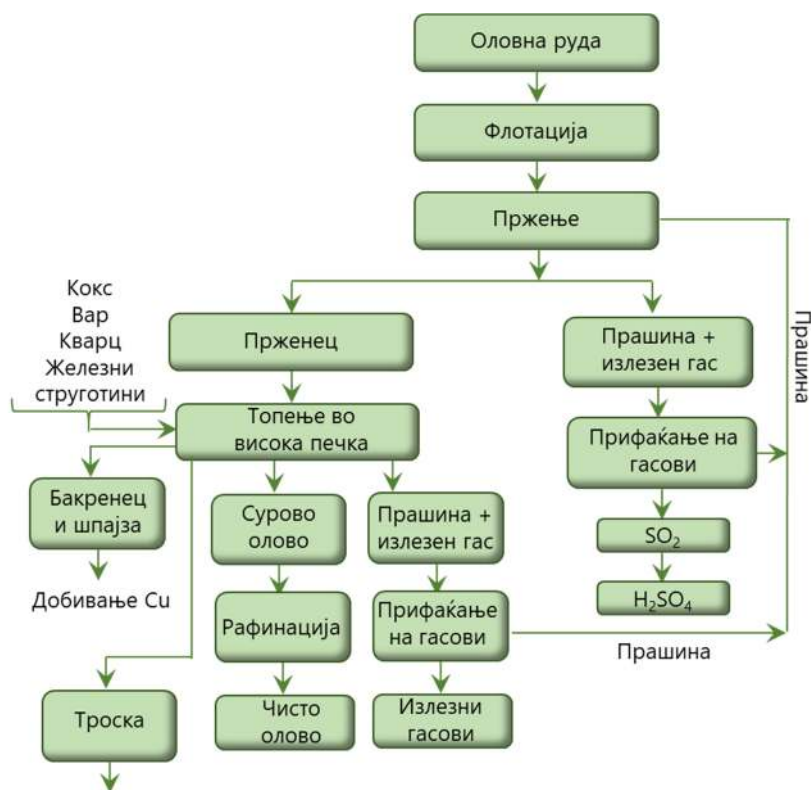
Хидрометалуршките постапки се алтернативен пристап за производство и рафинирање олово. За разлика од пирометалуршките, кај нив не се создава оловна прашина ниту штетни гасови кои содржат S (иако во модерните пирометалуршки постапки се користат системи за намалување на штетните емисии). При хидрометалуршките постапки се создаваат отпадни раствори богати со минерални соли, кои може да бидат корисна суровина за преработка, но понекогаш и проблематичен отпад. Принципот на оваа постапка се темели на растворање на анода од нечисто олово во електролит и таложење чисто олово на катодата. Меѓутоа, овој алтернативен пристап не е економичен за производство на олово од примарни суровини, освен во ретки случаи кога постои евтин извор на електрична енергија. Затоа, постапките на електролиза главно се користат за рафинација и отстранување на релативно малкуте метални примеси.

2.4 Пирометалуршко добивање

За пирометалуршко добивање олово главно се користат сулфидни руди, во кои оловото во вид на PbS не може да се редуцира директно со јаглерод или јаглерод моноксид, туку мора да се подложи на пржење пред топењето. Исто така, поголемо количество на присутен сулфур во рудата предизвикува загуба на олово и отежнато издвојување на останатите метали. Бидејќи повеќето оловни руди содржат мали количества бакар, се настојува тој да се сконцентрира во форма на каменец, чие количество не смее да надмине одредена вредност. Поради сето ова е потребно внимателно регулирање на сулфурот по пат на пржење (на строго контролирани температури).

Технолошката шема за пирометалуршко добивање олово е прикажана на слика 2-2. Главни етапи во процесот се:

- збогатување на рудата по пат на концентрирање,
- пржење заради отстранување на сулфурот,
- топење и добивање сурово олово и
- рафинарање (пламена или електрорафинација).



Слика 2-2 Технолошка шема за пирометалуршко добивање олово

2.4.1 Концентрирање (флотација)

Рудите кои се сметаат за богати со олово обично содржат 3 – 8 % Pb. Затоа, оловната руда мора најпрво да се одвои од јаловината, за да се изврши концентрирање на основниот метал. Принципот на користење на вода (испирање) за отстранување на лесните честички јаловина се користел од дамнина. Од крајот на минатиот век се воведени многу пософистицирани методи, кои се темелат на разликата во густината. Современото обогатување се базира на флотација која обезбедува голема ефикасност при добивање оловни концентрати и дава можност за одвојување на цинкот од оловото. Оловните руди во својот состав содржат уште најмалку два други корисни метали (Zn, Ag, Au или Cu), па

затоа и обогатувањето оловни руди е тесно поврзано со тие метали. Главна насока во металургијата на олово е намалување на содржината на цинк и некои други штетни примеси. Оловно-цинковите руди речиси секогаш во себе содржат и одредено количество сребро или злато, па затоа процесот на концентрирање е исклучително важен при нивното издвојување, обезбедувајќи валоризирање на овие благородни метали.

Галенитот е минерал кој исклучително лесно се флотира. Галенитните зрна чии површини се чисти и не покажуваат знаци на површинска оксидација можат да се флотираат со помош на органски флотациски реагенси. Ова флотациско својство на галенитот се јавува, пред сè, како резултат на дејството на реагенсот врз оловниот катјон. Треба да се земе предвид дека галенитот содржи и други елементи кои влијаат врз неговите флотациски својства. Така, присуството на сребро во галенитот ги подобрува флотациските својства, додека цинкот ги влошува. Од ова следува дека процесот на концентрирање зависи од физичко-хемиските својства на минералите присутни во оловната руда.

Оловната руда и водата се мешаат во низа меѓусебно поврзани флотациски ќелии (слика 2-3), во кои се додаваат хемиски реагенси (активатори, колектори, рН модификатори и депресори). Во ќелиите се мешаат заедно со воздух.



Слика 2-3 Флотација на оловни руди – флотациски ќелии

Активаторот ја забрзува флотацијата на побавно флотирачкиот ферит, додека **колекторот** го менува површинскиот притисок на минералот. На овој начин на пиритот и честичките богати со олово им се дозволува да се вратат за воздушните меури и да започнат да флотираат по површината формирајќи пена. **Модификаторите** на рН вредноста потпомагаат во производство на висококвалитетен концентрат, бидејќи одредуваат

кои видови честички ќе се налепат врз воздушните меури. **Депресорите**, пак, ја намалуваат можноста за налепување на несакани минерални честички врз воздушните меури, обезбедувајќи издвојување исклучиво на селектирани и посакувани соединенија на површината. Пената која флотира врз површината го содржи поголемиот дел од оловото од суловината и сулфидите на железото.

Отпадоците од рудата кои не содржат корисни минерали се транспортираат во ќелии за неутрализација, каде се одвојуваат сите преостанати оловни комплекси, кои потоа повторно се враќаат во флотациската ќелија. Јаловината паѓа на дното на флотациската ќелија, се отстранува и се одлага на јаловишта. Водата се одвојува во две етапи: згрутчување и филтрација. Симнувањето на флотациската пена од врвот на ќелијата резултира во згрутчување на обогатеното Pb, кое потоа се филтрира со ларокс (англ. *larox*) филтер.

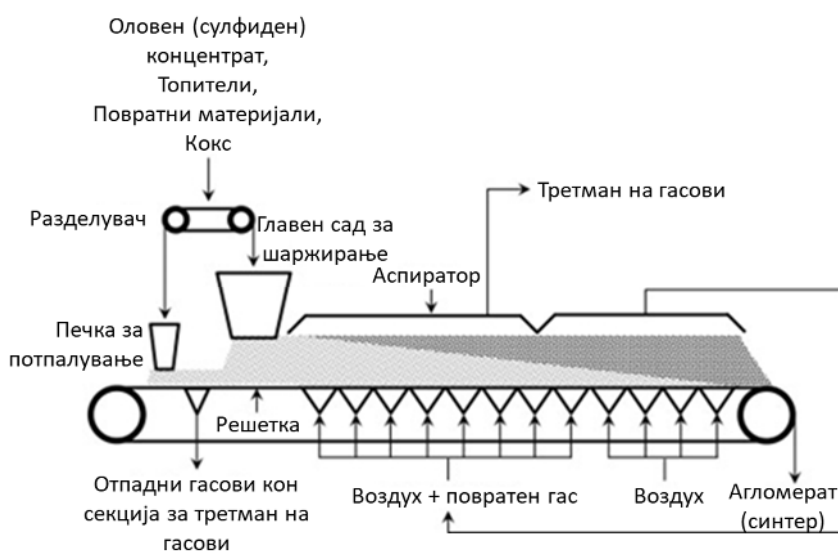
На крајот од процесот, содржината на олово од 5 % се зголемува на над 50 % Pb во концентратот, а содржината на влага обично изнесува околу 7,2 %. Концентратот по збогатувањето содржи и сребро кое се отстранува дури во последната етапа на добивање – рафинацијата.

2.4.2 Пржење

Целта на пржењето е отстранување и контрола на содржината на сулфур во оловниот концентрат, како и претворање на сулфидите во оксиди кои полесно се редуцираат во процесот на топење. Во процесот на пржење доаѓа и до округнување на ситната руда од шаржата, па така процесот се нарекува уште агломерационо пржење или синтерување и се врши во Двајт-Лојдова машина (слика 2-4). За време на процесот, низ слојот од шаржата се продувува воздух кој врши интензивно согорување. Како резултат на ова доаѓа до развивање високи температури кои го потпомагаат пржењето, омекнувањето и делумното топење на најлесно топливите компоненти од шаржата, и доведуваат до формирање на порозен сунѓерест агломерат. Во тек на процесот, се топат лесно топливите соединенија и доаѓа до реакции помеѓу металните оксиди и SiO₂ присутни во шаржата. Притоа, настанува течна фаза која пробива низ шаржата и при ладењето се трансформира во цврст и крупен агломерат.

Лентата има облик на решетка и врз неа се нанесува тенок слој шаржа кој се потпалува, а потоа и продувува со воздух. Решетката се состои од

две паралелни шини на кои се поставени сите делови од машината. Вагончињата се движат со помош на запченици, а кога ќе стигнат на крајот на лентата агломератот од вагончињата паѓа во бункер. Низ шаржата која лежи на решетката се вдувува воздух, кој потоа минува низ комора и се отстранува низ гасоводот. Палењето на шаржата се врши во печка која се потпалува со мазут, кокс или гас, и која се наоѓа во горниот дел од машината. На овој начин се обезбедува температура од околу 1000 °C. Создадената прашина се собира во хауба, која е поставена над горниот дел од машината. При синтерување оловни концентрати кои содржат поголемо количество лесно топливи силикати (со температура на палење 700 – 900 °C) агломерацијата се врши на температура од 950 до 1100 °C.



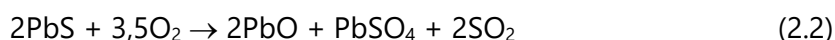
Слика 2-4 Агломерациона машина за добивање оловен агломерат

При нормална содржина на сулфур во концентратот, пржењето и синтерувањето се интензивни поради топлината ослободена од процесите. Затоа, потребно е да се изврши коригирање на шаржата со додавање топители (најчесто CaCO_3), бидејќи се смета за најдобар терморегулатор. Пред да започне агломерацијата, шаржата се навлажнува, при што влагата го апсорбира вишокот топлина, а истовремено се постигнува и подобар контакт помеѓу воздухот и честичките шаржа. По испарување на водата се образуваат ситни пори во агломератот и се добива порозен агломерат.

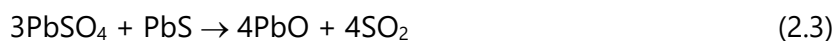
Кај оловните концентрати со висок процент сулфур разликуваме две постапки на агломерација: едностепена и двостепена.

Кај **едностепената агломерација** се додава повратен агломерат во количество 150 – 250 % од масата на суровата шаржа. За одвивање на процесот без додаток на гориво, шаржата треба да содржи 3 – 6 % сулфур. Кај **двостепената агломерација** шаржата обично содржи 12 – 14 % S. Таа прво оди на пржење, по што добиениот агломерат со 6 – 8 % S се дроби и се проследува на втор степен на пржење. Вака се добива агломерат со 1,5 – 3 % S.

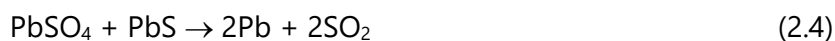
Агломерационото пржење претставува интензивна оксидација на сулфидите и делумно синтерување на шаржата до добивање цврст и порозен агломерат. Оловните концентрати, покрај PbS, содржат и сулфиди на други метали (ZnS, FeS, CuFeS₂, Cu₂S и др.). Оловото е во форма на PbS кој се оксидира во присуство на кислород според реакциите:



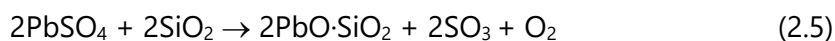
На 550 °C, PbSO₄ како примарен производ на оксидацијата, реагира со PbS според реакцијата:



Исто така, може да се образува и метално олово според реакцијата:



На температури повисоки од 900 °C, PbSO₄ е нестабилен и се разложува во присуство на SiO₂, Fe₂O₃ или CaO:



На температура над 750 °C, PbO со SiO₂ образува силикати според реакциите:





Формирањето силикати е корисно бидејќи тие се лесно топливи, ги облеваат честичките од шаржата и ги омекнуваат, а при ладење ги округнуваат. Со тоа обезбедуваат создавање порозен агломерат кој е појдовна суровина во следната етапа на добивање олово – топењето.

2.4.3 Топење

Постојат два основни пирометалуршки начини за производство на олово од оловни или оловно-цинкови концентрати:

- конвенционален начин со пржење/синтерување и топење во висока печка и
- современи постапки со директно топење.

При конвенционалниот начин, процесот на пржење се одвива во Двајт-Лојдова машина за синтерување, а топењето на агломератот се врши во висока печка со димензии 8 m висина, горен дијаметар 3 m и висина на оџакот од 5 m (слика 2-5). Како гориво и редуценс се користи кокс (согорува до CO) кој се шаржира во високата печка заедно со синтерот (агломератот), топителите (CaCO₃ и SiO₂) и железни струготини (кои се додаваат за да се намалат загубите на олово во троска). Низ 15 – 20 дувници кои се наоѓаат на дното од печката се вдувува ладен воздух заради согорување на коксот и обезбедување на потребната топлина за процесот на топење. Најголемиот дел од топлината на процесот се добива токму со согорување на коксот, бидејќи сулфурот бил отстранет во претходната етапа на пржење. Огништето на печката се лади со вода за да се контролира температурата на огништето и излезните гасови кои треба да бидат на пониска температура. На овој начин истовремено се спречуваат и загуби на оловото при негово испарување ($T_{\text{вриење}} = 1749 \text{ } ^\circ\text{C}$).

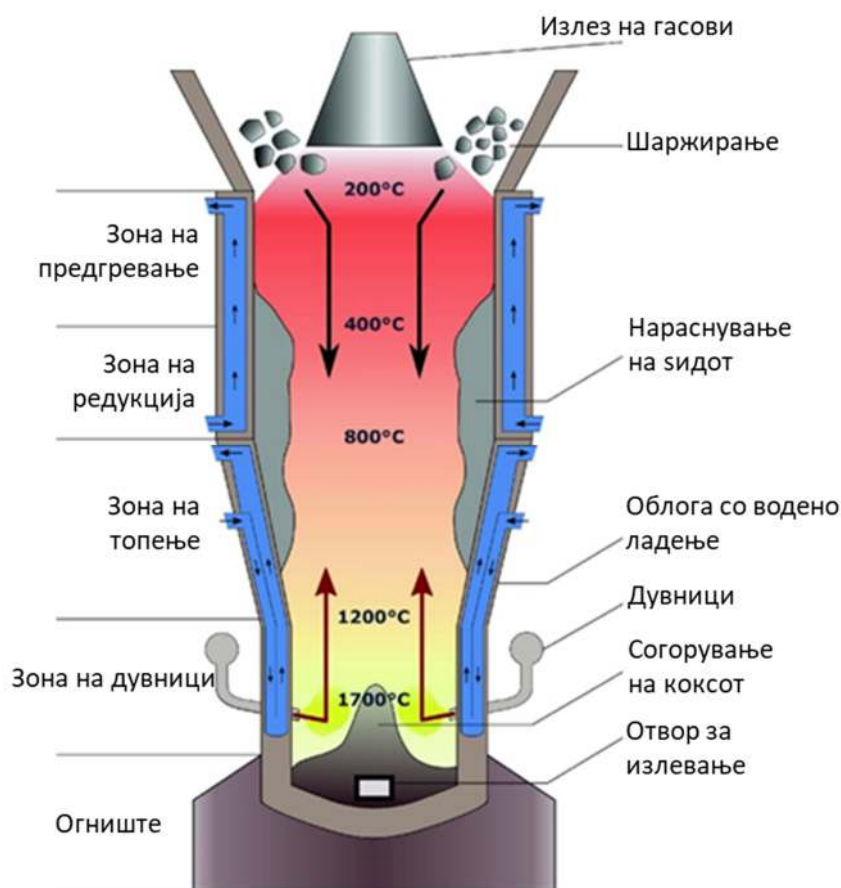
Врз база на температурата која се развива и физичко-хемиските процеси кои се одвиваат, во високата печка разликуваме 4 зони:

1) **Зона на предгревање** (200 – 400 °C). Во оваа зона испарува влагата и се отстранува кристално врзаната вода, се оксидираат цинковите пареи со CO₂ и H₂O и се загрева шаржата на температура доволна за да започне редукцијата во следната зона.

2) **Зона на редукција** – горна и долна редукциска зона (400 – 800 °C). Во оваа зона продолжува разложувањето на хидратите и доаѓа до разложување на карбонатите и сулфатите.

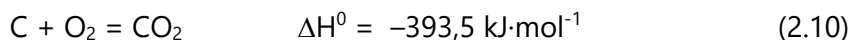
3) **Зона на топење** (800 – 1200 °C). Ова е зона во која редукцијата на оксидите и разложувањето на сулфидите се завршени, а како производи се добиваат сурово олово, шпајза (нуспроизвод – смеса на арсениди и антимониди), каменец и троска.

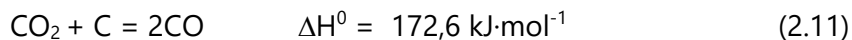
4) **Зона на дувници** (1200 – 1700 °C). Ова е зона на согорување на горивото (коксот) и создавање CO како редуценс.



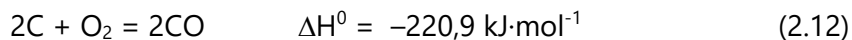
Слика 2-5 *Топење на оловен агломерат во висока печка*

Коксот согорува во зоната на дувници според реакциите:

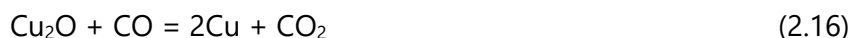




Збирната реакција е:



Редуцијата на оловниот и другите оксиди се врши со спротивно насочно движење на CO кој има улога на редуценс.



Железо оксидот, исто така, се редуцира со CO, а добиеното железо заедно со железните струготини (додадени како компонента на шаржата) реагира со PbS и PbO.



Како резултат на интеракцијата меѓу PbS и PbO (или PbSO₄ според претходно споменатата реакција 2.4), како и со директна редуција со јаглерод, се создава метално олово.



На температура од околу 900 °C доаѓа до разложување на варовникот и создавање CaO, кој заедно со SiO₂ и другите јаловински минерали во шаржата формира троска. PbO реагира со SiO₂ формирајќи силикат според погоре спомената реакција 2.8.





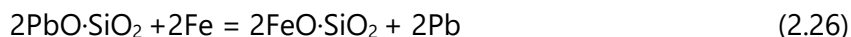
Воздухот кој се вдувува игра важна улога во процесот, па така со негово збогатување за 2 % се постигнува зголемување на производството на сурово олово за 15 %, истовремено обезбедувајќи заштеда на гориво и поефикасно топење. Друг важен фактор за обезбедување ефикасност е формирање соодветна троска, што, пак, зависи од брзината на топење и издвојување на оловото. Исто така, потребно е да се обезбеди и ефикасно раздвојување на металот од троската. Троската од процесот треба да ги исполнува следните барања:

- Мала специфична маса (густина), бидејќи колку е поголема разликата во густините на троската и металот (или каменецот), толку е побрзо и поедноставно нивното одвојување.
- Ниска точка на топење, за да може слободно да истекува од печката во целосно течна состојба.
- Доколку троската има мала густина и ниска точка на топење, но е многу вискозна, одвојувањето на троската од металот ќе биде отежнато, па можно е да дојде до одредена загуба на метал во троската.

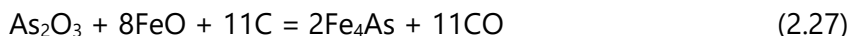
Троската добиена во процесот на топење на оловни агломерати во висока печка содржи главно силикати на железо и калциум: 18 – 35 % SiO_2 , 30 – 38 % FeO , 10 – 20 % CaO , 2 – 4 % Pb и многу мали количества Al , Mg и S .

Железните струготини присутни во шаржата се додаваат заради:

- редуцирање на траговите од PbS кои останале неоксидирани за време на синтерувањето (реакција 2.18),
- комбинирање со SiO_2 присутен во шаржата заради формирање на $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ кој ја снижува точката на топење на троската и обезбедува флуидност при работната температура (реакција 2.25) и
- намалување на загубите на олово во троска, односно извлекување на оловото од троската (реакција 2.19 и 2.26).



Во исто време, присутниот сулфур се соединува со бакарот и железото и формира каменец. На температура од околу 1000 °C каменецот и троската се целосно во течна состојба и се спуштаат кон огништето каде се раздвојуваат во слоеви според нивните различни густини. Во некои случаи не доаѓа до формирање ниту на каменец, ниту на шпајза (во случај на шаржа со мал процент на сулфур). Создавањето шпајза е директно поврзано со содржината на арсен и железо во високата печка.



При мала содржина на арсен или антимон во процесот не се создава шпајза. Доколку е присутно прекумерно количество арсен, може да се создаде шпајза, но најчесто содржината на арсен е многу пониска и се апсорбира во металот или каменецот.

Како производи на процесот на топење на оловни агломерати се добиваат: сурово олово, мат, шпајза и троска. Поради разликата во нивните специфични маси, тие се издвојуваат во слоеви.

- прв слој – троска (специфична маса 3,6 g·cm⁻³, содржи FeO, SiO₂, CaO, MeO). *Me = метал;
- втор слој – мат (специфична маса 5,2 g·cm⁻³, содржи Cu₂S, PbS, CaS, FeS);
- трет слој – шпајза (специфична маса 8,0 g·cm⁻³, содржи арсен или негови соединенија, Fe₄As и нечистотији) и
- четврти слој – сурово олово (специфична маса 11,0 g·cm⁻³ и содржи 92 – 99 % Pb, 0,1 – 7 % Cu, 0,05 – 0,8 % Ag, < 0,05 % Au, до 1,5 % Zn, As и Sb, до 0,3 % Bi и Fe). Присуството на примеси влијае негативно врз својствата на суровото олово, па така As и Sb премногу ја зголемуваат неговата јакост.

2.4.4 Рафинација

По топењето, суровото олово се проследува на рафинирање, бидејќи содржи голем број примеси и како такво не може да се преработува. Добриеното сурово олово по топењето има состав: 98 – 99 % Pb, 0,1 – 0,2 % Cu, 0,06 – 1 % Sn, < 1,3 % As, 0,1 – 0,3 % Sb, 0,4 % Zn, 0,3 % Bi, 0,25 % Fe, 0,0001 – 0,005 % Au и 0,05 – 0,8 % Ag. Целта на рафинацијата е отстранување на примесите, но и добивање збогатени меѓупроизводи кои одат на понатамошна обработка за добивање метали во чиста состојба.

Ова е особено важно за искористување на скапите благородни метали. Суровото олово може да се рафинира според пирометалуршка – **пламена рафинација** и според хидрометалуршка постапка – **електро-рафинација**).

2.4.5 Пламена рафинација

Пламената рафинација се состои од низа операции:

- 1) Одвојување бакар – одбакрување,
- 2) Одвојување калај, арсен и антимон – омекнување,
- 3) Одвојување злато и сребро – отсребрување,
- 4) Одвојување цинк – отцинкување,
- 5) Одвојување бизмут – одбизмутување и
- 6) Одвојување калциум и магнезиум – базна рафинација.



Слика 2-6 Технолошка шема на пламена рафинација на олово

На слика 2-6 е прикажана технолошката шема на процесот на пламена рафинација на олово.

Одбакрување. Оваа етапа од пламената рафинација се базира на различната густина на оловото ($11,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) и цврстиот раствор Cu-Pb ($9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Така, при ладење на суровото олово бакарот испливува на површината на течното олово во вид на сулфиден шликер.

Степенот на отстранување на бакар зависи од температурата. Колку е пониска температурата на ладење на казанот, толку е повисок степенот на одбакрување. Оваа етапа уште се нарекува груба рафинација со ликвација. Понатамошното одбакрување се врши со елементарен сулфур. При тоа, оловото се загрева на $330 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ и мешајќи му се додава елементарниот сулфур. Бакарот со сулфурот образува сулфид (Cu_2S) кој испливува на површината на течното олово во форма на цврсти честички.



Слика 2-7 Шематски приказ на ликвација при рафинација на олово

Отстранувањето на првиот и вториот сулфиден шликер се врши со шупликави лажици. Пред отстранувањето, потребно е температурата на течниот суров метал да се зголеми на $370 \text{ }^\circ\text{C}$, за да се намалат загубите на оловото. Добиениот шликер понатаму се преработува во пламени печки за да се искористи заостанатото олово, но тоа е посебна, самостојна операција. Производот од одбакрувањето (шликерот) добиен со

ликвациона рафинација содржи 50 – 80 % Pb и 10 – 25 % Cu. Во него преминуваат и другите примеси од оловото, а количеството на добиен шликер зависи од количеството на бакар во оловото (вообичаено изнесува 10 – 13 %). При преработката на шликерот се добива сурово олово, кое се враќа во процесот на рафинација, а троската се преработува во шахтна печка.

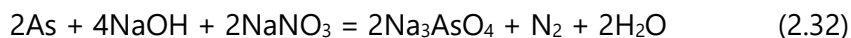
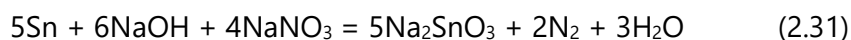
Омекнување. Во првата фаза од рафинацијата арсенот, антимонот и калајот не се отстрануваат. Тие имаат поголем афинитет кон кислородот од оловото, а нивните оксиди не се раствораат во течното олово. Затоа, тие се одвојуваат во посебна етапа која уште се нарекува и омекнување, бидејќи елементите кои се отстрануваат се елементите кои го прават оловото тврдо. Одвојувањето може да се врши по пат на оксидациона рафинација или со базна постапка. Оксидационата рафинација е селективна оксидација и се врши во пламена печка.

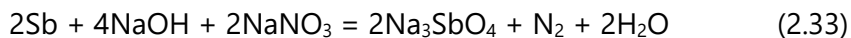
Во текот на рафинацијата се одвиваат следните реакции:



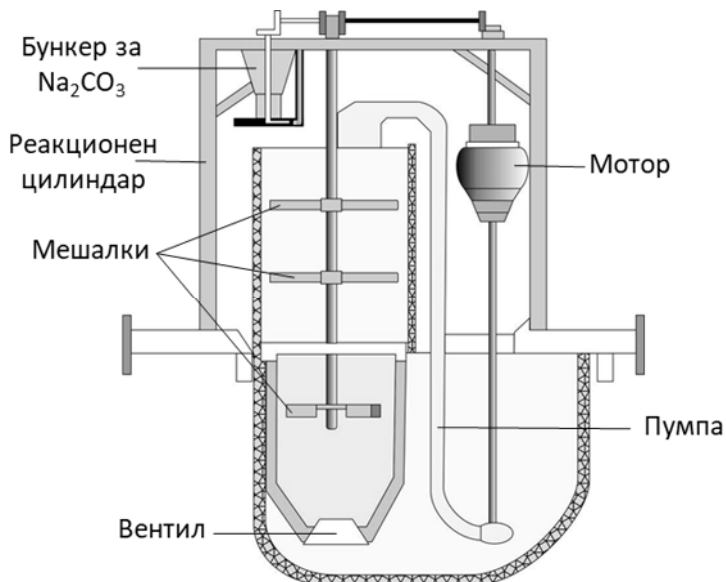
Создадените соли формираат троска која се отстранува од површината на казанот. Во текот на оксидационата рафинација не доаѓа до оксидирање на благородните метали, па златото и среброт кои се растворени во капките олово делумно преминуваат во троската.

Освен со оксидациона рафинација, арсенот, антимонот и калајот можат да се отстранат и со базна Харисова (англ. *Harris*) постапка. Тоа е хемиска постапка која се темели на загревање на оловото на 400 – 420 °C и пропуштање на NaOH и NaCl низ растопената смеса. Примесите ги оксидира кислородот од воздухот, а оксидацијата се забрзува со додавање на оксиданс – NaNO₃ (шалитра). При оваа постапка настануваат натриумови соли (арсенати, станати и антимонати) според реакциите:





На слика 2-8 е прикажана Харисовата постројка за рафинација на олово и нејзините составни делови.



Слика 2-8 Харисова апаратура за рафинација на олово и нејзини составни елементи

Создадените арсенати, станати и антимонати понатаму се враќаат во високата печка или се преработуваат хемиски. Притоа, NaOH и NaCl се регенерираат (обновуваат), а NaNO₃ не се регенерира.

Главни предности на оваа постапка се: ниски работни температури, едноставноста на уредот, мала потрошувачка на гориво, висок степен на отстранување на арсенот, калајот и антимонот, добра брзина на процесот и можност за регенерација на NaOH и NaCl. Главни недостатоци се: тешките услови за работа, неможноста за отстранување на бизмутот и сложеноста на регенерацијата.

Отсребрување. Одвојувањето на среброт и златото од суровото олово се врши со т.н. Паркесова постапка (англ. *Parkes*) и се базира на поголемиот афинитет на благородните метали кон цинкот од оловото, при што цинкот и оловото само малку меѓусебно се растопуваат. Настанатата легура цинк-благороден метал има повисока точка на топење и формира пена или корка која испливува на површината на растопеното олово и

така лесно се отстранува. Реакциите на формирањето на интерметални соединенија се:



Одвојувањето на златото и среброт се врши во котел, кој како гориво користи електрична енергија или течно гориво. Во котелот кој се загрева со течно гориво цинкот се додава во неколку порции во растопеното олово кое се меша со мешалка. На површината на оловото испливува пена која содржи интерметални соединенија на цинк со златото и среброт (реакции 2.34 – 2.37). Оваа пена се отстранува со перфорирана (издупчена) лопатка по секое додавање цинк. На овој начин се добиваат неколку пени, од кои првата е најбогата, а последната е најсиромашна со благородни метали. Златото кое е помалку присутно од среброт се врзува во првата пена, која потоа се преработува.

Првото додавање на цинк се врши на температура од 480 °C, а заедно со цинкот се додава и сиромашната пена од претходната операција. По мешање на оловото во времетраење од 20 до 30 минути, растопот се лади на 380 °C и се симнува првата пена. Пред секое наредно додавање цинк се врши хемиска анализа за да се утврди содржината на сребро и злато во оловото. Најчесто, за издвојување на среброт до 0,003 % доволни се 2 – 3 додавања цинк, па отсребрувањето се врши во 2 – 3 пени. Оловото, пак, кое останало присутно во пената се издвојува со ликвидација, а пената добива зрнеста структура (сува пена). Цинкот од сувата пена се отстранува со дестилација, која се темели на неговата изразено поголема испарливост во однос на другите елементи од пената. Дестилацијата се врши во графитна реторта на 1100 – 1200 °C. При овие услови цинкот испарува од ретортата со течниот метал. Легурата што се добива по испарувањето на цинк се нарекува сребреникаво олово и содржи 10 – 20 % Ag и Au, 0,7 – 2 % Zn, а остатокот е Pb. Сребреникавото олово потоа оди на т.н. **купелација**, која претставува процес на интензивно вдување воздух над растопеното сребреникаво олово во купелациона печка на 1200 °C. Како резултат на вдувањето

воздух оловото оксидира до оловен оксид (оловна глеѓ), а златото и среброто не оксидираат. Оловната глеѓ испливува на површината на сребреникавото олово и во етапи се испушта од печката. Добиената Ag–Au легура се лее во блокови, од кои по електролиза се добиваат чисто злато и сребро.



Слика 2-9 *Котел за одвојување на сребро и злато по Паркесова постапка*

Отцинкување. По отсребрувањето, во оловото останува 0,6 – 0,8 % Zn. Овој цинк може да се отстрани со оксидациона рафинација или, пак, со базна постапка, а во поново време се применува и вакуумската дестилација.

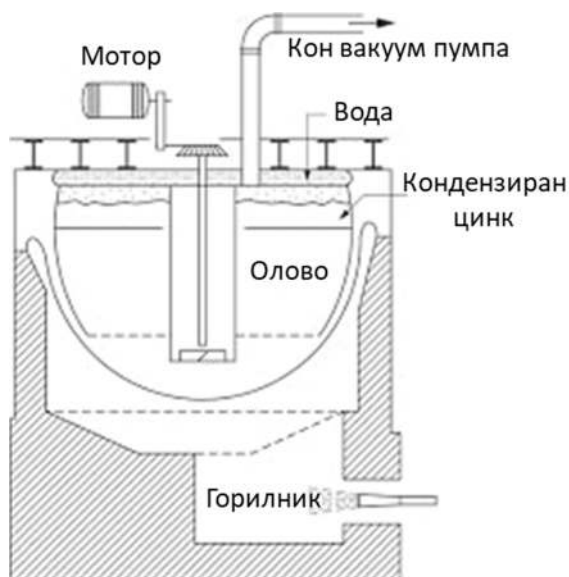
При оксидационата рафинација оловото се загрева во пламена печка на 800 – 900 °C во присуство на воздух. Притоа, се образува продукт со маса 4 – 5 % од масата на основниот метал, кој во неколку етапи се отстранува од површината. Продуктот на оксидационата рафинација содржи 10 – 12 % Zn и 80 – 85 % Pb. Главен недостиг на оваа постапка е загубата на метал до која доаѓа поради испарувањето при работните температури.

Затоа, базната рафинација е поповолна постапка за рафинација. Таа се состои од третман на оловото со смеса од NaOH и NaCl, во апаратура слична на онаа која се користи за одвојување арсен, антимон и калај. Притоа, се одвива реакцијата:



Базната рафинација се одвива на температура од 350 до 460 °C, а добиениот растоп содржи до 25 % Zn. По преработка на растопот се добива цинк оксид и база која се враќа во процесот.

Во поново време, како ефикасна постапка за одвојување цинк се користи вакуумска дестилација, односно испарување во вакуум. Оваа постапка се базира на големата разлика во притисок на пареите на оловото и пареите на цинкот во оловниот растоп. Дестилацијата се изведува на температура од $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и притисок од 7 Pa . При овие услови се користи апаратура со вакуум пумпа (слика 2-10).



Слика 2-10 Апаратура за вакуумско отцинкување на олово

Со помош на пумпата оловото од котелот се уфрла во вакуум просторот каде се распрснува. Притоа, доаѓа до интензивно испарување на цинкот кој потоа се таложи во облик на кристали. Исталожениот цинк се отстранува механички. По оваа постапка на отцинкување во оловото останува $0,02\text{ \% Zn}$.

Одбизмутување. Суровото олово содржи околу 1 \% Bi , кој како примеса најтешко се одвојува. Оваа етапа од рафинацијата се базира на неговиот голем афинитет кон калциумот и магнезиумот, со кои гради соединенија Ca_3Bi_2 и Mg_3Bi_2 . Овој процес се одвива на температура од $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а создадените соединенија не се раствораат во растопеното олово и испливуваат на површината. Оваа постапка се нарекува уште Крол-Бетертонова постапка (англ. *Kroll-Betterton*).

Ако рафинацијата се врши само со додавање калциум, количеството бизмут во оловото се намалува до $0,05\text{ \%}$, додека, пак, ако се додаде и

калциум, количеството бизмут се намалува до 0,008 %. Калциум и магнезиум се додаваат во две порции, најпрво 3/4 од пресметаното количество, а потоа и останатиот дел. Растопот со додадени Са и Mg се меша во времетраење од 30 минути, при што на површината од растопот се создава пена богата со бизмут. Оваа пена се отстранува и потоа се враќа во уште една етапа на рафинирање по што се добива втората бизмутова пена. Бизмутовата пена се топи, се лее во аноди и се преработува со електролиза за да се добие метален бизмут.

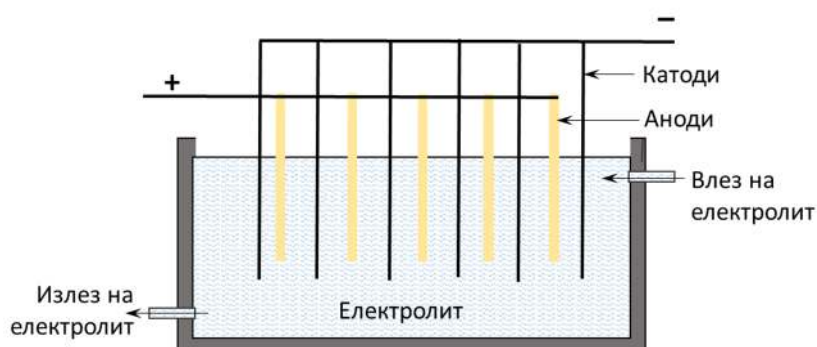
Базна (завршна) рафинација. По одбизмутувањето, во оловото остануваат калциумот и магнезиумот, како и мали количества неотстранети метали од претходните операции рафинација. Затоа, во последната етапа во растопот од олово се внесува пареа или хлор, а присутните нечистотии преминуваат во облик на оксиди и хлориди, кои испливуваат на површината како корка. Процесот трае сè додека не се постигне содржина на нечистотии <0,001 % или додека потполно не се отстранат.

Рафинираното олово на 400 °C се излева во калапи, а меѓупродуктите на рафинацијата (пени и корки) се преработуваат и се искористуваат за добивање корисни метали.

2.4.6 Електрорафинација

Во процесот на електролитичка рафинација (т.н. Бетсова постапка, англ. *Betts*) се користат ќелии во кои анодите се изработени од нерафинирано (сурово) олово, а како катоди се користат лимови од чисто олово кои ги придржуваат бакарни држачи (слика 2-11). Како електролит се користи раствор на оловохексафлуоросиликат (PbSiF_6) и флуоросилиководородна киселина (H_2SiF_6). Оловото присутно во анодата се раствора од електролитот и се таложи врз катодата, додека нечистотиите (како бизмут и др.) остануваат на анодата.

Најголем предизвик кај овој процес на рафинација е избор на соодветен електролит. Имено, повеќето оловни соли при електролиза доведуваат до споредни реакции и таложење на олово пероксид на анодата. Затоа мора да се избере сол која има добра растворливост и која дава електролит со висока спроводливост. Во спротивно, за надминување на отпорот на електролитот ќе се потроши непотребен вишок електрична енергија.



Слика 2-11 Електрорафинација на олово

Електролитот кој се користи при рафинација на олово е раствор на PbSiF_6 во H_2SiF_6 киселина. PbSiF_6 се создава при реакција на флуороводородна киселина со чист SiO_2 , при што се добива H_2SiF_6 , кој реагира со оловото:



Електролитот содржи 7 – 10 % Pb, 10 – 15 % вкупна H_2SiF_6 со 1 – 5 % слободна H_2SiF_6 . Најголемо влијание врз ефикасноста на процесот на рафинација има составот на електролитот, бидејќи спроводливоста зависи од присуството на водородни јони. Така, порастот на содржината на слободна киселина во електролитот (пораст на водородни јони) ќе доведе до намалување на отпорот во ќелијата. Присуството на флуоросиликат го зголемува отпорот, па за надминување на ова е потребно електролитот да содржи соодветно количество слободна киселина.

2.5 Современи постапки за добивање олово

Оловото и голем број од неговите соединенија се лесно топливи, високо испарливи и токсични. Слични својства имаат и некои од примесите во оловните концентрати (арсен, антимон, цинк, кадмиум, сулфур итн.). Ова е голем проблем, особено од еколошки аспект. Затоа, во последно време се вршат интензивни истражувања за развивање нови, современи и еколошки почисти постапки за негово добивање. Карактеристично за новите постапки е:

- директно топење на оловниот концентрат со негова истовремена оксидација заради претворање на сулфидите во оксиди,
- процесот на топење се изведува во затворен систем од електропечки,
- употреба на кислород заради интензивирање на процесите,
- сулфурот од концентратот се користи како гориво и суровина за производство на H_2SO_4 ,
- постројките и целиот производствен систем се херметички затворени,
- се добиваат гасови со висока содржина SO_2 што овозможува негово валоризирање, односно искористување за производство на H_2SO_4 или течен SO_2 и
- автоматска регулација на процесните параметри и посигурно водење на процесот.

2.5.1 Термодинамичка анализа на директно топење на оловни концентрати

Поради ослободувањето топлина за време на оксидација на сулфурот, кај постапките со директно топење на оловните концентрати не е потребно користење кокс. Продуктите добиени со оксидација на PbS можат да се определат според фазниот дијаграм $Pb-S-O$ (слика 2-12). Кај традиционалната метода на агломерационо пржење, каде оловниот концентрат се оксидира до потполно отстранување на сулфурот од рудата, оловото е присутно во облик на олово оксид и се добива според реакцијата (2.1):

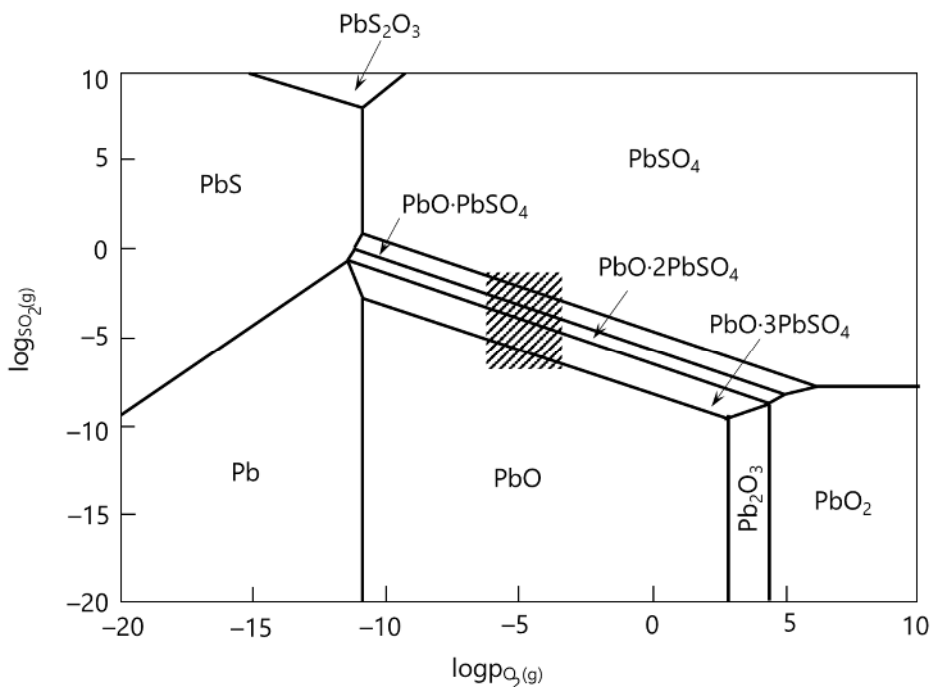


Со ограничување на количеството кислород може да се добие метално олово преку парцијална реакција на оксидација, врз која се базираат процесите на директно топење на оловни концентрати. Метално олово се добива според реакцијата:



Од слика 2-12 се забележува дека при температура од $1200\text{ }^\circ\text{C}$ стабилна фаза е оловото дури и во атмосфера на чист SO_2 , под услов парцијалниот притисок на кислородот да е доволно низок. Порастот на температурата доведува до намалување на стабилноста на металното олово, при што

тоа преминува во олово сулфат при парцијален притисок на SO_2 од 1 kPa (0,01 atm). Суровото олово создадено според реакцијата (2.41), кое се таложи во коритото од печката, содржи мало количество сулфур, па затоа ќе биде во рамнотежа со троската која содржи олово оксид и одредено количество метално олово.



Слика 2-12 Рамнотежен дијаграм за системот Pb-S-O при $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Продуктот на процесот на директно топење ќе биде во рамнотежа под услови кои одговараат на шрафираната површина на слика 2-18. Троска со ниска содржина на олово за која е потребен низок парцијален притисок на кислород може да се произведе само на сметка на суровото олово со висока содржина на сулфур (2 – 3 % S). Во шахтна печка се добива троска со мала содржина на олово поради употребата на кокс кој обезбедува силна редукциона атмосфера. До локална предвремена оксидација при директно топење може да дојде според реакцијата (2.1) или според реакцијата:



При 1200 °C, PbO и PbSO₄ ќе се издвојат во троската, или доколку има доволно време ќе реагираат со PbS според реакциите:



Постапката на реакциско топење, како еден од најстарите начини на добивање метално олово, се базира токму на реакциите (2.4) и (2.43).

2.5.2 Механизам на директно топење оловни концентрати

Кај процесите со директно топење, до отстранување на сулфур доаѓа делумно поради наглото топење, а делумно и поради реакциите на пржење. Од дијаграмот на рамнотежа Pb–S–O (слика 2-12) се забележува дека во индустриска печка каде парцијалниот притисок на кислородот е 1 kPa, стабилни продукти на оксидација се или PbO или PbSO₄. Честичките од концентратот кои оксидираат до PbO и PbSO₄ се акумулираат во троската. Количеството олово кое се јавува во облик на повисоки оксиди зависи од кинетичките (гранулација, време на таложење, брзина на гасовите) и термодинамичките фактори (однос кислород/сулфур, температура и сл.). Стехиометрискиот кислород одговара на оксидацијата на PbS, FeS и ZnS до PbO, FeO и ZnO. Отстапувањето од стехиометриските вредности доведува до пораст или вишок на олово оксид во троска или вишок на сулфур во суровото олово. Во пракса, мошне е тешко да се одржи точен стехиометриски однос поради нормалните флукуации на процесните параметри, па така, со тек на време, во коритото се акумулираат PbO и PbS.

Кај повеќето современи постапки составот на продуктите се регулира преку односот кислород/сулфур. На овој начин може да се добие троска со ниска содржина на олово, но притоа доаѓа до пораст на сулфурот во суровото олово. Кога десулфурацијата се постигнува првенствено во суспензијата на гасната фаза, директното топење на олово може да се примени и кај нискоквалитетни оловни концентрати.

Содржината на троската создадена со директно топење е функција на парцијалниот притисок на кислородот во печката за топење. Меѓутоа, кај некои процеси на директно топење повисоки парцијални притисоци

на кислородот водат кон поголема загуба на олово во троската. Следенето на распределбата на примесите меѓу суровото олово и троската ($\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) покажува дека растворањето на Pb, Cu, As, Sb и Sn во троската се зголемува со зголемување на интензитетот на оксидација на системот, додека парцијалниот притисок на кислородот не влијае врз распределбата на Bi и Ag.

Троска со висока содржина на PbO главно штетно влијае врз огноотпорниот материјал. Потрошувачката на енергија, пак, е помала во однос на преработката на оловни концентрати со традиционална метода во шахтна печка. До ова доаѓа како резултат на големото количество ослободена топлина од оксидацијата на сулфурот, со што се елиминира потребата за користење додатно гориво (кокс).

При директното топење се создава поголемо количество прашина отколку при конвенционалната постапка на топење во висока печка. Заради еколошки и економски причини, прашината најпрво се филтрира а потоа се враќа во печката и се рециклира. Количеството на создадена прашина е условено од повеќе фактори: механички фактори (гранулација, брзина на гасовите, конструкција на печката итн.) и физичко-хемииски фактори (притисок на пареите на оловото и на неговите соединенија).

Најпознатите постапки за директно топење кои се користат низ светот се:

- КИВЦЕТ интегриран процес,
- Аусмелт/ИСА (континуирано/полуконтинуирано топење на троската во растопот),
- Болиден ТБРЦ и
- КјуСЛ (континуирано топење на троската во растопот).

Покрај овие, развиени се и други методи но тие засега имаат помала примена, како: директно топење во електропечка (за преработка на примарни суровини на оловото заедно со секундарен материјал), Оутокумпу, Норанда и Сент Јозеф постапката.

Во табела 2-2 се прикажани некои од техничките карактеристики на четирите најзначајни постапки за директно топење.

Табела 2-2 *Технички карактеристики на постапките на директно топење*

Постапка	Топење/ издвојување на сурово Pb	Суровина	% Pb во троска	Компанија (година на поставување на постројката)
КИВЦЕТ	Континуирано топење во лебдечка состојба	Cu/Pb концентрати, секундарни суровини (сува шаржа)	3 – 5	– Trail, British Columbia (Канада), од 1998 г. – Nuova Samim (Италија), од 1987 г. – UK LZC (Казахстан), од 1986 г.
Аусмелт/ ИСА	Континуирано/ полуконтинуи- рано топење на троска во растопот	Pb концентрати, секундарни суровини (влажна шаржа, пелети)	/	– Metaleurop WaserBlei (Германија), од 1996 г. – Mount Isa (Австралија), од 1991 г. – Northfleet (Велика Британија), од 1991 г.
Болиден ТБРЦ	Директно електротермич- ко топење во ротационен Калдо конвертор	Pb концентрати, секундарни суровини (сушена шаржа, варијабилен SO ₂)	2 – 4	– Rönnskär (Шведска), од 1976 г.
КјуС	Континуирано топење на троска во растопот	Pb концентрати, секундарни суровини (влажна шаржа)	<3	– Berzelius Metall GmbH (Германија), од 1990 г. – Korea Zinc (Јужна Кореја), од 1992 г. – CNIEC (Кина), од 1995 г.

Најголема иновација во овие технологии е комбинирање на оксидационата и редукционата етапа во една етапа. Во однос на постројките кои се користат при традиционално топење, со новите постапки значително се намалува потрошувачката на енергија, количеството излезни гасови и емисија на SO₂ во атмосферата. Излезните гасови богати со SO₂ се користат за добивање сулфурна киселина. Овие постапки се погодни и за

производство на олово од секундарни суровини, при што можат да користат шаржа со повеќе од 50 % секундарни суровини.

2.5.3 КИВЦЕТ постапка

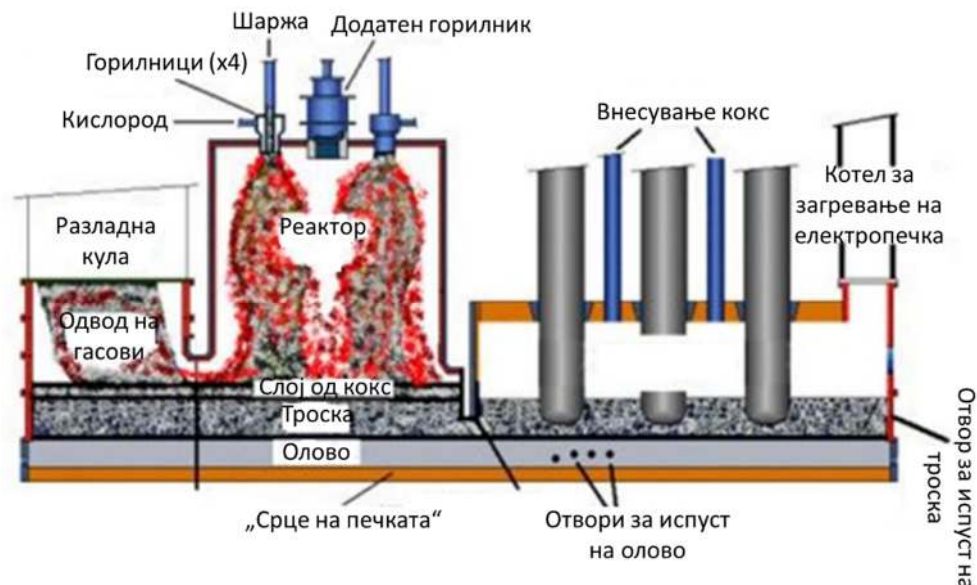
КИВЦЕТ постапката е разработена во Русија и е наменета за преработка на оловни концентрати. Зависно од конкретните услови, постојат повеќе варијанти на оваа постапка: КИВЦЕТ–ЦС постапка за преработка на концентрати на олово со зголемена содржина на цинк, КИВЦЕТ–ЛЗ постапка за преработка на оловни концентрати со зголемена содржина на бакар и др. Технологијата на оваа постапка се базира на принципите на континуирано топење во лебдечка состојба, со примена на технички кислород и со електрохемиска доработка на добиениот растоп.

Првата постројка за комерцијално производство по оваа постапка е изградена во Италија во 1987 г., а претежно се користела примарна суровина. Десет години подоцна е изградена следната постројка во Канада, со усовршен реактор во однос на дизајнот и на ефикасноста.

Со КИВЦЕТ постапката може да се обработуваат и примарни и секундарни оловни суровини. Исто така, може да се користат и железни отпадоци настанати во постројките за добивање цинк и олово, или дури и отпад од акумулатори. Топењето во лебдечка состојба бара сушење на шаржата до максимум 1 % влага. Потоа, шаржата се носи во мелници, каде се меле до гранулација од 1 mm.

КИВЦЕТ печката се состои од три основни компоненти: реактор, електропечка (одвоена со преграден ѕид кој се лади со вода) и систем за ладење на излезните гасови (слика 2-13).

Согорувањето на концентратот се врши со помош на горилник поставен на врвот од реакторот за топење. Со ова, доаѓа до мешање на претходно осушената шаржа со кислородот и започнување спонтано пржење и истовремено топење со минување на шаржата низ реакторот. Реакторот е изграден од бакарни елементи составени од бакарни цевки кои се ладат со вода. Реакторот е опремен и со додатен горилник на природен гас кој служи за загревање на реакторот при прекин на работа на печката за шаржирање.



Слика 2-13 КИВЦЕТ печка

Редукционите услови зависат од односот на шаржата и кислородот. Имено, вишок на кислород предизвикува загуба на оловото во троската, поради формирање магнетитни наслаги на дното на реакторот. Недоволно кислород, пак, доведува до нецелосна оксидација, односно недоволно испржен концентрат. Истовремено, се создава и каменец – производ од растопени сулфиди, кој се насобира во делот за одведување на излезните гасови од реакторот. Доколку шаржата е со сложен состав, постигнувањето на бараните работни услови е отежнато.

Температурата од горилниците мора постојано да се следи, за да се обезбеди посакуваната топлина во печката. Доколку температурата на пламенот е под $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ се додава кокс, а ако е над $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ укажува на вишок јаглен во шаржата. Истовремено, со контрола на температурата и содржината на јаглен постојано се контролира и содржината на сулфур со земање примероци под секој горилник.

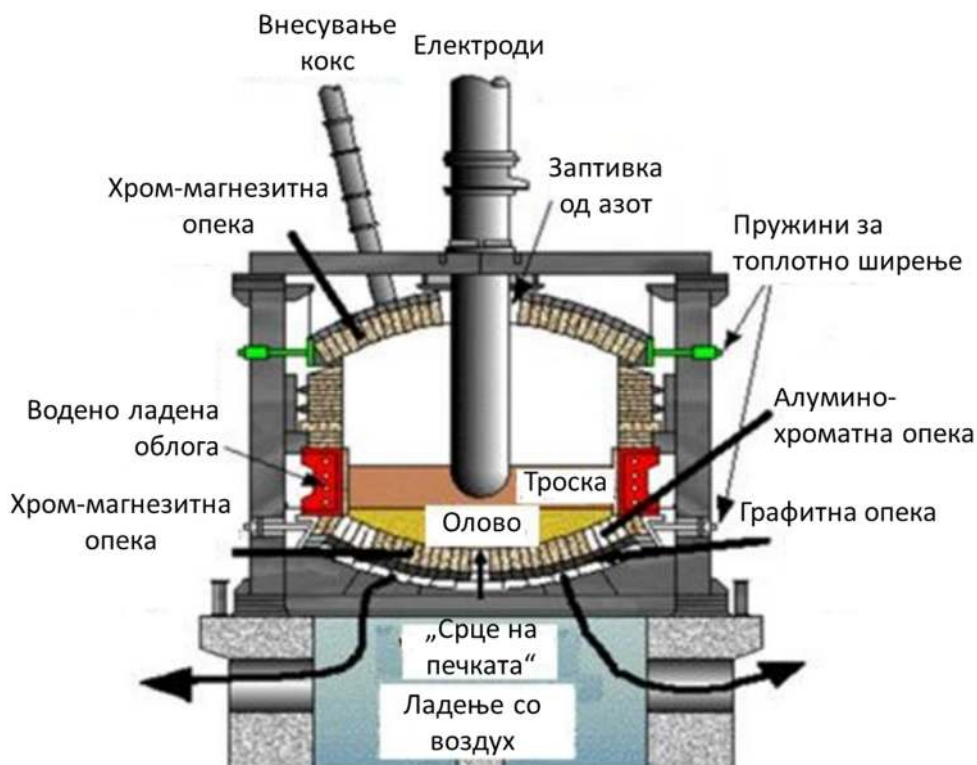
Заедно со шаржата, во печката се внесува груб кокс (со гранулација 5 – 15 mm), и се создава слој од кокс кој плива врз троската од реакторот за топење. За да се редуцира настанатиот олово оксид, потребно е слојот од кокс врз површината на троската да биде со дебелина од 100 до 150 mm. Еден од параметрите кој ја регулира дебелината на слојот од кокс е

неговата температура, која треба да се одржува на 1100 – 1200 °C. Ако температурата е повисока од 1200 °C, слојот е премногу тенок, а доколку е под 1100 °C е предебел. Најважен фактор кој постојано се контролира е содржината на олово во троската. Кога има недоволно кокс за да се изврши редуцијата, во печката се намалува интензитетот на пламенот за да се намали содржината на олово во троската. Меѓутоа, ова не треба да се практикува подолго време, бидејќи може да дојде до создавање наслаги на бочните ѕидови на печката во делот кој е наменет за излез на гасовите. Овие наслаги главно се состојат од олово сулфид и ако се наталожат го блокираат слободното движење на гасовите вон реакторот и во оџакот. За намалување на овие наслаги се пристапува кон зголемување на содржината на кислород во горилниците.

Растопената и редуцирана троска минува под бакарниот ѕид ладен со вода. Во печката се наоѓаат три електроди со моќност од 5 до 7 MW, кои обезбедуваат потполна редуција на троската, но и ја одржуваат нејзината температура помеѓу 1320 °C и 1360 °C. Поголемиот дел од цинкот содржан во шаржата преминува во троската и реакторот за топење, каде што во зависност од редуционата атмосфера испарува и се изнесува со другите гасови. Троската се испушта во еднакви временски интервали, се гранулира или се преработува во печка. Испуштањето на троската вообичаено трае 60 – 90 минути, а во текот на овој период се испуштаат околу 80 – 90 t троска. Висината на троската во печката за време на периодот на излевање варира од 600 до 1000 mm, додека слојот од растопено олово се одржува под 900 mm. Растопеното олово се испушта на 850 – 950 °C низ три специјално дизајнирани отвори со дијаметар од 50 mm. Најголем проблем при испуштањето на растопеното олово може да бидат создадените наслаги од сулфиди. Овој проблем се надминува со контрола на степенот на десулфурација во реакторот или испуштање на растопеното олово при повисоки температури, заради одржување на сулфидите во течна состојба. Оловото се излева во блокови кои се носат на рафинација.

Огништето на КИВЦЕТ печката (слика 2-14) има форма на превртен лак и е изградено од неколку различни типови огноотпорен материјал. Подрачјата кои имаат најголем контакт со растопеното олово се обложени со магнезитна облога со дебелина од 450 mm. Покрај со магнезит, огништето е покриено и со хром-магнезитни, алумо-хромни и графитни тули. Тоа се лади со воздух кој се внесува преку 14 канали што се наоѓаат под графитните тули. Графитните тули имаат улога да вршат рамномерна

распределба на топлината од огништето. Долниот дел од електропечката има форма на лак и е обложен со хром-магнетитна облога која треба да се одржува на температура од 300 до 350 °С. Топлинското ширење се компензира со вградување на 52 пружини во огништето и 16 на дното од печката. Бочните ѕидови на печката се ладат со вода, чија температура изнесува 40 – 50 °С.



Слика 2-14 Напечен пресек на КИВЦЕТ печка

Количеството на излезни гасови изнесува $21000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, и тие содржат 12 – 15 % SO_2 , што произлегува од фактот дека овие постројки користат речиси чист кислород за процесите. Минувајќи низ вертикален оџак, излезните гасови се ладат од 1375 °С на 300 °С. Притоа, се создава пара чија топлинска енергија може да се трансформира во електрична со помош на турбини. Вака произведената електрична енергија повторно се користи во процесот на топење, со што се намалува потребата за дополнителна топлинска енергија.

Главни предности на КИВЦЕТ постапката во однос на класичното топење во висока печка се намалените трошоци за заштита на животната средина (поради помалото количество на отпадни гасови кои настануваат), намалените трошоци за гориво за 1,5 до 2 пати, речиси двојно зголемената продуктивност на работа и др. Главни недостатоци се поголемото количество создадена прашина која мора да се рециклира и потребата за користење специјални материјали за работа на агрегатите.

2.5.4 Аусмелт/ИСА постапка

Аусмелт/ИСА (*Ausmelt/ISA*) е современа постапка развиена во 1991 г. од австралиската компанија *Монт-Иса (Mont-Isa)*, која поради високата исплатливост денес се применува во голем број земји. Притоа, таа се користи не само за добивање олово, туку и за рециклирање на речиси сите обоени и благородни метали и затоа наоѓа примена и во металургијата на бакар, никел, сребро и цинк. Првобитниот дизајн на постројката овозможувал топење на оловото во две печки, но по 1996 г. за првпат е започнато со добивање олово во две фази кои се одвиваат во една иста печка. На овој начин се постигнало производство на олово од 90000 t годишно, а во процесот се користат и примарни и секундарни суровини.



Слика 2-15 Шематски приказ на Аусмелт/ИСА печка

Процесот на добивање се состои од три етапи: топење, редуција и отпрашување. Суровината и додатоците се внесуваат во контејнери, а потоа се носат на мешање и хомогенизирање. Грубата, влажна и агломерирана шаржа се внесува низ отвор кој се наоѓа на врвот на печката (слика 2-15).

Воздухот, горивото и ситнозрнестиот материјал се внесуваат под површината на растопената троска низ систем од специјални копја кои од врвот на печката се вртнуваат во растопеното олово. Воздух со 50 % кислород се вдува низ специјално дизајнирано копје и го исполнува надворешниот дел на копјето, додека горивото и ситнозрнестиот материјал се внесуваат низ внатрешниот простор на копјето. Самото копје е направено од не'рѓосувачки челик и е обложено со слој стврдната троска за да се намали неговото трошење.

Самата печка има цилиндричен облик а во внатрешноста е обложена со висококвалитетна хром-магнезитна огноотпорна облога. Поради високите температури во печката, присуството на агресивна троска и смеса растопени сулфиди, потребно е печката надворешно да се лади со вода. Со ова се обезбедува издржливост и долготрајност на огноотпорната облога на печката. Сепак, праксата покажала дека и покрај ладењето со вода, доаѓа до релативно брзо трошење на облогата поради премногу агресивната атмосфера во печката.

Важен фактор во процесите на топење е парцијалниот притисок на кислородот, па затоа тој строго се контролира. Оваа контрола, заедно со додавањето редуценс (јаглен) ги обезбедуваат условите за задоволителна редуција. Одржувањето низок парцијален притисок на кислородот (10^{-9} – 10^{-10} atm) предизвикува зголемување на температурата на топење на PbO во троската (од 1000 °C до 1250 °C), што, пак, резултира во намалување на содржината на олово во троската (од 40 % на само 10 % Pb). Понекогаш како топители се додава варовник, за да се спречи создавањето цинк ферит или магнетит во троската, доколку е таа богата со цинк и железо. Порастот на температурата во печката го зголемува количеството PbO во создадената прашина, па затоа прашина се собира во вреќести филтри и се рециклира во следна етапа на топење. Во текот на топењето и редуцијата воздухот се внесува преку копје од врвот на печката за да се обезбеди целосно согорување на сите заостанати испарливи материји.



Слика 2-16 Технолошка шема на Оутотек Аусмелт постапка

Оутотек решение за производство на олово. Оутотек (*Outotec*, претходно име *Outokumpu Technology*) е компанија од Финска која усовршила повеќе технологии за производство на метали, меѓу кои и Аусмелт постапката за добивање олово. Оваа постапка се смета за најдобра достапна технологија за производство на олово поради големата заштеда на енергија и придонес кон заштитата на околината. На слика 2-16 е прикажана нејзината технолошка шема. Во споредба со традиционалните, главни предности на оваа постапка се:

- можност за користење шаржа од 100 % секундарни суровини (акумулатори, оловни отпадоци итн.),
- висок степен на искористување на оловото,
- ниска инвестиција и мали трошоци за работа,
- висока ефикасност во искористувањето на сулфур и производство на сулфурна киселина и
- подобрен степен на хигиена.

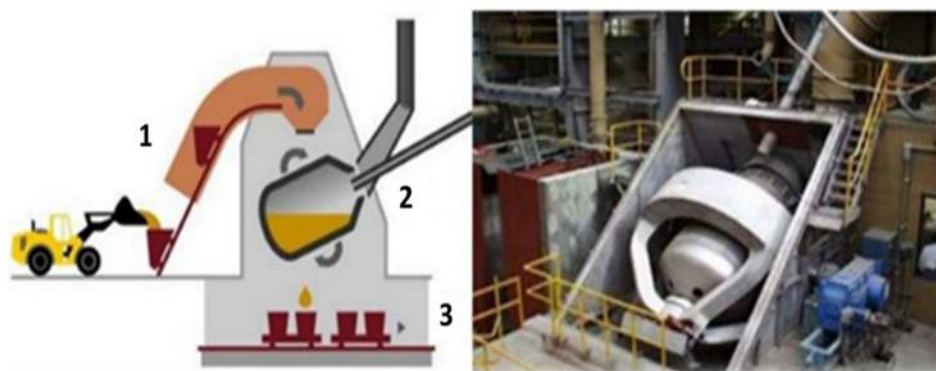
2.5.5 Болиден ТБРЦ постапка

Болиден постапката е развиена во 1965 г. од шведската компанија Болиден и претставува технологија за директно топење на сув оловен концентрат (со влага < 5 %). Постапката подоцна е усовршена и вклучува користење ротациски (Калдо) конвертор. Освен оловни концентрати, со оваа постапка можат да се преработуваат и секундарни суровини кои содржат бакар, благородни метали и пластика (искористени батерии, акумулатори и оловни отпадоци). Процесот се базира на принципот на топење во лебдечка состојба во ротациски Калдо конвертор (дисконтинуирано/сериски).

Најпрво, концентратите и топители се топат на околу 1100 °C со вдување технички кислород и воздух, при што сулфидите преминуваат во оксиди и се добива растоп од оксиди и SO₂ гас. Во следната фаза се врши редуција со прашина од кокс и се добиваат сурово олово (со 99,5 % Pb) и троска.

Пред да се внесе во конверторот, шаржата се суши до <1 % влага. По ова, таа реагира со воздух кој е збогатен со кислород. Како топители се додаваат железо и вар (CaO), кои се врзуваат со силициумот и произведуваат концентрирана троска. Оваа троска има висока содржина на PbO, па затоа таа се редуцира со што се намалува содржината на олово во

троската до 4 % Pb. Растопеното олово и троската се испуштаат одвоено низ различни отвори. Оловото се лее во калапи и се проследува на рафинација. Излезните гасови кои се генерираат во процесот се во количество од $25000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ и содржат 4 – 5 % SO_2 . Излезните гасови се мешаат со процесните гасови од соседниот конвертор и се одведуваат во постројка за производство на сулфурна киселина. Ослободената топлина од процесите се трансформира во електрична енергија, која, пак, се користи за самото топење. Така, и кај оваа постапка како и кај Аусмелт постапката не е потребен надворешен извор на електрична енергија.



Слика 2-17 Калдо конвертор и позиции на негова работа

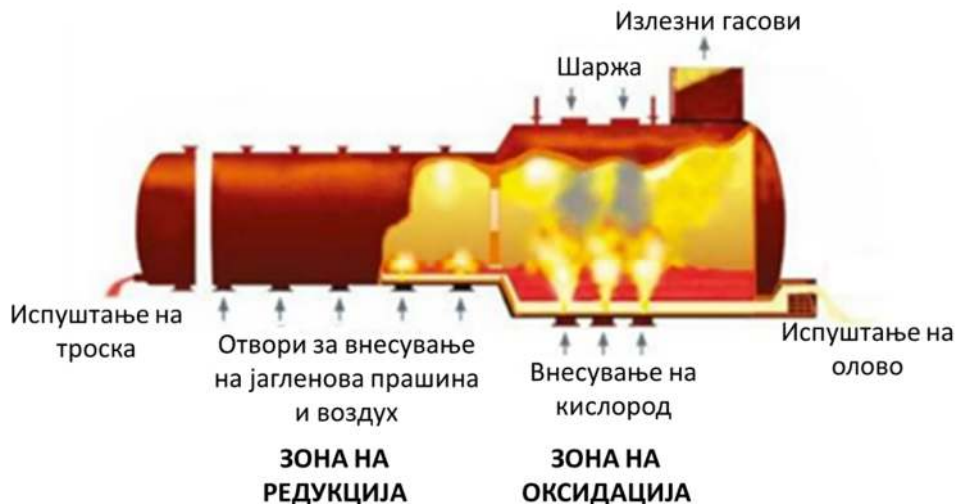
1 – Позиција за полнење, 2 – Позиција за внесување кислород и топење, 3 – Позиција за излевање сурово олово

При шаржирањето, Калдо конверторот (слика 2-17) е закосен под агол (позиција 1) и ротира околу својата оска. Потоа се поставува во позиција 2, во која се внесува кислород и се одвива процесот на топење. Положбата на конверторот мора да биде хоризонтална, под агол од 20° , за да се обезбеди поголема контактна површина меѓу растопениот метал, троската и вдуваниот кислород. Исто така, се постигнува и постојано мешање на троската, ефикасно оксидирање и заштита на огноотпорната облога од локално прегревање со CO. Во позиција 3 се врши испуштање на оловото.

Главни предности на оваа постапка се дури пет пати помалата потрошувачка на енергија во однос на конвенционалната постапка и брзината на преработка на оловните концентрати.

2.5.6 КјуСЛ (QSL) постапка

Оваа постапка за првпат е применета во 1981 г. во Германија и се базира на автогена оксидација на концентрати со вбризгување воздух. Процесот на топење се одвива во хоризонтален реактор долг 33 m (слика 2-18) со кружен пресек, поделен во две зони: **зона на оксидација** (со дијаметар од 3,5 m) и **зона на редукција** (со дијаметар од 3 m).



Слика 2-18 Шематски приказ на реактор за КјуСЛ (QSL) постапка

Целата постапка се одвива во благо закосен (0,5 %), затворен реактор за топење. Реакторот е поделен со преграден ѕид на зона на оксидација (топење) и зона на редукција. Кога ќе се запре реакторот, тој може да се закоси под агол од 90° во однос на својата оска. Оваа постапка е наменета за топење на сите видови оловни концентрати, како и секундарни суровини, и кај неа кислородот заедно со горивото се вбризгува под висок притисок под површината на растопот. Реакторот е обложен со висококвалитетна хром-магnezитна огноотпорна облога во деловите кои се изложени на екстремни работни услови, како што е подрачјето од преградниот ѕид и подрачјето околу вронетите млазници за внес на кислород и јаглен. Работниот век на ваквите огноотпорни облоги е 1 – 2 години во случај да не се користи систем за ладење со вода.

Подготовката на шаржата е релативно едноставна и опфаќа систем за контрола на масата и систем за мешање. Секундарните суровини може

директно да се внесат во реакторот, додека влажната и агломерирана шаржа континуирано се внесува низ врвот на реакторот. Шаржата потоа паѓа во диспергирана растопена смеса од примарна троска и сурово олово, додека кислородот се внесува низ млазници кои се наоѓаат на дното на реакторот. Автогената реакција на топење во растопот предизвикува трансформирање на некои оловни соединенија во олово со ниска содржина на сулфур, како резултат на што доаѓа до создавање примарна троска со содржина на оловен оксид од 35 до 45 %. За подобра контрола на процесот, содржината на олово во троската се мери на секои 1 – 2 часа. Егзотермните реакции се одвиваат на температура од 1050 – 1100 °C и се следат со вградени термопарови или термопарови за еднократна употреба. Оксидационата атмосфера може да се контролира со зголемување или со намалување на односот меѓу кислород и горивото во шаржата. Како гориво може да се користи битуменски јаглен или петролејски кокс, со релативно ниска цена. Во текот на шаржирањето, топлината се обезбедува со вдување природен гас низ млазниците и со согорување на смесата воздух/кислород која настанува во реакторот.

Троската тече под вронетиот преграден ѕид во зоната на редуција, каде оловниот оксид постапно се редуцира до метално олово, со помош на јагленова прашина како редуценс. Јагленот, заедно со одредено количество кислород потребно за обезбедување на посакуван редокс потенцијал во растопот, се внесуваат во растопот низ млазници кои се наоѓаат на дното од редуционата зона. Активноста на кислородот опаѓа долж редуциската зона, а температурата на троската континуирано се зголемува сè до нејзиното испуштање. Млазниците се наоѓаат на соодветно растојание за да се намали прскањето на растопот и да се забрзаат реакциите помеѓу гасот и троската кои формираат меури во растопот. Овие реакции постапно ја намалуваат активноста на кислородот и ја зголемуваат температурата на троската. Реактивните зони се одвоени од зоната на таложење олово. На крај од редуционата зона на троската се наоѓа поголемо подрачје на таложење, во кое се издвојува троска со ниска содржина олово и растоп од олово. Ова подрачје на издвојување може да се загрева и со помошни горилници поставени на врвот од реакторот. Исталоженото метално олово полека се движи и се враќа во зоната на оксидација, каде се меша со остатокот од примарно настанатото олово, а потоа се испушта и се подложува на рафинација. Завршната троска се испушта на крајот од редуционата зона и се

гранулира. Топлинските реакции на јаглеродот се ендотермни и се одвиваат при 1150 – 1250 °C.

КјуСЛ постапката користи речиси целосно чист кислород, исто како и КИВЦЕТ постапката, што резултира во мало количество излезен гас со висока содржина на O₂. Количеството на излезни гасови изнесува 23500 – 35000 Nm³·h⁻¹ (зависно од типот на концентратот). Тие содржат 10 – 15 % SO₂, кој се користи за производство на сулфурна киселина со 99,5 % чистота. Топлината на излезните гасови се искористува за потребите на постројката. Добиената прашина се собира и се враќа во процесот.

Главни предности на оваа постапка се: 1) малите трошоци за преработка (помали за околу 30 % во однос на конвенционалната постапка за добивање олово), 2) одвивање на процесите во еден агрегат, 3) високо искористување на оловото, 4) мало количество добиена троска и 5) можност за преработка на оловни концентрати со различен квалитет (од 45 % до 75 % Pb).

2.5.7 Други постапки за директно топење

Топење на олово во електропечка. Во електропечка може да се топат различни комплексни суровини, како оние што содржат олово/бакар, прашина, троска, мил, отпад од бакарни легури, концентрати на олово/бакар и др. Па така, зависно од суровината, се добиваат сурово олово, олово/бакарен каменец, соединенија на олово/бакар и троска. Како редуценси се користат железо, јаглен и кокс. Милот кој се користи за претопување се пелетизира, а потоа се суши во струја на топол воздух сè до <2 – 3 % влага. Суровините се внесуваат на врвот од растопената смеса каде реагираат и создаваат олово и троска, а нивното испуштање е периодично. Создадената прашина се собира и од неа се добива цинк, а цврстите оловни блокови понатаму се рафинираат по пирометалуршка постапка.

Оутокумпу постапка. Оваа постапка е применлива за поголеми капацитети кои преработуваат концентрати со различен состав, при што искористувањето на олово, зависно од квалитетот на концентратот, е 95 – 99 %. Потрошувачката на енергија за добивање олово изнесува 180 kWh·t⁻¹. Концентрат со помалку од 0,1 % влага и топители се вбризгуваат во долниот дел на печката за топење, користејќи предгреан воздух. Топењето се изведува во суспензија, а како производи на топењето се

добиваат сурово олово со 2 % S и троска со 15 % Pb. Овие продукти се излеваат и се обработуваат во посебна печка, чие дно се лади. Конечните производи од сепарационата печка се троска со 2 % Pb, бакарен каменец и сурово олово кое практично не содржи сулфур.

Норанда постапка. Таа се користи за директно топење и истовремено се надоврзува на Норанда постапката за добивање бакар. Концентратот се пелетизира и се доведува на површината на коритото кое се наоѓа во долг реактор. Низ млазници се вдувува воздух, кој ги започнува реакциите и создава сурово олово и троска. Оваа постапка е многу слична на КјуСЛ постапката.

Сент Јозеф (St. Josef) постапка. Оваа постапка се базира на топење со вронување на оловниот концентрат и се изведува во конвертор. Заедно со воздух, концентратот се внесува низ млазници во оловниот растоп. Брзината на протокот на воздух зависи од количеството кислород потребно за претворање на PbS од концентратот во метално олово.

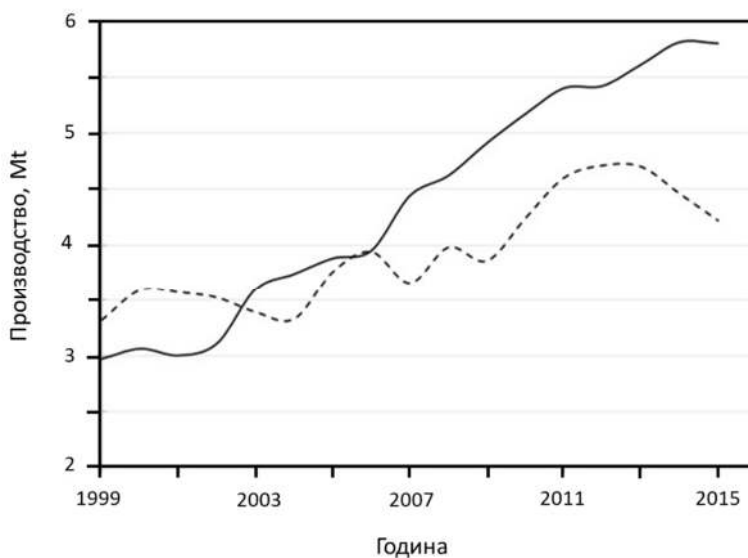
2.6 Добивање од секундарни суровини

Олово може да се добие и од секундарни суровини, пред сè, акумулатори, батерии и друг оловен отпаден материјал. Топилниците за преработка на секундарни суровини се помали од оние кои се користат за преработка на примарни суровини. Меѓутоа, високата цена за транспорт на искористените акумулатори условува топилниците да бидат лоцирани поблизу до отпадот кој ќе се преработува. Сепак, секундарното производство има низа предности, пред сè, од еколошки карактер, па така од почетокот на 21 век е забележана тенденција на значителен пораст на овој тип производство наспроти она од примарните суровини (слика 2-19).

Денес се познати над четириесет компании за производство на олово од секундарни суровини, со капацитети на производство од 1000 до 120000 t годишно.

Главно, разликуваме две постапки за добивање олово од секундарни суровини: со предтретман или без предтретман. Кај **постапките со предтретман**, суровината (главно стари акумулатори) се подвргнува на кршење и сепарација, проследено со евентуална десулфурација на добиената паста, а потоа се проследуваат на топење. Кај **постапките без**

предтретман (Болиден Бергосје процес, нор. *Boliden Bergösöe process*) акумулаторите директно се топат во шахтна печка.



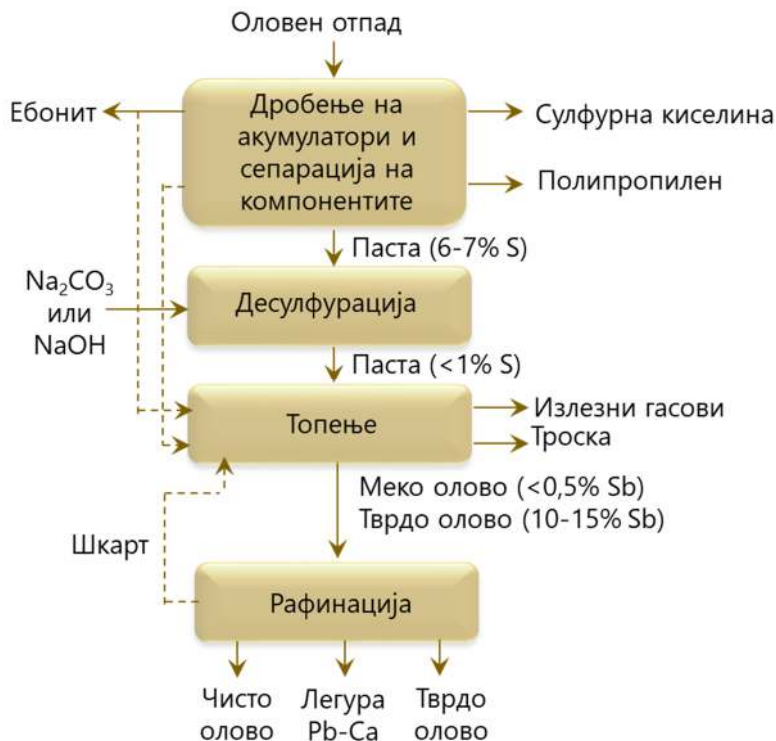
Слика 2-19 Светско производство на олово

2.6.1 Добивање од секундарни суровини со предтретман

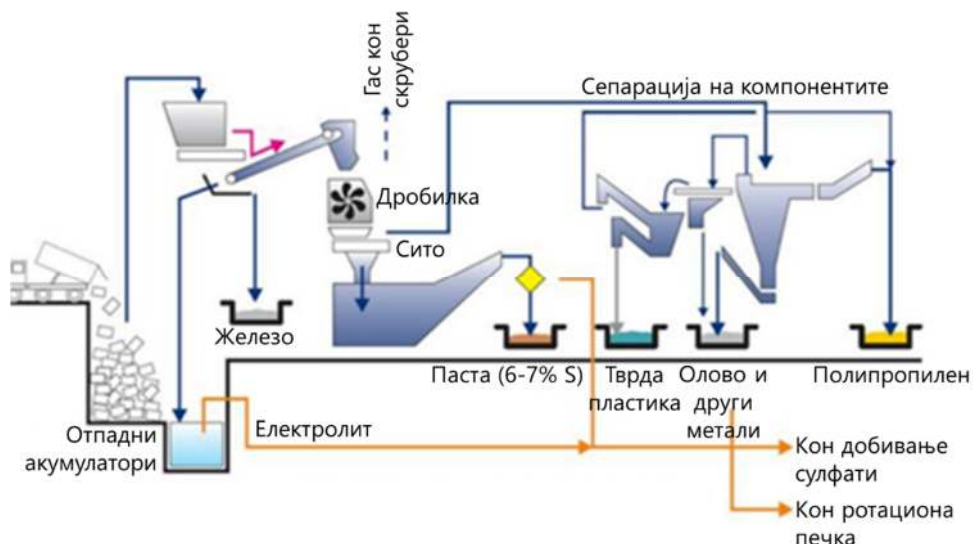
Оваа постапка се состои од неколку фази (слика 2-20):

- Предтретман на отпадот,
- Десулфурација,
- Топење и
- Рафинација.

Предтретман. Предтретманот служи за делумно отстранување на металните и неметалните компоненти во оловниот отпад. Тој опфаќа **кршење и сепарација** на оловото од другите компоненти. По сепарацијата, оловото се преработува во пламена печка за одвојување на оловото од другите метали со повисока точка на топење. Како агрегат може да се користат и ротациони печки, но само доколку е потребно да се добие олово со мала содржина на Pb. Делумно прочистеното олово се испушта од печката и се проследува на следната етапа – топење. Кај некои постапки со предтретман пред топењето суровината се подвргнува и на десулфурација. Шематски приказ на постројка за предтретман на отпадните оловни материјали и суровини е даден на слика 2-21.



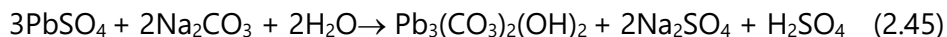
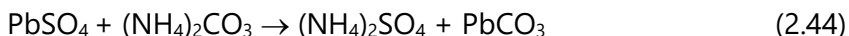
Слика 2-20 Технолошка шема на постапката за добивање секундарно олово со предтретман на суровината



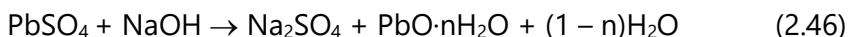
Слика 2-21 Шематски приказ на постројка за предтретман на оловен отпад (акумулатори)

Десулфурација. Сулфурот од $PbSO_4$ присутен во суровината ќе биде заробен или во троската (во вид на каменец) или во излезните гасови. Затоа, кај некои постапки за добивање со предтретман суровината се подвргнува на десулфурација за отстранување на сулфурот пред излезните гасови да се ослободат во атмосферата. Кај некои секундарни процеси за ова се користат натриум-железни троски, за да се зароби сулфурот во вид на сулфид (Na_2S). Сепак, дел од сулфурот може да се ослободи со гасовите. Поради тоа е потребно користење скрубери кои ќе го спречат ослободувањето на сулфур во атмосферата.

Десулфурацијата се базира на помалата растворливост на олово карбонатот ($PbCO_3$), во споредба со неговиот сулфат ($PbSO_4$). Оловото во форма на $PbSO_4$ преминува во $PbCO_3$ со додавање натриум карбонат ($NaCO_3$) или амониум карбонат ($(NH_4)_2CO_3$), според реакциите:



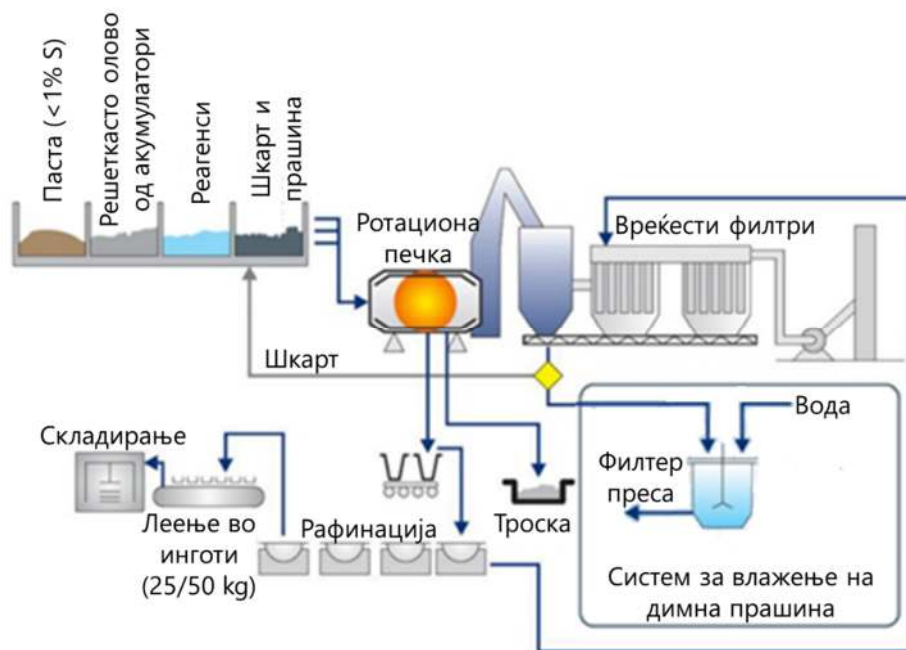
При висока pH или на температура над $55^\circ C$, постои можност од навлегување на натриумот во цврстата фаза, па така со оваа постапка на десулфурација пастата содржи и 1 – 2 % Na. Како алтернативен метод може да се користи NaOH, при што се обезбедува почиста сепарација без интегрирање натриум во пастата и добивање олово оксид според реакцијата:



Отпадните раствори од овие процеси може понатаму да се преработуваат. Така, Na_2SO_4 растворот се третира за да се добие Na_2SO_4 кој потоа се користи за третман на води и производство на детергенти. Na_2CO_3 , пак, по неутрализација со отпадна киселина и испарување може да кристализира.

Топење. Топењето на секундарни оловни суровини може да се врши во висока, пламена или ротациона печка. Во висока печка се произведува тврдо олово, кое содржи до 10 % Sb, поради што се нарекува и **антимонно олово**. Во пламена и ротациона печка се произведува полумек олово со пониска содржина антимон (3 – 4 %).

Шаржата за висока печка се состои од тврд оловен отпад, поврат од троска, железни струготини, кокс, прашина и варовник. Топлината потребна за топење на оловото се обезбедува од реакцијата помеѓу шаржираниот кокс и вдуваниот воздух низ печката. Дел од енергијата добиена со согорување на коксот се користи за топење на шаржата, додека дел за редуцирање на олово оксидот до елементарно олово. Во печката се вдува воздух под притисок од 3,4 до 5,2 kPa и температура од 650 до 730 °C. При топењето на шаржата, варовникот и железото пливаат на површината на металот и формираат топител кој ја забавува оксидацијата на произведеното олово. Растопеното олово (околу 70 % од шаржата) континуирано се излева во садови, а потоа во големи инготи. Околу 18 % од шаржата е троска, која содржи до 60 % сулфиди и се нарекува каменец. Околу 5 % од шаржата се враќа на повторна преработка во процесот, а околу 7 % од шаржата отпаѓаат на излезни гасови. Процесниот капацитет на високата печка изнесува 20 – 80 t дневно.



Слика 2-22 Шематски приказ на секундарно производство на олово во ротациона печка

Пламената печка се користи за добивање полумекко олово со пониска содржина антимон и нејзината шаржа се состои од оловен отпад, делови

од оловни акумулатори, оксиди и друг отпад. Како гориво се користи природен гас, масло или јаглен, а шаржата се загрева директно до температура од 1260 °C. Процесниот капацитет на пламената печка е околу 50 t произведено олово на ден. Околу 47 % од шаржата преминува во олово, кое периодично се излева во калапи или садови. 46 % од шаржата се одвојува како троска, која потоа се преработува во висока печка. Останатите 7 % од шаржата отпаѓаат на излезни гасови и прашина.

Шаржата за ротациона печка (слика 2-22) се состои од оловни отпадоци, железо, топители и јаловина. Железото се врзува со сулфурот формирајќи FeS, а топителите се додаваат за да се намали точката на топење на каменецот. Металот и троската се излеваат одвоено, а троската оди на понатамошна преработка за искористување на оловото.

Рафинација. Во зависност од посакуваниот степен на чистота, рафинацијата може да се состои од омекнување, легирање и оксидација. Потребно време за извршување на овие процеси е од 2 часа до 3 дена. Иако процесите можат да се одвиваат и во пламена печка, најчесто се користат лончести печки. Како гориво кај овие печки се користи гас или масло, а нивниот капацитет е 25 – 150 t произведено олово на ден. Температурата на рафинација и легирање е 320 – 700 °C.

Целта на рафинацијата е отстранување на Cu и Sb за добивање меко олово, или отстранување на As, Cu и Ni при производство на тврдо олово. За отстранување Cu се користи сулфур кој формира бакар сулфид кој се отстранува и понатаму се преработува во висока печка за искористување на оловото. За отстранување Cu, Sb и Ni може да се користи и AlCl₃. Sb може да се отстрани до 0,02 % со вдување воздух низ растопот, а остатокот може да се отстрани со додавање NaNO₃ и NaOH во растопениот метал.

Емисија на гасови. Во текот на процесите се создаваат чад, прашина и гасни продукти на согорувањето, вклучувајќи и SO₂, додаден од согорувањето на сулфидите во отпадот и горивото. Честичките прашина се со големина од 5 до 20 μm, а честичките чад имаат големина од 0,07 до 0,4 μm. За контрола на излезните гасови се користат филтри со висока ефикасност (над 99 %).

Од пламените печки се емитираат честички на оловни, арсенови, бакарни и калајни оксиди, сулфиди и сулфати, како и неагломериран прав.

Емисиите главно се контролираат со таложеење и комори за ладење, пред да бидат испуштени во филтер. За намалување на емисијата на SO₂ може да се користат влажни скрубери. Излезните гасови и прашина содржат 20 – 42 % Pb, 20 – 30 % Sn, и околу 1 % Zn.

При работа во висока печка се емитуваат CO, јаглеводороди, како и сулфурни и азотни оксиди. За прочистување се користат скрубери или платнени филтри со над 99 % ефикасност.

При работа со казански печки, доаѓа до релативно мали емисии во споредба со оние во пламена или висока печка. Излезните гасови и прашина содржат 12 – 17 % Pb, 5 – 17 % Sn и 0,9 – 5,7 % Zn. Со помош на филтри со ефикасност над 99 %, се заробуваат околу 0,2 kg·t⁻¹ прашина, во однос на произведеното олово.

2.5.2 Добивање од секундарни сировини без предтретман

Болиден Бергосуе (нор. *Boliden Bergosöe*) е нордиска компанија со најголем капацитет на рециклиран оловен отпад (над 4 милиони годишно). Квалитетот на добиеното олово од секундарната преработка е од ист степен како и при производство од примарни сировини. Шемата на процесот е прикажана на слика 2-23.



Слика 2-23 Болиден Бергосуе процес за производство на олово без предтретман на отпадните оловни сировини

Процесот започнува со дробење на акумулаторите и одвојување на сулфурната киселина, која се подложува на понатамошен третман. Акумулаторите се носат во шахтна печка каде се редуцираат, при што се добива течно олово. Како гориво и редуценс се користи јаглерод. Добиеното олово континуирано се излева и се носи на рафинација. Како производ може да се добие меко или тврдо (антимоново) олово.

Подготовка на шаржата. Примарен извор за производство на секундарно олово се оловните акумулатори, кои претставуваат повеќе од 65 % од шаржата која се топи. Шаржата е смеса од акумулатори, рециклирана троска, кокс, железни струготини, прашина, ситен оловен отпад и разни талози од рециклирање. Процесот на преработка започнува со дробење на акумулаторите до гранулација <15 cm. Киселината се носи на неутрализирање и прочистување. Вака подготвените акумулатори се мешаат со останатиот материјал и се шаржираат во шахтна печка за да се топат.

Топење. Топењето се одвива во шахтна печка, од чие дно се вдувува предгреан воздух. Воздухот реагира со коксот, односно доаѓа до негово согорување, со што се обезбедува потребната топлина за процесот. Потрошувачката на кокс е околу $94 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ прашина, во однос на произведеното олово. Добиената троска има висока точка на топење (над $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), па затоа се топи во близина на зоната со повисока температура (зона на дувници). Печките кои користат секундарни суровини за добивање олово се по капацитет помали од оние кои користат примарни. Дијаметарот на дувниците изнесува 0,7 – 1,5 m, а висината на печката изнесува 8 – 12 m. На слика 2-24 е даден шематски приказ на шахтна печка која се користи во секундарното производство на олово.

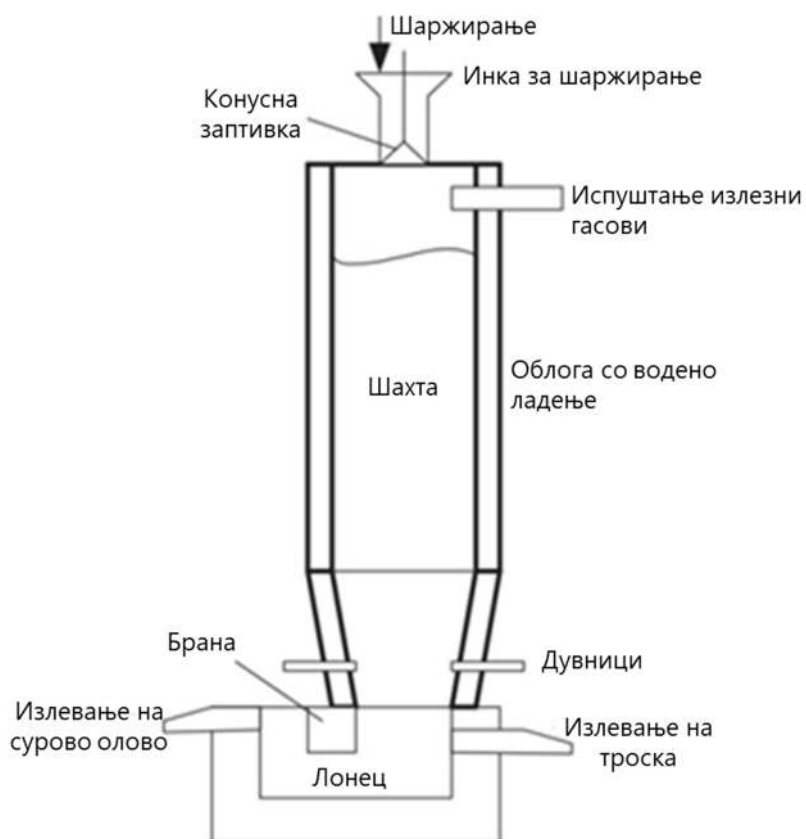
Во горниот дел од печката доаѓа до испарување на водата и разложување на пластиката. Оловото започнува да се топи и реагира со PbO_2 , формирајќи PbO според реакцијата:



Во подолната зона, PbO и PbSO_4 се редуцираат со CO , кој се создава при реакција помеѓу коксот и вдуваниот кислород, според реакцијата:

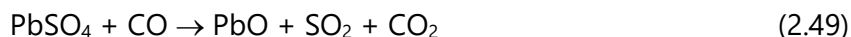


Поголемиот дел од сулфурот може да се отстрани со додавање метални струготини, формирајќи железо сулфид (каменец) според реакцијата:



Слика 2-24 Шахтна печка за секундарно производство на олово

Несакан ефект може да се појави кога температурата во печката многу ќе се зголеми, предизвикувајќи ефект познат како канализирање. Канализирањето е феномен до кој доаѓа кога фините честички ги блокираат сидовите и отворите на шаржата, формирајќи канали низ кој минува поголем флуks гасови. Ова може да доведе до трансформација на олово сулфатот во оксид, сулфур диоксид и јаглероден диоксид според реакцијата:



Суровото олово кое се добива континуирано се излева во контејнери и се проследува на рафинација. Периодично се испушта и фазата составена од троска и каменец, од која троската механички се отстранува и се враќа во процесот на преработка. Каменецот, пак, се одложува на депонии.

Прочистување на гасови. Во горниот дел од печката доаѓа до распаѓање на пластиката, а гасовите минуваат низ втор горилник, кој ја покачува температурата до околу 1000 °C, за да може да согорат органските материји. Ова бара примена на дополнително гориво со што се поскапува и самиот процес на добивање олово. Кај Болиден Бергосуе процесот доаѓа до целосно согорување на CO во CO₂. Бидејќи само 91 % од сулфурот се отстранува (во каменец), потребен е дополнителен третман за да се задоволат регулативите за индустриски емисии. За заробување на вишокот сулфур се користи CaO. Исто така, излезните гасови се ладат, а добиената топлина се користи за самиот процес на топење. Прашината се заробува во вреќести филтри пред испуштање на гасовите во атмосферата.

Табела 2-3 *Просечен хемиски состав на прашина од Болиден Бергосуе процес*

Елемент	Содржина (%)
Cd	0,28
Pb	41,4
Tl	0,09
Cu	0,07
Cl	3,77
Sb	2,06
Hg	0,00319
Zn	0,48
Fe	0,39
S	11,4
Sn	1,09
Ca	10,4
Br	1,57

Хлорот од присутните пластични материјали формира испарливи хлориди кои кондензираат во горниот дел печката. Мал дел од хлоридите останува во прашината и се акумулира во системот за прочистување. Просечното количество создадена прашина изнесува 3 t дневно, а нејзиниот состав е прикажан во табела 2-3.

Рафинација. Суровото олово добиено во секундарното топење содржи многу примеси, како: Cu, Fe, Zn, S, As, Sn, Sb, Bi, Ni, Co, Te и благородни метали. Во споредба со суровото олово добиено од примарно производство (од оловни руди и концентрати), секундарното олово има повишока содржина на антимон, а помала на благородни метали. Во зависност од потребите, оловото може да биде меко, тврдо (легирано со антимон) или легирано со калциум. Производството на меко олово опфаќа отстранување на примесите, како: Sb, Sn, As, Cu, Ni, Te, Se, Ca, Ba, Al, Fe и Zn.

Кај рафинирањето во примарното производство бакарот се отстранува со ликвација. Имено, со намалување на температурата, доаѓа до издвојување на бакарот на површината на растопот во вид на каменец (бакренец). Заедно со бакарот се отстрануваат и никелот и кобалтот. Оловото добиено со Бolidен Бергосуе процесот има помала содржина бакар од она добиено при примарно производство, па затоа наместо со ликвација се отстранува со селективна сулфидизација. Во растопот, на температура од 380 до 390 °C, се додава сулфур кој реагира со бакарот формирајќи бакарни сулфиди, кои лесно се отстрануваат.

По отстранување на бакар, течното олово се загрева и оксидира со вдување воздух или кислород. Калајот се оксидира на 450 – 600 °C, а антимонот се отстранува на 600 – 750 °C. Кај покомлексни состави на секундарното олово, антимонот се отстранува со смеса од NaOH и NaNO₃ на температура од 450 °C (Харисов процес). Најпрво се отстрануваат арсенот и калајот во вид на арсенати и станати, а потоа и антимонот во вид на антимонати.

Среброт се отстранува со додавање цинк, кој создава тројна Zn-Ag-Pb легура, која механички се отстранува и може да се третира понатаму за добивање цинк. Вишокот цинк се отстранува со вакуумска дестилација и додавање NaOH. Бизмутот се отстранува со додавање калциум и магнезиум, кои формираат пена која содржи Ca₃Bi₂ и Mg₃Bi₂. Финалната рафинација завршува со додавање NaNO₃, за да се отстранат присутните

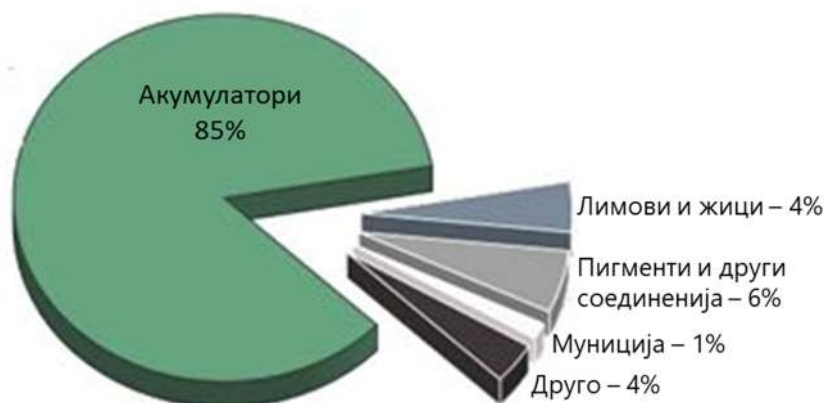
магнезиум и калциум. На овој начин се добива олово со чистота од 99,97 – 99,99 %.

2.7 Примена

Оловото е метал со висока отпорност кон корозија, дури и во контакт со многу киселини. Затоа, тоа наоѓа примена во изработката на резервоари за складирање сулфурна киселина. Мекото олово (со чистота од 99,99 %) се користи онаму каде се бара примена на високочисто олово. За специјални потреби на хемиската индустрија, се користи олово легирано со антимон и арсен, кое има поголема тврдина.

Присуството на други метали и во мали количества влијае врз својствата на оловото, па дури и ги подобрува. Додавањето 0,003 – 0,005 % сребро или бакар, предизвикува зголемување на јакоста, за 15 %, како и подобрување на отпорноста кон замор. Вака легираното олово наоѓа примена во индустријата на цевки кои треба да издржат голем подводен притисок.

На слика 2-25 е прикажана светската дистрибуција на олово според примената.



Слика 2-25 Примена на оловото во светски рамки

Најголем процент од светското производство на олово се применува за изработка на батерии и акумулатори за автомобили. Тоа наоѓа примена и во индустријата за кабли, пигменти, оружје, цевки, пластични стабилизатори, реагенси за вулканизација на гума, керамички адитиви, бои,

превлеки итн. Поради високата отпорност кон радијација, може да се користи во изработката на одела за потребите на болничкиот персонал или други работници изложени на радијација.

Меѓутоа, доколку се внесе во телото со допир или преку исхрана, оловото е токсично. Затоа, во последно време се избегнува неговата примена во водоводните инсталации и се заменува со други материјали.

Поглавје 3

Металургија на цинк

Содржина:

- 3.1 Вовед
- 3.2 Својства
- 3.3 Пирометалуршко добивање
- 3.4 Хидрометалуршко добивање
- 3.5 Примена

3.1. Вовед

Цинкот спаѓа во групата на тешки обоени метали и елемент кој им бил познат и на старите цивилизации. Имено, неговото добивање датира од 2000 г. пр.н.е во Индија и Кина, а античките Грци и Римјани го добивале во вид на легура со бакар – месинг. Индустриското производство на цинкот започнало во XVIII век во Англија (1740 г.), кога бил добиен по пат на дестилација. Процесот на добивање во хоризонтални ретори бил развиен во Белгија во 1806 г. и останал до денес основа на модерната дестилација на цинк. Во Земјината кора најчесто се наоѓа во облик на сулфидни, карбонатни и силикатни руди. Негови најзначајни минерали се: сфалерит (ZnS) со 67,1 % Zn, смитсонит ($ZnCO_3$) со 52,1 % Zn, марматит ($(ZnFe)S$) со 54,5 % Zn, каламин ($ZnSO_4 \cdot SiO_3$), цинкит и хемиморфит. Најголемите наоѓалишта на негови руди се наоѓаат во САД, Австралија, Мексико, Германија, Полска и Индија. Вообичаено, цинковите руди се сиромашни руди кои содржат 2 – 7,5 % Zn. По пат на флотација и отстранување сулфиди на Pb и Cu се добиваат цинкови концентрати со 47 – 60 % Zn.

Покрај Zn, неговите концентрати содржат и 1,5 – 2,5 % Pb, 3,5 % Cu, 3 – 10 % Fe, 0,2 % Cd, 29 – 33 % S и незначително количество Ti, In, Ga, Ge, Se и Te.



Слика 3-1 Минерали на цинк

3.2 Својства

Цинкот е метал со бела боја, добро се кова и извлекува. На собна температура е крут, на температура од 100 до 150 °C е мек, а над 250 °C е повторно крут. Се топи на 419 °C, а врие на 907 °C. Има атомска маса од 65,38 g·mol⁻¹ и густина од 7,14 g·cm⁻³. На воздух се прекрива со слој од базен карбонат кој го штити од понатамошна оксидација. Има релативно висока отпорност на корозија, па затоа е погоден како превлека при галванизирање челик (поцинкувани челици). Добро се раствора во разредени раствори на бази и на киселини (NaOH, HCl и H₂SO₄). При оксидација на цинкови пари во воздух се добива фин, кристален прашок од ZnO. Тој е тешко растворлив, а на температури над 1800 °C испарува без претходно топење (сублимација). Може да се редуцира со јаглен на температура од 950 °C.

3.3 Пирометалуршко добивање

Цинкот се добива според две постапки: пиро и хидрометалуршка постапка. Процесите на топење и конвертирање кои се применуваат во добивањето бакар не се применливи за добивањето цинк од неговите

сулфидни руди, поради високата точка на топење на ZnS дури и на 1500 °C. Затоа, пирометалуршката постапка за добивање цинк е базирана на поинаков пристап – дестилација и кондензација на метални пареи.

Технолошката шема за пирометалуршко добивање цинк е прикажана на слика 3-2.



Слика 3-2 Технолошка шема за пирометалуршко добивање цинк

Главни етапи во процесот се:

- збогатување на рудата по пат на концентрирање,
- пржење заради претворање на сулфидите во оксиди кои се попогодни за понатамошна преработка,
- редукација, дестилација и кондензација и
- рафинација со вакуумска дестилација.

3.3.1 Пржење

За да се обезбедат услови за понатамошна редукација и извлекување на метален цинк од неговата руда која содржи ZnS, се врши оксидационо пржење, делумно проследено со синтерување, а во одредени случаи целосно пржење (пржење на мртво). Пожелно е при пржењето да се обезбеди што поголема десулфурација (или комплетна во случај на пржење на мртво), бидејќи преостанатиот сулфур останува врзан за цинкот и доведува до негова загуба при процесот. Концентратот на ZnS секогаш содржи одредено количество PbS кое се отстранува во почетните фази на пржењето, по пат на испарување. Доколку по пржењето остане одреден процент PbS, тој се отстранува за време на синтерувањето на висока температура. Доколку се работи во услови на делумно пржење, кога целта не е да се отстрани целосно содржината на сулфур, не е потребно во системот да се внесува дополнителна топлинска енергија, бидејќи шаржата содржи доволно количество сулфур кој обезбедува доволно количество топлина од неговото согорување. Но, при целосно пржење (пржење на мртво), за да се отстрани комплетно сулфурот е потребен дополнителен извор на топлина – гориво (најчесто масло или гас).

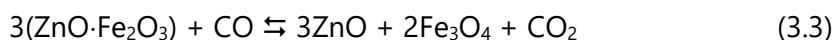
На 700 – 800 °C се изведува делумно пржење на ZnS и се добива ZnO кој содржи 1 – 4 % S. За целосно пржење, односно за целосно отстранување на сулфурот се потребни работни температури над 1000 °C, а процесот се изведува во печки за флуидизационо пржење, слични на оние кои се користат во металургијата на бакар.



Освен цинкот, при пржењето и другите метални сулфиди од концентратот преминуваат во оксиди. Најзначајно е оксидирањето на железото, чиј оксид се врзува со оксидот на цинкот, според реакцијата:



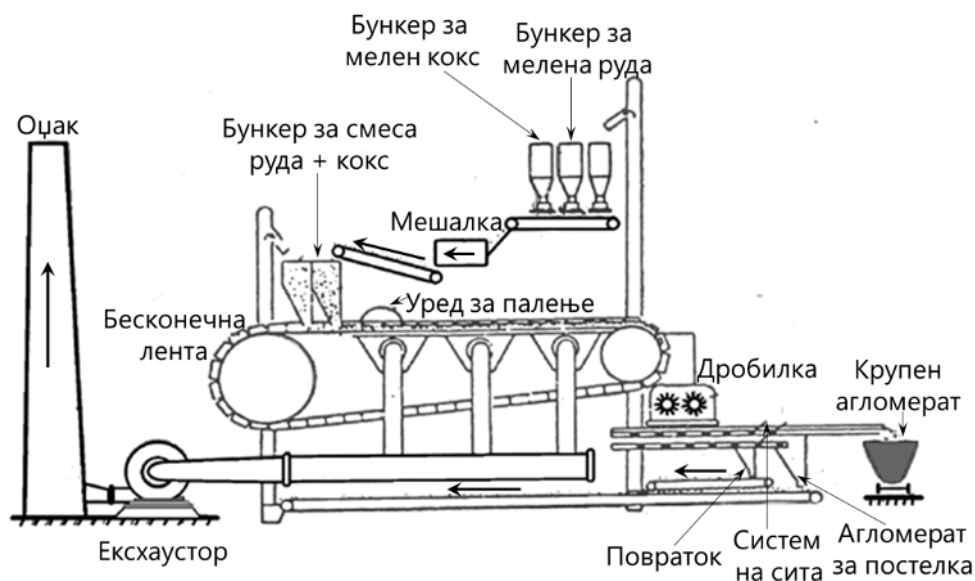
Добиениот цинк ферит не е погоден ако прженецот се користи за хидро-металуршко добивање цинк. $ZnO \cdot Fe_2O_3$ не се раствора во разблагена сулфурна киселина (со која вообичаено се лужи ZnO), поради што се губи цинкот врзан во него. При зголемена содржина на железо во концентратот прженецот треба да се лужи и со концентрирана киселина, што ја поскапува и ја усложнува технолошката шема на хидрометалуршкото добивање на цинкот. Исто така, цинк феритот е непожелен и при пирометалуршко добивање цинк, бидејќи неговата точка на вриење е поголема од онаа на ZnO , па дел од цинк оксидот останува заробен во цинк феритот. Со тоа се намалува искористувањето на цинкот во процесот. Затоа, во вакви случаи се применува дополнително пржење на $700^\circ C$, во редукциона атмосфера (со 6 % CO), при што цинк феритот се разложува според реакцијата:



На ваков начин може да се разложи околу 80 % од феритниот цинк.

По пржењето, прженецот (ZnO) се синтерува на $1200 - 1400^\circ C$ во Двајт-Лојдова машина, обезбедувајќи материјал со отстранети сулфур, кадмиум и олово кои се соодветни за преработка во следната фаза на дестилација. На слика 3-3 е даден шематски приказ на Двајт-Лојдовата машина. Таа се состои од многубројни челични колички кои се движат по шини, а во нив се засипува агломерационата шаржа. Преку систем за шаржирање, шаржата се нанесува врз лентата во слој со висина од 30 до 35 см. Претходно, врз решетките се нанесува слој од повратен ситен синтер (постелка) кој ја заштитува лентата и овозможува добра пропустливост на гасовите. Со помош на уред за палење (горилник), шаржата се пали, а понатамошното согорување се одржува поради вшмукувањето воздух и согорувањето на горивото во шаржата. Материјалот се загрева до потребната температура на синтерување. Синтеруваниот материјал излегува на крајот на лентата во голем бункер со дробилки. Издробениот синтер паѓа врз систем од сита, каде се врши одвојување на крупната фракција, која оди во висока печка. Гранулацијата од 10 до 20 mm служи за постелка, а гранулацијата до 10 mm се враќа на повторно синтерување. Постројката работи континуирано со голем капацитет кој достигнува преку 2000 t дневно. Должината на работната површина најчесто се движи меѓу 11 и 30 m, а ширината меѓу 1,5 и 2,5 m, што одговара на работна површина од 18 до 75 m². Во поново време, проектирани се

постројки со агломерациони површини од 200 до 300 m². Помалите најмногу се користат во обоената, а поголемите во црната металургија.



Слика 3-3 Шематски приказ на Двајт-Лојдова машина за агломерационо пржење на цинкови концентрати

3.3.2 Редуција, дестилација и кондензација

Добиениот ZnO се редуцира до елементарен со помош на јаглерод, а температурата на реакцијата изнесува 1100 – 1200 °C. Бидејќи цинкот испарува на 907 °C, при редуцијата тој се создава во вид на пареа, па затоа со натамошно намалување на температурата се кондензира.

Процесот на добивање цинк од негов прженец се одвива во две фази:

1. редуција и дестилација и
2. кондензација.

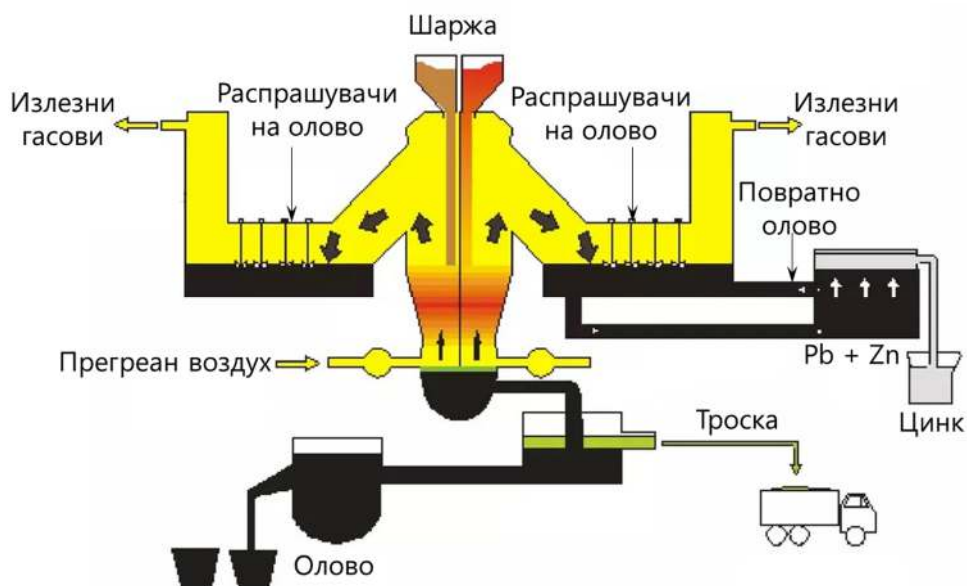
При овие процеси доаѓа до следните реакции:





Редукцијата се изведува во хоризонтални или вертикални печки кои се викаат реторти.

Кај **Империл смелтинг процесот – ИСП** (англ. *Imperial Smelting Process, ISP*), редукцијата и дестилацијата се изведуваат во шахтна печка, а кондензацијата се врши во кондензатор кој е директно поврзан со печката (слика 3-4). Оваа постапка е погодна за преработка на оловно-цинкови концентрати, кои лесно се добиваат со флотација на оловно-цинкови руди. Притоа, истовремено се добиваат цинк и олово во однос 2:1.



Слика 3-4 Шахтна печка за преработка на оловно-цинков агломерат

ИСП постапката овозможува преработка не само на сиромашни цинкови концентрати, туку и на богати оловно-цинкови концентрати, обезбедувајќи високо искористување и на двата метала. ZnO се редуцира по реакцијата (3.5). За да се спречи повторна оксидација на цинкот до цинк оксид, се воведува загреан воздух кога работната температура во печката е 600 °C, и кокс при 800 °C. При овие услови се добиваат топли излезни гасови кои ја спречуваат понатамошната оксидација на цинкот. Тие содржат 11 % CO₂ и 15 % CO.

Шаржата се состои од оловно-цинков концентрат, варовник и кокс. Потрошувачката на кокс изнесува 90 % од масата на Zn во агломератот и 20 % од масата на троската. Елементите на шаржата се внесуваат загреани во печката. Добиената троска содржи 32 % CaO и 11 % Al_2O_3 .

Низ дувници се внесува загреан воздух кој овозможува согорување на коксот, за да се обезбеди потребната температура за топење на шаржата и редуциона атмосфера за присутните оксиди. За да се обезбедат услови за непречена редуција, во шаржата константно се одржува редуциона атмосфера. На работната температура на печката (1200 °C) добиениот цинк испарува, а оловото се излева на дното од печката. Од минералите присутни во јаловината се образува троска, која заедно со металното олово се собира во јадрото на печката, по што се врши раслојување врз основа на нивната различна специфична маса. По раздвојувањето и отстранувањето на троската, таа се гранулира и се пренесува на депонија, а оловото се подложува на рафинација. Истовремено, цинковите пареи со гасовите се движат нагоре низ шаржата и влегуваат во кондензатор поврзан со шахтната печка. Овде, со помош на пумпа се врши распрснување на оловните капки. Во кондензаторот температурата е намалена во однос на онаа во печката (од 900 на 700 °C) и како резултат на ова доаѓа до кондензација на цинковите пареи од оловните капки. На овој начин цинкот се раствора во оловото до концентрација од 2,26 %, а оловото е заситено со цинк.

Намалувањето на температурата предизвикува ликвација, т.е. издвојување на цинкот, додека оловото со намалена содржина на цинк повторно се загрева на 720 °C и се распрснува за да се оросат нови количества цинкови пареи. Издвоениот цинк потоа се рафинира за да се прочисти од нечистотиите. Излезните гасови се носат на отпрашување во зона во која не се одржува редуциона атмосфера, па цинковите пареи оксидираат и кондензираат, а добиениот ZnO (во форма на прав) повторно се враќа во процесот на топење. Гасовите од печката влегуваат во два кондензатори со вертикални пумпи за распрснување на оловото. По излегување од кондензаторите, гасовите содржат 5 % цинк, па со нивно промивање се добива сина прав со 30 – 40 % Zn и 40 – 50 % Pb. По промивањето, гасовите се носат за искористување на нивната топлина.

Зависно од температурата и составот на гасот, во самата печка се разликуваат 4 зони:

- Зона на греење на шаржата, каде се врши пренос на топлината од гасот на шаржата,
- Зона на реоксидација на цинковите пареи, каде се случува реакцијата:



- Зона на редукција на ZnO, каде се одвива реакцијата (3.5) и
- Зона на топење на троската, во која температурата е 800 °C.

При топењето се добива Zn со искористување од 91 %. Во троската преминуваат 6,5 % Zn, а се губат 2,5 %. 89 % од Pb преминуваат во сурово олово, 5,5 % во цинк, 6,5 % во троска и 2,5 % испаруваат.

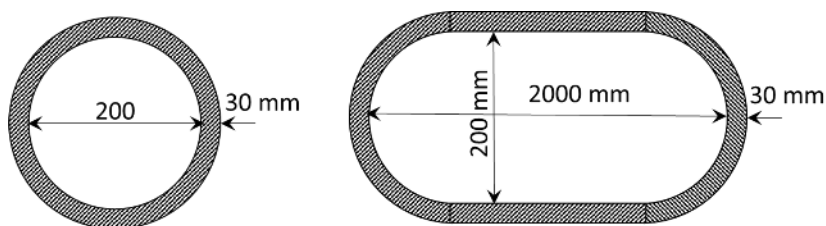
ИСП процесот има свои предности, но и недостатоци:

- со оваа постапка не може да се преработуваат цинкови концентрати со содржина на бакар поголема од 2,5 %,
 - самата подготовка на шаржата е доста сложена, поради што се потребни поквалитетни суровини (агломерат и кокс) и
 - потрошувачката на кокс е голема, и е во однос 1:1 спрема цинкот во агломератот.

Процесот ги има следните предности:

- поевтин е во однос на добивањето цинк во реторта,
- помали се трошоците при добивањето и
- овозможува искористување на SO₂ од излезните гасови и производство на сулфурна киселина.

Дестилација во хоризонтална реторта користи реторти со должина 2 m, дијаметар 20 cm и дебелина 3 – 6 cm (слика 3-5).

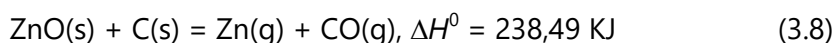


Слика 3-5 *Напречен пресек на кружна и полукружна реторта*

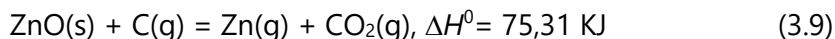
Тие не можат да бидат изработени од метал, бидејќи повеќето метали формираат легури со цинкот на зголемени температури, па затоа тие се изработуваат од шамотна глина. Најпрво се шаржираат со смеса од ситен ZnO и вишок јаглен (30 – 40 %) а потоа се загреваат на максимална температура за да дојде до испарување на цинкот кој потоа се кондензира. Теоретски, еден дел од јагленот треба да редуцира седум пати поголемо количество ZnO, но во пракса се покажало неопходно да се користи 4 – 5 пати поголемо количество од теоретското, пред сè, за да се одржува што е можно пониска концентрација на CO₂ (C + CO₂ = CO). Овој вишок на јаглен над теоретски потребниот е неопходен за да се обезбеди целосна редукција и да се одржува редукциона атмосфера во ретортата.

Печката постапно се загрева до 1400 °C, а дестилацијата започнува околу 1100 °C. Најпрво согорува јагленот до CO, ослободувајќи силен и сјаен пламен, кој постепено ја менува бојата под влијание на составот на гасовите и со создавањето на CO станува виолетов. Почеток на дестилацијата го означува менувањето на неговата боја, од виолетова во синкава, а неговата повторна промена во виолетова го сигнализира крајот. Температурата на кондензаторот е многу важен параметар. Ако е премногу ниска (под 400 °C) се создава вишок сина прашина, а ако е премногу висока цинковите пареи нема да кондензираат. Во печката се одржува температура од 1400 °C, а на ретортите за околу 100 – 200 °C пониска.

Редукцијата на ZnO со јаглерод е изразено ендотермна реакција која се одвива во температурно подрачје од 1200 до 1400 °C.



Ослободените цинкови пареи се екстремно подложни на оксидација, па затоа е неопходно дестилацијата да се изведува во затворен систем. CO создаден според реакцијата (3.6) врши понатамошна редукција на ZnO:



На високи температури CO₂ е нестабилен и повторно реагира со јаглеродот формирајќи постојано CO според реакцијата (3.6).

Бидејќи цинкот врие на 907 °C, а јаглеродот не може да го редуцира ZnO сè додека не се постигне температура од 1120 °C, цинкот се ослободува

во вид на пара. Во ваква форма тој лесно се оксидира, не само при реакција со воздух и водена пара, туку и при контакт со CO_2 . Реакциите (3.6) и (3.9) се реверзибилни, но само во случај на многу висока концентрација. Генерално, парцијалниот притисок на CO треба да се одржува висок за да се спречи оксидацијата на ZnO поради присутниот CO_2 . Доколку цинковите пари содржат многу растворени гасови, не кондензираат во течен метален цинк туку во смеса од цврст цинк обвиткан со ZnO , позната како сина прашина.

Дестилација во вертикална реторта користи реторти со висина 10 m, дијаметар 70 cm и дебелина 30 cm. Тие се изработени од карборундум (SiC) заради огноотпорност, помешан со 6 – 12 % глина. SiC има висока точка на топење (над $2700\text{ }^\circ\text{C}$) и пет пати поголема спроводливост од онаа на глината. Вертикалната реторта претставува печка со правоаголен направен пресек, а висината на загреана зона во неа е околу 7,5 m.

Вообичаено, за загревање на ретортата се користи гас, но поновите реторти можат да бидат загревани и со електрична струја. Близу до дното на ретортата низ сидовите од SiC се внесени графитни електроди. Потребната топлина за процесот на дестилација се добива од електрична енергија. Шаржата во форма на брикети се внесува од горниот дел, а од дното континуирано се излева троската. Модерните вертикални реторти имаат автоматизирани системи за внес на шаржа и излез на троска, со што е олеснет целиот процес. Брикетите од шаржа (составени од цинк концентрат, кокс и катран како врзивно средство) се загреваат на $750 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ за да се зголеми нивната цврстина и порозност. Бидејќи спроводливоста на SiC е висока, цинкот се извлекува поефикасно, а неговата содржина во троска главно е помала од 5 %.

Кондензаторот е обложен со огноотпорни тули и во него цинковите пари брзо кондензираат за да се избегне создавањето сина прашина ($\text{ZnO}+\text{Zn}$). Искористувањето на цинк во ваков тип на реторти е околу 95 %, а дестилацијата има низа предности во однос на онаа во хоризонтални реторти. Во табела 3-1 дадена е споредба помеѓу двата вида реторти.

Во текот на кондензирањето, мал дел од цинковите пари оксидира. Троската од процесот покрај цинк, содржи и бакар и благородни метали, па затоа се врши дополнителен третман за нивно искористување. Горниот слој цинк содржи мал дел (околу 0,8 %) олово, а долниот слој

од олово понатаму се топи за негово извлекување. Слојот од цинк се рафинира со фракциона рафинација која се базира на големата разлика во температурите на вриење на Zn (907 °C), Cd (767 °C) и Pb (1620 °C). Врз основа на различната точка на вриење лесно се врши одвојување на различните метали.

Табела 3-1 Споредба меѓу хоризонтална и вертикална реторта

Хоризонтална реторта	Вертикална реторта
Шаржа од фино сомелен пржен Zn концентрат и кокс/јаглен	Шаржа од синтер/брикети пржен Zn концентрат и кокс/јаглен
Дисконтинуиран процес	Континуиран процес
Тешко се механизира	Лесно се механизира
Мал капацитет (800 – 1000 kg·ден ⁻¹) и мало искористување на Zn (86 – 88 %)	Поголем капацитет (7000 – 10000 kg·ден ⁻¹) и високо искористување на Zn (90 – 94 %)
Помали димензии	Поголеми димензии
Изработена од огноотпорна глина	Изработена од SiC

3.3.3 Рафинација

Суровиот цинк кој се добива со дестилацијата содржи 3 % примеси (Pb, Fe, Cu и др.), па затоа е потребно да се изврши негово рафинирање.

Во металургијата на цинк се разликуваат два типа рафинација:

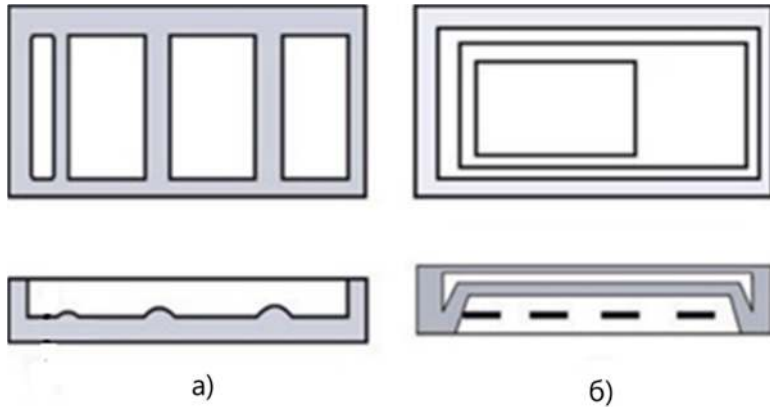
1. рафинација со ликвација и
2. рафинација со ректификација.

Рафинација со ликвација се врши во пламена печка заради одвојување на Pb и Fe од цинкот, врз основа на нивните различни густини. По дестилацијата, добиениот растоп отстојува 1 – 2 дена на 420 – 450 °C, при што доаѓа до раслојување на суровиот цинк. Во долниот слој се собира Pb-Zn легура, во средниот кристали на Fe-Zn (тврд цинк), а во горниот слој се издвојува Zn со 1 – 2 % Pb. Една третина од цинкот се испушта од печката и се лее со калапи, а остатокот се рафинира повторно со свежо додадено количество суров цинк.



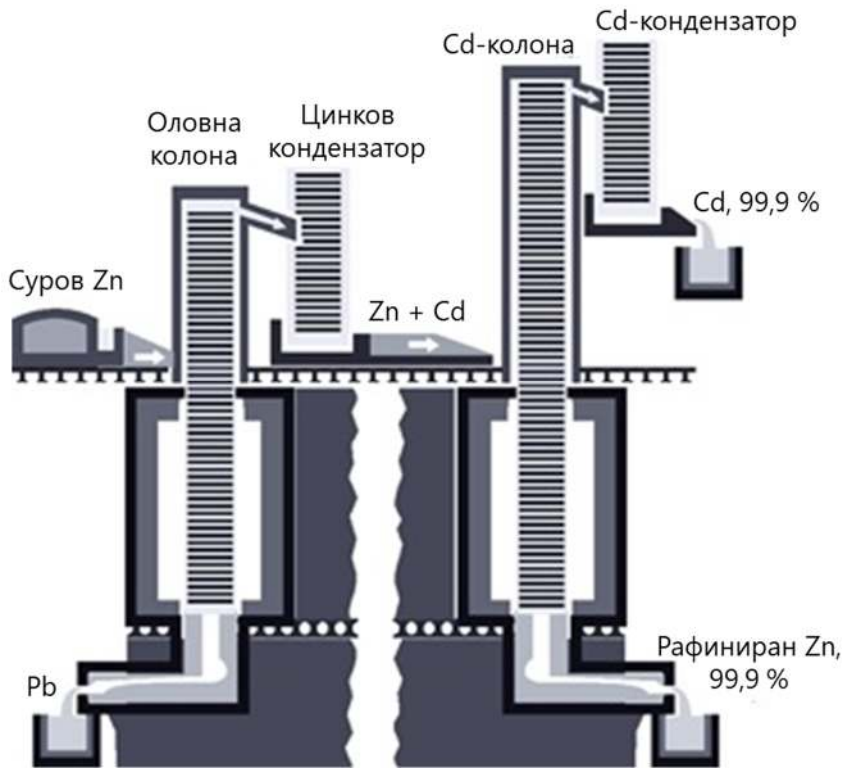
Слика 3-6 Технолошка шема на процесот на рафинација на суров цинк

Рафинацијата со ректификација се базира на различните температури на вриење на цинкот и неговите примеси. Температурата на вриење на цинкот е $907\text{ }^{\circ}\text{C}$, а на примесите: Cd – $767\text{ }^{\circ}\text{C}$, Pb – $1620\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cu – $2360\text{ }^{\circ}\text{C}$ итн. На овој начин цинкот се одвојува од примесите кои не испаруваат. Меѓутоа, релативно тешко се одвојува од Pb и Cd. За таа цел се користи ректификациона колона составена од огноотпорни чинии кои се поставени една над друга. Чиниите (слика 3-7) може да бидат со испапчено (б) или со рамно дно (а), а секоја чинија има отвор за славање.



Слика 3-7 Чинии во ректификациона колона

При рафинација се користат две колони, со чинии поставени една над друга, кои истовремено работат. Едната колона служи за одвојување на Pb од Zn и се нарекува оловна колона, а другата за одвојување на Cd од Zn и соодветно, се нарекува кадмиумова колона (слика 3-8).

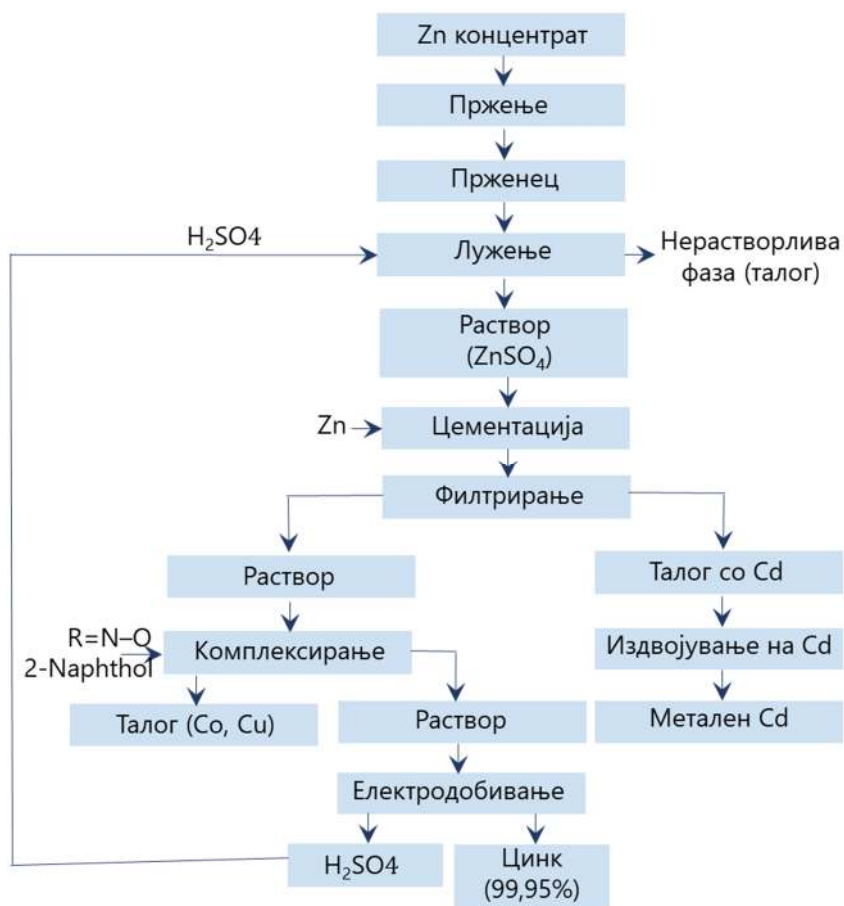


Слика 3-8 Шема на уредот за ректификација

Во оловната колона, која однадвор се загрева со пламен од генераторски гас, се внесува суров цинк. Тој се спушта надолу во колоната минувајќи од чинија на чинија. Одејќи надолу температурата расте, со што цинкот испарува а оловото останува во горниот дел на колоната. На ист начин се одвојува и кадмиумот од суровиот цинк во кадмиумовата колона, но во овој случај кадмиумот испарува а цинкот останува во долниот дел од колоната. По рафинацијата со ректификација се добива цинк со чистота 99,9 %, а неговото искористување изнесува 94 – 95 %.

3.4 Хидрометалуршко добивање

Хидрометалуршката постапка се користи за екстракција на цинк од негови сиромашни руди и опфаќа повеќе операции (слика 3-9).



Слика 3-9 Технолошка шема на хидрометалуршко добивање цинк

Пред лужењето, цинковиот концентрат се подложува на **пржење** кое мора да биде строго контролирано за да се произведат потребните количества ZnO и ZnSO₄. Пржењето се изведува во агрегати слични на оние за пржење цинкови концентрати наменети за пирометалуршка обработка, најчесто флуосолид реактори или повеќетажни печки. Целта на пржењето е оксидација на сулфидите на цинкот и другите примеси присутни во цинковиот концентрат, односно нивно претворање во растворлива форма за следната етапа – лужење во разблажена сулфурна киселина. Во прженецот мора да биде присутен одреден процент на ZnSO₄ за да се обезбеди регенерирање на сулфурната киселина. Оптимална големина на зрната на добиениот прженец е 0,15 – 0,20 mm. Оваа гранулација на зрно обезбедува побрзо лужење и дава помало количество мил.

Целта на **лужењето** е преведување на цинкот и другите корисни елементи од прженецот во раствор, со минимално онечистување на растворот со штетни примеси. Наједноставно, под поимот лужење во металургијата се подразбира растворање на една или повеќе компоненти во растворот. Тој опфаќа цела низа операции: растворање на ZnO во сулфурна киселина, таложување, филтрација, пречистување на примесите итн.

При процесот на лужење се одвиваат следните реакции:



Каде Me е некоја примеса, како Cd, Cu, Fe, Ni, Mn, As и ретки метали.

Во растворот преминуваат 80 – 85 % цинк, но и други метали. Pb е присутно во вид на нерастворлив сулфат, PbSO₄, а железото се јавува како двовалентно и мал дел како тровалентно (Fe²⁺ и Fe³⁺). Арсенот и антимонот се во вид на As³⁺ и Sb³⁺. Цинк прав се додава во растворот на ZnSO₄ за да се издвои кадмиум (процес на цементација). По пат на цементација се издвојуваат и кобалтот и бакарот присутни во растворот. Кобалтот се издвојува со додавање α-нитрозо-β-нафтол. Потоа следува електролиза на киселиот раствор ZnSO₄ + PbSO₄ (pH = 5,3) во ќелија со анода од Pb-Ag (1 % Ag) легура и катода од високочист алуминиумски

лим. Металниот цинк се депонира на катодата а на анодата се ослободува кислород. Си и Fe присутни во растворот ја намалуваат ефикасноста на струјата на електролитската бања.

Лужењето под притисок за првпат било применето во Канада. За да се постигне високо искористување на цинк во текот на лужењето, цинковиот концентрат мора да биде со многу ситна гранулација. Процесот на лужење се одвива во два до три оддели. По лужењето се добива мил кој се лади на атмосферски притисок во две етапи. По отстранување на цврстите примеси (сепарација), талогот внимателно се испира, а растворот се проследува на неутрализација заради отстранување на сулфурот. По неутрализацијата, железото се отстранува од лужината. Во првата етапа, лужината се неутрализира на 80 – 90 °C, а pH вредноста на растворот се одржува на 3,5 – 4 со помош на варовник. Во реакторот за неутрализација се вдувува воздух за да се оксидира железото. Во втората етапа, доаѓа до значителна загуба на бакарот и следува процес на прочистување со цинков прав пред да следи електрорафинирањето.

За да се обезбеди нормално одвивање на процесот на електролиза, цинковиот раствор мора да биде внимателно исчистен од примесите. Кај конвенционалниот процес, одредени нечистотии (како, Se и Hg) се отстрануваат во текот на пржењето на цинковиот концентрат. Кај процесот на директно лужење, Se и Hg се отстрануваат или од талозите (милот) или за време на цементацијата со железо. Селенот не е едноставен за отстранување, а бидејќи неговото присуство е многу штетно при електрорафинирањето се изведуваат дополнителни операции на прочистување за да се обезбеди негова пониска концентрација.

Покрај цинкот, при лужењето се раствораат и другите примеси присутни во прженецот. Тие ја попречуваат електролизата и затоа мора да се отстранат до прифатливи концентрации. **Пречистувањето на растворот** се врши во две етапи и тоа со:

1. неутрализирање на лужината (хидролиза) и таложење оксиди/хидроксиди на примесите и
2. цементирање на металните јони поблагородни од цинкот.

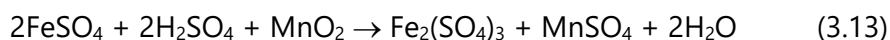
Во табела 3-2 се наведени примесите од двете етапи.

Табела 3-2 Поделба на примесите во електролитот според начинот на отстранување

I етапа (нерастворливи хидроксиди)	II етапа (цементирање)
Fe	Cu
Si	Cd
Al	Ni
As	Co
Sb	As
Bi	Sb
Ga	Ge
In	/
Ge	/
Sn	/

Елементите во првата етапа се отстрануваат со **неутрализирање на лужината**. Имено, при неутрализирањето се постигнува рН вредност при која металните јони по пат на **хидролиза** градат нерастворливи хидроксиди. Со додавање прженец во киселата лужина, при достигнување рН од 1,7 до 3, се таложат хидроксиди на железото, талиумот, индиумот и галиумот. При рН = 4 се таложат хидроксид на алуминиумот и дел од бакарот. Бакарот целосно се таложат при повисоки рН вредности кога почнува да хидролизира и цинкот. Затоа остатокот бакар се отстранува со цементација, во наредната етапа.

Двовалентното железо е најзастапената примеса во лужината. Бидејќи тоа се таложат при рН вредности кога се таложат и цинкот, тоа најнапред треба да премине во тровалентно железо, кое се таложат при значително пониски рН вредности. Оксидирањето се врши со помош на MnO_2 :



Манган диоксидот за оваа оксидација се создава како талог околу анодата при електролизата на цинкот. Mn^{2+} јоните настанати во наведената реакцијата остануваат во растворот и при електролизата повторно се

таложат како MnO_2 . Значи, MnO_2 се регенерира во тек на хидрометалуршката постапка.

Во наредната етапа, со **цементација**, се отстрануваат примесите од втората група Cu , Co , Ni и Cd , како и заостанатите количества на As , Sb , Ge и Tl . Со додавање контролирано количество цинков прав се таложат само јоните со попозитивен потенцијал. Во повеќето постројки, први се таложат Co и Cu (на $90\text{ }^\circ C$ и $pH = 4$). Заедно со нив се таложат и Ge , Ni , As и Sb . По отстранувањето на исцементираните метали, во лужината повторно се додава цинков прав, и на $70 - 80\text{ }^\circ C$ и $pH = 3$ се цементираат кадмиумот и талиумот. Талогот богат со Cd се нарекува цементна погача и претставува главна суровина за хидрометалуршко добивање кадмиум.

Во табела 3-3 е наведена содржината на нечистотиите во лужината по двете етапи на пречистување.

Табела 3-3 *Содржина на нечистотии во лужината, $mg \cdot dm^{-3}$, според фазите на пречистување*

Елемент	По таложењето	По цементација
	хидроксида на	со Zn прав
	$pH = 4,5 - 5,2$	$pH = 4,5 - 5,5$
Кадмиум	10 – 500	0,1 – 0,5
Бакар	10 – 600	0,02 – 0,5
Железо	1 – 10	1 – 10
Кобалт	2 – 20	0,4 – 1,0
Никел	1 – 10	0,05 – 0,1
Арсен	0,1 – 0,5	0,1 – 0,2
Антимон	2 – 100	0,04 – 0,2
Германиум	10 – 100	0,001 – 0,01

Од **анјоните** најштетни се хлоридите и флуоридите. Тие ја депасивираат алуминиумската катода (го раствораат слојот од Al_2O_3), па исталожениот цинк се слепува со подлогата и тешко се лупи. При доволно висока концентрација, на анодата може да се издвојува хлор, со што се нарушува режимот на електролизата. Концентрацијата на хлориди во елек-

тролитот не треба да надмине $0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Тие се отстрануваат со додавање сребро сулфат или цементен бакар, при што се таложи сребрен хлорид (AgCl), односно бакар(I)хлорид (CuCl). Флуоридните јони се отстрануваат како CaF_2 , со неутрализација со варно млеко. Концентрацијата на флуоридните јони се одржува под $0,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

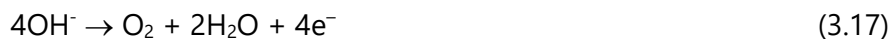
И покрај тоа што цинкот има прилично негативен електроден потенцијал ($E^0[\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}] = -0,763 \text{ V}$), тој, сепак, може да се добие со електролиза во водени раствори. Тоа е овозможено поради многу бавното издвојување на водородот врз цинкот. Сепак, можноста од издвојување на водородот условува електролизата да се врши со многу чисти електролити.

При електролиза на цинкот (електродобивање) од сулфатен електролит, на катодата се одвиваат реакциите:

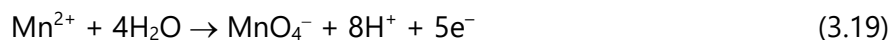
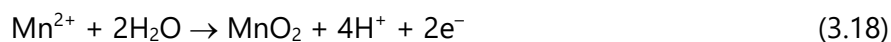


Анодата е нерастворлива, па се одвиваат реакциите:

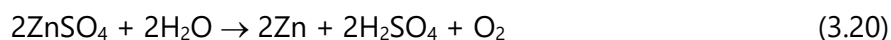
основни:



споредни:



Збирната реакција при електролизата е:



Анодните реакции се проследени со создавање H^{+} јони, односно со зголемување на киселоста на електролитот. Поради тоа, отпадниот електролит е богат со киселина и се користи за лужење на прженецот.

Добиениот MnO_2 се таложи во вид на мил и се користи за оксидирање на двовалентното железо во процесот на прочистување на електролитот, според реакцијата (3.17).

Ќелиите за електролиза на цинкот се изработени од дрво или од армиран бетон и се обложени со олово. Во поново време се користат ПВЦ облоги зајакнати со челична мрежа. Покрај електродите и контактните шини, тие имаат и ладилник за одржување константна температура. Бројот на електродите во ќелијата се разликува и изнесува 20 – 48. Ќелиите меѓусебно се поврзани каскадно, во 2 паралелни реда. Бројот на ќелиите во секоја каскада изнесува 3 – 15. На слика 3-10 се прикажани ќелиите за електролиза во погон за електролиза на цинк. Катодите се изработени од алуминиумски лим со висока чистота. Дебелината е околу 3 – 5 mm, додека должината и ширината изнесуваат 1 m и 0,6 – 0,7 m, соодветно. Во поново време се користат т.н. „џамбо“ катоди, кои се комплетно автоматизирани. Нивната површина изнесува 3,2 m².



Слика 3-10 *Погон за електролиза на цинк*

Анодите се изработени од олово легирано со 1 % сребро. Среброто значително ги подобрува корозивната отпорност и механичката стабилност на анодите. Исто така, се намалува можноста за загадување на катодниот депозит со олово. Димензиите на анодите се нешто помали од оние на катодите, а дебелината им е 5 – 10 mm. Електролитот е воден раствор на

ZnSO_4 ($110 - 180 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), со додаток на H_2SO_4 ($150 - 200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Концентрацијата на Mn^{2+} јоните може да биде зголемена ($25 - 20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), поради потребата за создавање MnO_2 . Во електролитот се додаваат и површински активни материји (најчесто туткал или желатин), за добивање рамен ситнозрнест депозит, врз кој водородот потешко се издвојува. Електролитот треба да се лади и да се одржува константна температура од 35 до 40°C . Времетраењето на таложењето на цинкот врз катодата е $24 - 48$ часа, зависно од чистотата на електролитот.

Потрошувачката на концентрат при електродобивањето цинк зависи од тоа колку цинк тој содржи. Типично, за производство на 1 t Zn се трошат $2,5 \text{ t}$ руден концентрат, 4 kg MnO_2 , 16 kg цинков прав и 62 kg сулфурна киселина.

Специфичната потрошувачка на енергија изнесува $3300 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1} \text{ Zn}$, при густина на струјата од $57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, што е околу десет пати повеќе отколку при електрорафинирање на бакарот. Ова се должи на високиот теориски напон на разложување во ќелијата (2 V).

3.5 Примена

Цинкот наоѓа примена во многу индустрии, пред сè, поради ниската цена, високата јакост и малата реактивност со други метали. Во автоиндустријата се користи за изработка на автоделови, како сопирачки, резервоари и каталитички конвертори. Се применува како материјал во градежни конструкции, во електрониката за изработка на кола и заштитни превлеки за електрични жици. Може да се легира со други метали, како бакар и алуминиум, при што ја зголемува нивната јачина и отпорност кон корозија. Можноста да формира цврсти легури со други метали го прави корисен особено во автомобилската и авиоиндустријата, каде што јакоста е тесно поврзана со нивниот век на траење. Поради силната отпорност кон корозија, се користи за изработка на заштитни превлеки за челични структури како мостови или згради кои се изложени на сурови временски услови или солена вода. Цинк оксидот се користи како антисептик крем или маст за помали кожни иритации или изгореници поради неговите антивоспалителни својства. Во метална форма е присутен во повеќе продукти, од креми за сончање, соларни ќелии, па сè до нуклеарни реактори.

По железото, алуминиумот и бакарот, цинкот е четвртиот метал со најширока примена во светски рамки. Половина од неговото производство се користи за галванизација – превлекување на железото или челикот со тенок слој цинк за да се спречи нивното понатамошно 'рѓосување.

Поглавје 4

Металургија на никел

Содржина:

- 4.1 Вовед
- 4.2 Својства
- 4.3 Пирометалуршко добивање
- 4.4 Хидрометалуршко добивање
- 4.5 Примена

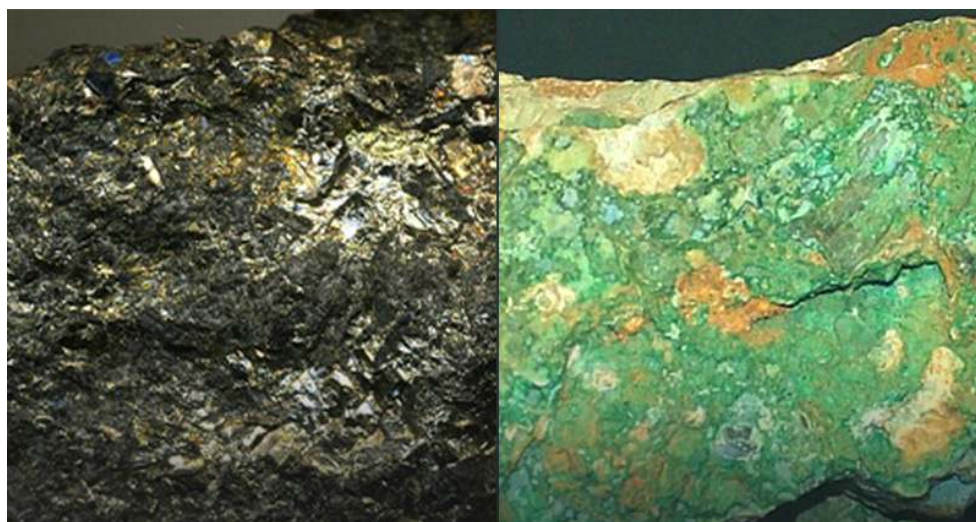
4.1 Вовед

Никелот спаѓа во групата на тешки обоени метали (заедно со оловото, бакарот, цинкот, калајот итн.) и бил употребуван уште пред неколку илјади години. Во Кина никлени руди се топеле уште во стариот век, кога добивале легура на никел и бакар, наречена бел метал. Во индустриски цели, за првпат бил добиен во 1751 г., а во 1889 г. за првпат е применет сепарациски метод кај никлени и бакарни сулфиди, со користење на нивната различна растворливост во натриум сулфид (Na_2S). Овој метал најчесто се наоѓа во руди кои содржат големо количество на бакар и железо. Се проценува дека светските резерви на никел изнесуваат 94 милиони t, а најголеми производители се Индонезија, Австралија и Бразил. Никелот главно се добива од никлени сулфидни и оксидни руди, а односот на сулфидите и оксидите во резервите се смета дека е 4:6.

Сулфидните руди потекнуваат од хидротермалните процеси поврзани со вулканската активност. Ni, Cu, Co, Fe и другите благородни метали (Ag, Au и Pt) содржани во магмата кристализираат и се таложат во облик на сулфиди, кои потоа се инкорпорирале во никлени сулфидни депозити. Најпознатите никлени минерали се наведени во табела 4-1.

Табела 4-1 *Најпознати никлени минерали во никлените сулфидни руди*

Име на минерал	Хемиска формула	Локација	Ni (масен удел, %)
Хазелвудит	Ni_3S_2	САД, Австралија	~73
Милерит	NiS	Австралија, Канада, САД	64 – 65
Полидимит	Ni_3S_4	Германија	~58
Маухерит	$Ni_{11}As_8$	Германија	~52
Николит/Никелин	$NiAs$	Швајцарија, Германија, Канада	~44
Виоларит	Ni_2FeS_4	Канада	~39
Герсдорфит	$NiAsS$	Австралија, Мароко	~35
Пентландит	$(Ni,Fe)_9S_8$	Русија, Ј. Африка, Канада	~34
Бритауптит	$NiSb$	Норвешка, Канада, Индија	32 – 33
Анабергит	$Ni_3(H_2O)_8[AsO_4]_2$	Германија	29 – 30
Зигенит	$(Co,Ni)_3S_4$	Чешка, Германија, САД	28 – 29



а)

б)

Слика 4-1 *Никлена а) сулфидна и б) оксидна руда*

На слика 4-1 се прикажани никлена сулфидна и оксидна руда. Никлените руди, покрај никлени минерали содржат и халкопирит (CuFeS_2), пиротит (Fe_7S_8), хромит ($(\text{Mg,Fe})\cdot\text{Cr}_2\text{O}_4$) и јаловински минерали (FeO , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3).

Во Македонија најпознатото наоѓалиште е во 'Ржаново, Кавадарци.

4.2 Својства

Никелот е сребреникаво сјаен метал кој е постојан на воздух. Има атомска маса $58,69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ и специфична маса $8,88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Се топи на $1445 \text{ }^\circ\text{C}$, а врие на $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. На собна температура е магнетичен, а на температури над $350 \text{ }^\circ\text{C}$ преминува во немагнетична модификација, кога ги губи своите магнетни својства. Тој лесно се преработува на високи и ниски температури. Ја задржува својата јакост на релативно високи температури, а пластичноста и јакоста дури и на ниски температури под нулата. Негово најкорисно својство е задржување на механичките својства при високи температури. Лесно се раствора во некои киселини (HNO_3), а потешко во HCl и во H_2SO_4 . Во алкалии (бази) не се раствора, односно има висока отпорност кон нив. Формира бинарни и терниерни легури со многу метали, кои се користат онаму каде е потребно да се обезбедат услови или својства на висока отпорност кон корозија и топлина.

4.3 Пирометалуршко добивање

Добивањето никел е сличен процес со оној на добивањето бакар. Добивањето никел од Cu-Ni руди вклучува три чекори:

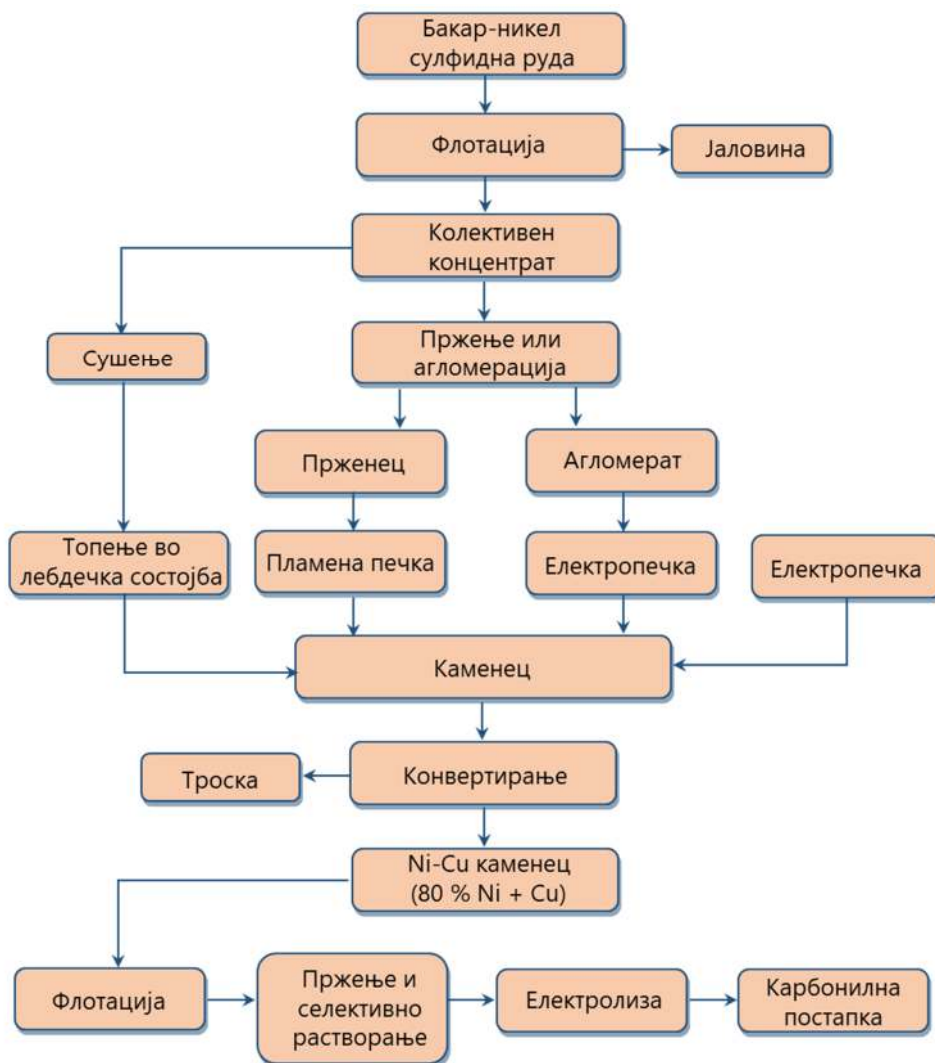
1. концентрирање,
2. третман на Cu-Ni концентрати и
3. рафинирање

4.3.1 Пирометалуршко добивање од сулфидни руди

Никелот во Cu-Ni руди најчесто го придружуваат Fe , SiO_2 , Cu и As , како и мали количества на Co , Se , Re , Au , Ag и метали од платинската група елементи. Добивањето на никелот, бакарот и благородните метали од Cu-Ni руди се состои од следните етапи:

- контролирано пржење,
- топење,

- конвертирање,
- сепарација (одвојување) на никлените и бакарните сулфиди,
- синтерување,
- редуција и
- рафинација



Слика 4-2 Технолошка шема за преработка на никлени сулфидни руди

Пржење. За да се одвои никелот од присутното железо во Cu-Ni концентратот, слично како и во металургијата на бакар, најпрво концентратот се подвргнува на делумно пржење заради оксидирање на FeS_2 . Процесот се врши во повеќеетажни печки или флуосолид реактори, со тоа

што поефикасен е процесот во флуосолид реактори поради повисокиот степен на искористување и големото количество генериран SO_2 , кој потоа се користи за добивање сулфурна киселина. Пржењето се изведува контролирано на $550 - 600\text{ }^\circ\text{C}$, при што околу 40 % од присутниот сулфур оксидира и се генерира доволно топлина во флуосолид реакторот за процесот да стане автоген, т.е. да се одвива спонтано без додавање гориво.

Топење. Прженецот, кој, исто така, содржи доволно количество SiO_2 како топител, се топи во пламена печка за да се добие **мат**² кој содржи никлени и бакарни сулфиди (20 % Ni, 7 % Cu, 40 % Fe, 27 % S) и троска која содржи јаловина и железо оксид (0,3 – 0,4 % Ni, 0,2 % Cu, 39 % Fe, 35 % SiO_2). Конверторските троски од никлениот и бакарниот конвертор се шаржираат во пламената печка. Растопениот мат се излева и се носи во конвертори.

Конвертирање. Матот и троската (базирана на SiO_2) се шаржираат во конвертор и се дува воздух со цел да се добие мат збогатен со никел. Дувањето има за цел да го оксидира само FeS_2 , а не да се добие метално железо. Меѓутоа, дозволено е мало количество од создадениот метал да служи како колектор за благородните метали.

Конвертирањето завршува на околу $1150\text{ }^\circ\text{C}$ и се добива **Бесемеров мат** (50 % Ni, 25 % Cu, 0,7 % Fe, 21,5 % S). Троската (2 % Ni, 1,5 % Cu, 40 % Fe и 25 % SiO_2) се враќа во печката за топење заради извлекување никел и бакар.

Одвојување Ni и Cu од сулфиди. Бесемеровиот мат се подложува на бавно ладење, при што од точката на топење се лади до $400\text{ }^\circ\text{C}$ за време од три дена. Притоа, најпрво се таложува и расте Cu_2S . На $700\text{ }^\circ\text{C}$, започнува да се таложува Ni-Cu легура (64 % Ni, 16 % Cu, 10 % S). На $575\text{ }^\circ\text{C}$ почнува да се таложува третата фаза, Ni_3S_2 . Бавното ладење обезбедува соодветни услови за растење на зрната, па така при последователна преработка сулфидите може да се издвојат по пат на флотација.

² Мат е продукт на топење кој содржи метални сулфиди. Тој е преземен од западната литература. Во металургијата на бакар, во нашата терминологија, матот е попознат како бакрениц.

Добиениот мат се меле. Пред флотацијата, Ni-Cu легурата која содржи повеќе од 95 % благородни метали, се одвојува по пат на магнетна сепарација и се користи за издвојување благородни метали. Концентратот на бакар сулфид (70 % Cu, 5 % Ni, 20 % S) се носи на преработка за добивање бакар. Се издвојува никел сулфат со ниска концентрација на бакар (74 % Ni, 0,8 % Cu, 0,8 % Fe, 22 % S) и никел сулфид со висока содржина на бакар (72 % Ni, 3 – 4 % Cu, 0,8 % Fe, 21 % S).

Синтерување. Никел сулфидот и никел сулфатот се пржат во флуосолид реактор на температура 1100 – 1250 °C за да се добие гранулиран никел оксид. Никел оксидот со ниска содржина бакар се продава како готов производ, или, пак, се редуцира до метал. Никел оксидот со висока содржина бакар се носи на редукција и рафинација.

Редуција. Синтеруваниот никел оксид со ниска содржина на бакар се редуцира со водород на 350 – 400 °C.



Рафинација. Синтеруваниот никел оксид, кој содржи 75 % Ni, може директно да се користи во производството на челик. Меѓутоа, за производство на метален никел оксидот мора да се редуцира, а потоа и да се рафинира. Постојат две постапки на рафинација на никел оксид: Монд постапка и електрорафинација.

Монд постапка. Кај Монд постапката разликуваме: карбонилна постапка и ИНКО карбонилна постапка под притисок. **Карбонилната постапка** се базира на својството на никел да реагира со CO формирајќи испарливо соединение, никел карбонил (Ni(CO)₄), кој е стабилен на 60 °C, но при загревање се распаѓа на основните компоненти. Бидејќи синтеруваниот никел оксид содржи мала концентрација сулфур и други метали кои ја намалуваат ефикасноста на понатамошната преработка, никел оксидот најпрво се подложува на оксидационо пржење. Процесот се изведува на 750 °C и во присуство на вдуван воздух за да се оксидираат сулфурот и металите.



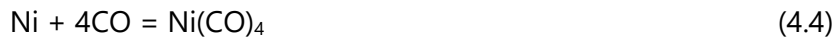
Потоа, никел оксидот со висока содржина на бакар се лужи со разблагена сулфурна киселина и доаѓа до отстранување на голем дел од бакарот во вид на бакар сулфат и создавање талог од NiO.



Создадениот CuSO_4 се филтрира за да се отстрани нерастворениот никел оксид, а бакар сулфатот се издвојува со кристализација.

NiO се редуцира до метален никел во атмосфера на воден гас (36 % CO и 52 % H_2) на 350 – 400 °C. За да се обезбеди ефикасна редуција, двата редуценти работат во серија, а делумно редуцираниот материјал преминува од дното на првиот кон врвот на вториот редуценс. Преминот низ секој редуценс трае околу 4 часа. При релативно ниска температура, CO има мал удел во редуцијата, односно редуцијата главно ја врши водородот (реакција 4.1). Предноста на поголемата активност на водородот е тоа што резултира во излезен гас кој по отстранувањето на водата е богат со CO и соодветен за создавање никел карбонил во следната операција.

Потоа се лади, поминува низ испарувач, каде на 40 – 90 °C активниот никел е изложен на проток од CO гас за да се формира никел карбонил ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), кој е во гасна состојба и се изнесува со другите гасови. Материјалот минува низ осум меѓусебно поврзани испарувачи, а целиот процес трае неколку дена.



Гасот $\text{Ni}(\text{CO})_4$ минува низ високи кули, каде никел карбонилот се разложува на метален никел и CO .



За одвивање на овој процес е потребна добра контрола на температурата, бидејќи на 200 °C може да дојде до формирање на јаглород и јаглород диоксид како резултат на распаѓањето на CO во присуство на никел (кој, всушност, игра улога на катализатор). Овој јаглород се апсорбира во металниот никел.



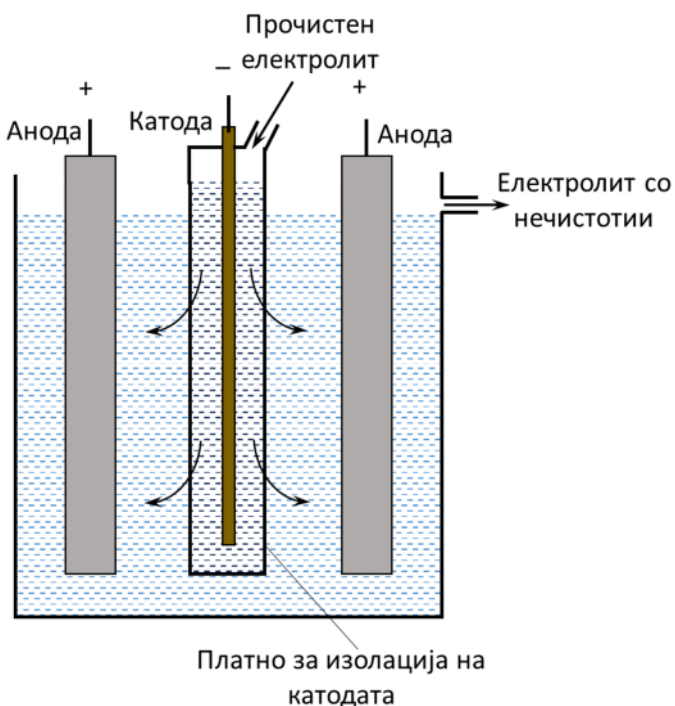
На крајот на процесот, металниот никел се добива во вид на пелети и содржи < 0,06 % Fe и < 0,09 % Cu како нечистотии.

ИНКО карбонилната постапка користи зголемен притисок од околу 70 atm. Зголемениот притисок ја олеснува реакцијата и дозволува повисоки работни температури (180 °C). Под овие температури се формираат карбонили на железо, никел и кобалт ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$). $\text{Ni}(\text{CO})_4$ се издвојува со фракциона дестилација, а потоа во декомпозер за пелети или декомпозер за прашок се конвертира во метален никел.

Електрорафинација. Синтеруваниот никел оксид најпрво се редуцира до метал по пат на редукционо топење, во присуство на јаглерод и Ni-Si за помагање на дезоксидацијата:



Потоа, суровиот метален никел се излева во аноди, кои содржат 95 % Ni, 2 % Cu, 0,75 % Fe и 0,7 % S. Електролизата се одвива во бетонски резервоари, а како електролит се користи раствор на никел сулфат и хлорид кој содржи околу $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, $95 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$, $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}^+$, $55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ и $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$.



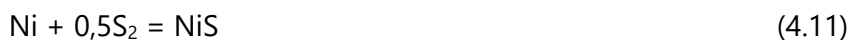
Слика 4-3 Електрорафинација на никел

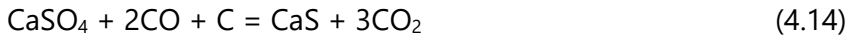
Електролизата се одвива на 60 °C и со густина на струја од 170 A·m⁻². Со поминување на струјата, никелот од анодите се раствора и се таложи врз катодата. За да се спречи таложењето на железо и бакар, катодите се изолирани со платнена прекривка. Никлените јони ослободени од анодата, всушност, не се носат директно до катодата. Тие се заедно со железните и бакарните јони во електролит, кој континуирано истекува од резервоарот како онечистен електролит. Бакарот се издвојува од онечистениот електролит по пат на цементација со никлен прашок. Растворот се меша интензивно со проток на воздух, за да се обезбеди оксидација на железото до Fe(OH)₃. Кобалтот се отстранува со хлоридна оксидација, во форма на хидроксид. Потоа се отстрануваат нечистотиите кои се застапени во помали концентрации, како олово и арсен. Прочистениот раствор кој содржи 0,01 g·L⁻¹ Co, 0,001 g·L⁻¹ Cu, 0,004 g·L⁻¹ Fe, 0,0002 g·L⁻¹ As, 0,0002 g·L⁻¹ Pb се пропушта во катодниот дел. Кога е завршено таложењето, катодите се вадат, се промиваат и се добиваат лимови, или, пак, се претопуваат и се излеваат во инготи (со состав: 99,3 % Ni, 0,05 % Co, 0,005 % Cu, 0,002 % Fe, 0,001 % S, 0,0002 % As и 0,001 % Pb).

4.3.2 Пирометалуршко добивање никел од оксидни руди

Со пирометалуршка постапка можат да се преработуваат и оксидни руди кои содржат 1 – 3 % Ni, а понекогаш и руди со под 1 % Ni. Во оксидните руди никелот е во облик на NiO, а рудите имаат и висока содржина на SiO₂. На слика 4-4 е претставена технолошката шема за добивање никел од негови оксидни руди.

Во согласност со шемата, појдовната руда најпрво се флотира. На процесот на топење му претходи агломерација на концентратот. Во текот на топењето се додаваат пирит и гипс, при што се одвиваат следните реакции:



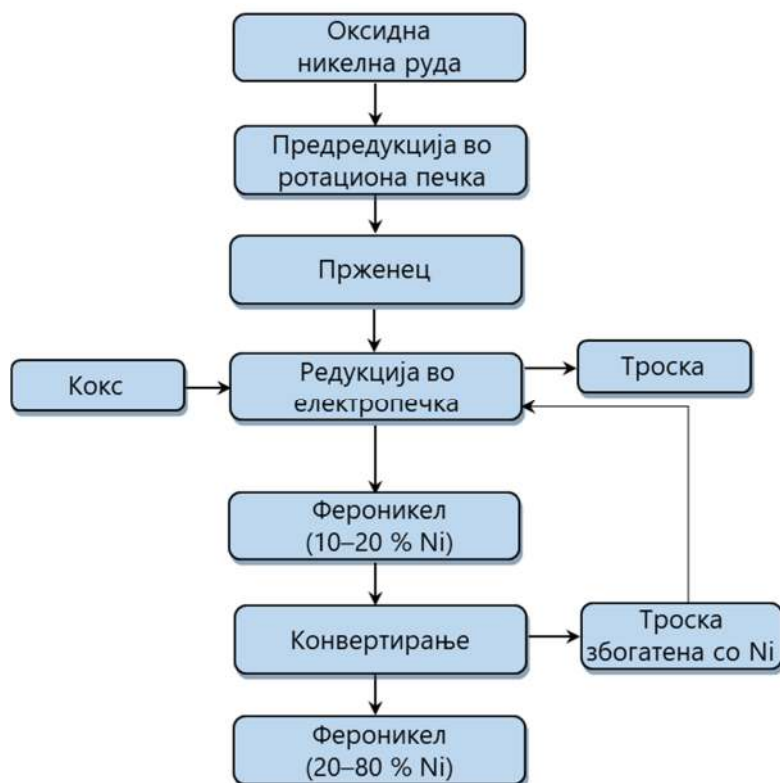


Слика 4-4 Технолошка шема за добивање никел од оксидни руди

Гипсот служи како сулфидационо средство за формирање NiS, кој со FeS образува никлен каменец (мат). Искористувањето на никелот во овој процес е 85 – 90 %.

4.3.3 Добивање фероникел од оксидни руди

Технолошката шема за преработка на никлени оксидни руди за добивање фероникел, е прикажана на слика 4-5.



Слика 4-5 Технолошка шема за добивање фероникел од оксидни руди

При редукционото топење со кокс, се одвиваат следните реакции:



Во процесот се редуцира и железото, па така се образува легура на никел и железо – фероникел. За да се обезбедат услови за помала потрошувачка на електрична енергија потребна за топењето, шаржата претходно делумно се редуцира во ротациона печка и се предгрева. Во нашата земја, оваа технологија се применува во топилницата за фероникел во Кавадарци.

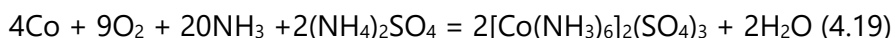
4.4 Хидрометалуршко добивање

Хидрометалуршката постапка за добивање никел од негови сулфидни руди била развиена во 1970 г. и претставува постапка за претворање на никелот и присутните корисни метали во течна фаза по пат на лужење и нивно издвојување со хемиско таложење, кристализација итн. Главно, со оваа постапка се преработуваат никлен мат со висока содржина никел или никлени концентрати.

4.4.1 Лужење под притисок

Имајќи предвид дека повеќето фази во никлената сулфидна руда имаат стабилна кристална структура, за да се засили преносот на маса помеѓу средството за лужење и минералната фаза се користи лужење под притисок, кое обезбедува задоволителна брзина на екстракција на никел.

Амонијачно лужење под притисок. При одредени рН вредности, никелот и кобалтот од рудата (минералната фаза) можат да се растворат во амонијачниот раствор и да формираат комплекси од амини, додека другите нечистотии остануваат во талогот. Затоа, овој тип лужење спаѓа во групата на постапки за селективно лужење. Притоа, се одвиваат следните реакции:



Како оксиданси се користат раствор на амонијак и воздух, а лужењето се одвива во две етапи, при температура од околу 80 °С и притисок од околу 900 kPa. Потоа, талогот се испира (филтрира). Растворот за лужење се врие за да се регенерира амонијакот, додека тиосулфатите и тио-

сулфонатите се дисмутираат (доаѓа до истовремена оксидација и редукција), со што се таложи бакар со висока чистота. Процесот на амонијачно лужење под притисок е прикажан на слика 4-6.

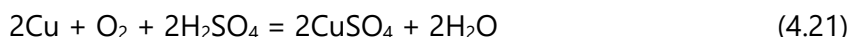
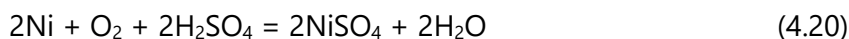


Слика 4-6 Шема на амонијачно лужење под притисок

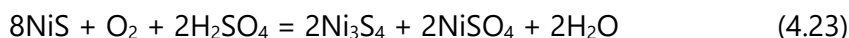
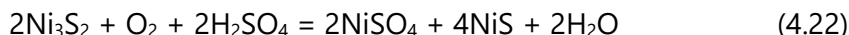
Со помош на овој процес се постигнува издвојување од 90 % никел, 50 % кобалт и 88 % бакар. Оваа постапка на лужење е соодветна за третман на огноотпорни полиметални руди. Сепак, нејзината примена ја ограничуваат скапата и софистицирана опрема и ниската ефикасност на издвојување благородни метали.

Кисело лужење под притисок. Кај никлените сулфидни руди, кислородот се смета за вообичаен оксиданс кој се користи при екстракција на никел. Според Хенриевеиот закон, брзината на добивање може значително да се зголеми со зголемување на парцијалниот притисок на кислородот. Врз овој ефект се базира киселото лужење под притисок, кое наоѓа сè поголема примена во последно време. Кај киселото лужење како оксиданси се користат кислородот и некоја киселина (најчесто сулфурна). При контролирани услови се постигнува брзина на лужење на никел и кобалт повисока од 85 %, додека лужењето на бакар и другите тешки

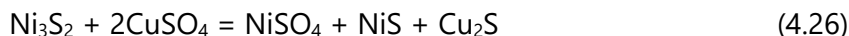
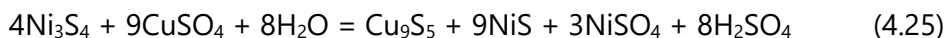
метали е забавено (инхибирано). Во тек на процесот доаѓа до следните реакции:



Никел сулфидот се лужи според реакциите:

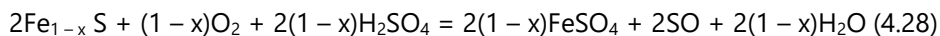


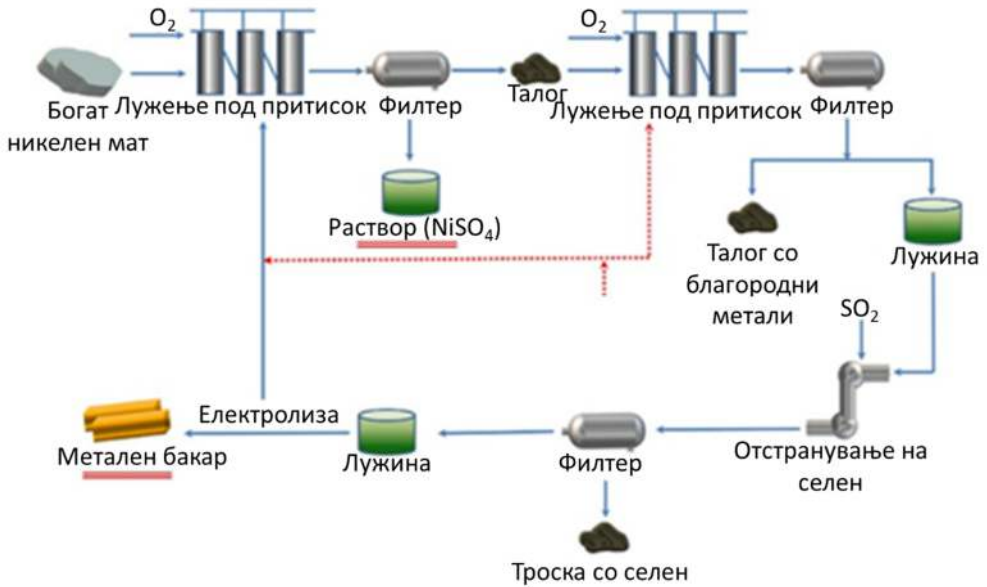
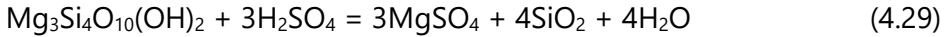
При недоволно количество присутен кислород, бакарот може да навлезе во троската, па се случуваат следните реакции:



Постапката со кисело лужење под притисок за првпат во индустриски услови била применета во Оутокумпу рафинеријата (фин. *Outokumpu Harjavalta Refinery*) во Финска. Се преработувал никленов мат (каменец) со висока содржина на никел, со лужење под притисок во 3 етапи и лужење под притисок во една етапа. Во процесот се постигнува високо искористување никел и кобалт (98 % Ni и 97 % Co). Процесот бил подобрен од Фуканг топилницата (анг. *Fukang smelting plant*) во Кина. Комбинирањето на едностепеното атмосферско лужење со едностепеното лужење под притисок го олеснува одвојувањето на никелот и кобалтот за време на процесот на лужење на никленов мат со висока содржина на никел. Компанијата Шерит Гордон рудниците (англ. *Sheritt Gordon mines*) во Канада развиле двостепен процес на лужење под притисок на бакарен и никленов мат. Процесот е прикажан на слика 4-7.

Лужењето во два степена (две етапи) обезбедува искористување на Ni, Co, Cu и S поголемо од 99,9 %. Механизмот е даден со реакциите:





Слика 4-7 Шема на кисело лужење под притисок

Дел од сулфурот може да се претвори во сулфурна киселина потребна за лужење на минералите, што е корисно за процесот и ефикасно подобрување на чистотата на продуктите. Меѓутоа, слој од сулфур може да ги прекрие корисните метали, што доведува до намалување на брзината на лужење. Недостаток на овој процес е слабата адаптивност кон суровината и можноста за нејзина примена само при користење на висококвалитетни руди. Исто така, за недостиг се смета скапата опрема и слабиот капацитет на континуирано производство. Со помош на полуемпириски математички модел за киселинско лужење на никел–бакар мат (каменец), откриено е дека бавен степен на лужењето (контролирачки фактор на процесот) е галванската инхибиција на повеќе оксидираните бакарни и никлени сулфиди од страна на помалку оксидираните елементи, посебно никлени легури и никлен субсулфид (Ni_3S_2).

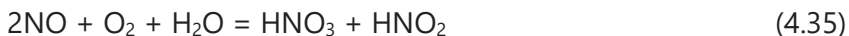
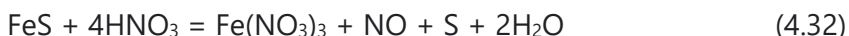
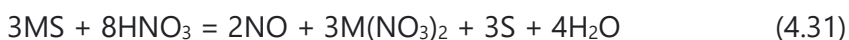
Современата постапка на киселинско лужење се состои од четири етапи:

- кисело лужење под притисок,
- екстрахирање на бакарот од растворот по пат на сепарација,
- таложеење на железото по пат на хидролиза на високи температури и
- селективно таложеење на никел и кобалт со натриум сулфид.

Притоа, степенот на искористување на бакар изнесува >95 %, а на никел и кобалт >99 %. Отстранувањето на нечистотиите (како железо, магнезиум и калциум), исто така, е околу 99 %.

4.4.2 Атмосферско лужење

Овој тип на лужење нуди низа предности, како работа при ниска температура и примена на отворени резервоари, наместо скапи автоклави. Тоа е релативно едноставен процес со мала потрошувачка на енергија и едноставни операции. Како суровина главно се користи концентрат на никел сулфид, кој во себе содржи Ni_3S_2 , Cu_2S и Ni-Co легура. Во присуство на сулфурна киселина и кислород, растворливоста на металниот никел Cu_2S и Ni_3S_2 е различна. Имено, металниот никел е целосно растворен, Ni_3S_2 е делумно растворен, а Cu_2S е нерастворен. За време на атмосферското лужење се одвиваат следните реакции:



*М е кој било метал.

Главни недостатоци на овој тип лужење се малата брзина на лужење, тешкото отстранување на компонентите од лужината, висока концентрација на никел во талогот од лужењето (загуба на никел) и големо количество создадени отпадни води.

4.4.3 Водено лужење

Овој тип лужење претставува комбинација од хидро и пирометалуршка постапка. Така, можна е комбинација на хлоридно пржење, проследено со водено лужење или сулфатизационо пржење со водено лужење.

Хлоридно пржење – водено лужење.

Оваа комбинација на третман на никлеени сулфидни руди наоѓа сè поголема примена, пред сè, поради економската исплатливост и низа еколошки предности (не доаѓа до ослободување на сулфур). Во процесот на пржење се користат релативно евтини хлоридни реагенси, како Cl , HCl , CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 и AlCl_3 . Концентратот се меша со хлоридни реагенси и се пржи на $300 - 450\text{ }^\circ\text{C}$. По ова, никелот и кобалтот присутни во прженецот се во облик на растворливи хлориди, кои лесно се раствораат во растворот за време на воденото лужење. Оваа комбинација од пржење и лужење има низа предности при третман на сиромашни сулфидни руди, пред сè, поради високата реактивност и ефикасност на лужењето.

При пржење на никлени сулфидни руди со NaCl при $450\text{ }^\circ\text{C}$ за време од два часа и последователно лужење со разредена HCl , искористувањето на никел изнесува 90% , а на кобалт 95% . При подолги времиња на лужење се зголемува искористувањето на овие елементи, па така при лужење од 4 часа искористувањето на никел и кобалт е околу 99% . Главен недостиг на оваа постапка е тоа што хлоридните реагенси дејствуваат агресивно врз опремата и предизвикуваат нејзина корозија, што ги намалува економските придобивки од овој процес.

Сулфатизационо пржење – водено лужење. Сулфатизационото пржење е процес на селективна оксидација на металите присутни во рудата. Како оксидационо средство се користи воздух или воздух збогатен со кислород, при што се одвива повеќефазна реакција помеѓу цврстата и гасната фаза. По пржењето, корисните метали, како никел, кобалт и бакар, се претвораат во сулфиди, додека железото во железо оксид (FeO), а одвојувањето на никелот и железото се врши по пат на водено лужење. Главните реакции кои се одвиваат во текот на пржењето се:





*М е метал (Ni, Co, Cu).

Парцијалниот притисокот на заситените пари на $Fe_2(SO_4)_3$ при температурите на пржење од 500 до 700 °C е многу повисок од тој на сулфатите на другите корисни метали (Ni, Co и Cu). Затоа, железото во прженецот е главно во облик на Fe_2O_3 . Теоретски, со воденото лужење може да се постигне ефикасно одвојување меѓу Fe, Ni, Co и Cu. Меѓутоа, реакцијата (4.37) е релативно бавна во овој систем, а површината на минералните честички може лесно да се превлече со продукти за време на сулфатизационото пржење (4.38). Ова доведува до мала брзина на екстракција на Ni, Co и Cu. За да се оптимизира процесот на сулфатизационо пржење и да се зголеми искористувањето на никел, како реагенс во пржењето може да се додаде Na_2SO_4 . Имено, додадениот Na_2SO_4 ја уништува стабилната структура на никел феритот ($NiFe_2O_4$) и го претвора во никел сулфат ($NiSO_4$). При истовремена екстракција на никел и кобалт од смеса на оксидно-сулфидна никлена руда и пржење при ниски температури, додавањето Na_2SO_4 го олеснува добивањето никел преку формирање натриум пиросулфат ($Na_2S_2O_7$), со што се постигнува искористување на никел >97 %. Освен Na_2SO_4 како реагенс, може да се додаде и амониум сулфат ($(NH_4)_2SO_4$), а пржењето се одвива во две етапи. Во првата се додава $(NH_4)_2SO_4$, а пржењето се одвива на 500 °C за време од два часа. Во втората етапа се додава Na_2SO_4 , а пржењето се одвива на 680 °C, повторно за време од два часа. Прженецот се лужи два часа во вода на температура од 95 °C. Процесот резултира во високо искористување на корисните метали (92,1 % Ni, 97,6 % Cu и 99,3 % Co).

Предности на процесот на сулфатизационо пржење на никлени сулфидни руди проследено со водно лужење се високата ефикасност и краткото времетраење, додека, пак, главни недостатоци се високата потрошувачка на енергија и големото количество излезни гасови.

4.4.4 Други видови лужење

При хидрометалуршкото добивање никел разликуваме уште два начина за екстракција:

1. рафинирање со електролиза (со користење растворлива анода, анода од суров никел и анода од никел сулфид);
2. селективно лужење – електрорафинација – електродепозиција.

Вториот начин на добивање има поширока примена во хидрометалургијата на никел. На слика 4-8 е прикажана шема за процесот на хлоридно лужење – електролитско прочистување – електродепозиција.



Слика 4-8 Шема на процесот на хлоридно лужење

Кај овој процес, поради големата активност на хлорот, големата растворливост на создадените хлориди и можноста за формирање комплексни соединенија со нечистотиите, Ni, Co и Cu присутни во богатиот никелен мат може да се растворат во електролитот при нормална температура и притисок. Со оптимизација на брзината на шаржирање на концентратот и хлорот, може да се контролира редокс потенцијалот на процесот на лужење за да се постигне континуираност на процесот. Како средства за лужење можат да се користат амонијак, киселина и вода.

4.5 Примена

Никелот е метал со широка индустриска примена која се базира на неговите добри механички и физички својства, пред сè, добрата отпор-

ност на корозија. Бидејќи не е отровен, наоѓа широка примена во изработка на опрема за потребите на прехранбената индустрија. Поради добрата пластичност, лесно се вала, а во комбинација со неговата голема јакост наоѓа широка примена во градежништвото.

Никелот е особено важен легирен елемент, а неговите легури се користат во хемиското производство, изградба на нуклеарни реактори и вселенски летала и др. Тој гради над 3000 комерцијални легури кои имаат широка примена, пред сè, поради нивните добри механички особини и отпорност на корозија и топлина. Негови најпознати легури се:

1. Инконел (80 % Ni, 13 % Cr и 7 % Fe). Има висока отпорност на корозија и високи температури. Се користи во индустријата за рафинирање нафта, млечната индустрија, индустријата за масла за јадење итн.

2. Монел (67 % Ni, 30 % Cu со примеси на Mn и Fe). Има висока отпорност на корозија и јакост. Се користи во хемиската и нафтената индустрија, за изработка на апарати за домаќинство итн.

3. Купроникел (30 % Ni и 70 % Cu). Има висока отпорност кон корозија и се користи за изработка на грејни тела, ножеви за турбини и др.

4. Германско сребро (10 – 30 % Ni, 5 – 30 % Zn, 1 – 10 % Pb и остатокот од Cu). Наоѓа примена во изработката на накит, уреди во домаќинството, изработка на музички инструменти и инструменти во стоматологијата.

Во чиста форма, никелот е добар катализатор за многу реакции. Како елемент се наоѓа и во многу не'рѓосувачки челици поради неверојатно високата отпорност на оксидација и во силни бази.

Поглавје 5

Металургија на кобалт

Содржина:

- 5.1 Вовед
- 5.2 Својства
- 5.3 Постапки за екстракција на кобалт
- 5.4 Добивање од бакарни руди
- 5.5 Добивање од никлени латеритни руди
- 5.6 Добивање од никлени сулфидни руди
- 5.7 Добивање од секундарни суровини
- 5.8 Примена

5.1 Вовед

Кобалтот е елемент од групата VIIIb од Периодниот систем на елементи, и припаѓа на групата преодни метали во тријадата на железото (Fe, Co и Ni). Атомскиот број му е 27, а атомската маса $58,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Содржината на кобалт во Земјината кора е $4\cdot 10^{-3}\%$. Кобалтот е феромагнетен исто како и железото и формира легури со железо, калај, бакар, злато и антимон. Природниот кобалт содржи два стабилни изотопи: ^{59}Co (99,83 %) и ^{57}Co (0,17 %). Од вештачки добиените радиоактивни изотопи најважен е ^{60}Co .

Метален кобалт првпат бил добиен во 1735 година од шведскиот хемичар Георг Брант (*Georg Brandt*).

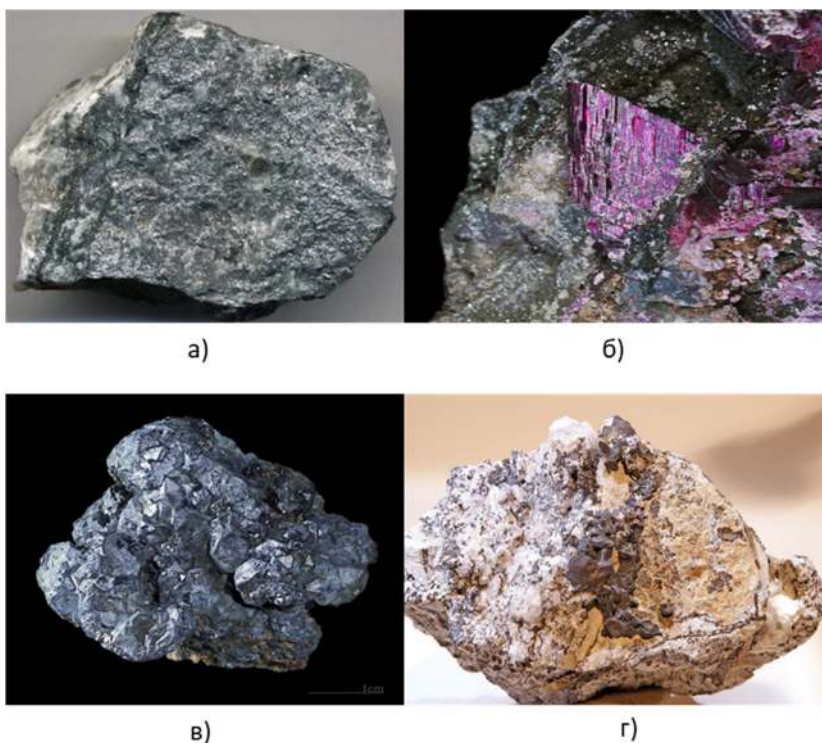
Кобалтот се наоѓа во различни минерали со различни минералоски карактеристики. Некои од вообичаените минерали кои содржат кобалт се (слика 5-1):

Металургија на обоени метали

- Кобалтит (CoAsS),
- Еритрит ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),
- Смалтит (CoAs_2) и
- Каролит ($\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$).

Кобалтитот е сулфиден минерал (сл. 5-1а) кој обично се јавува во хидротермални жили, поврзани со други сулфидни минерали. Има метален сјај и обично е непроѕирен, со сребреносива до бела боја. Кобалтитот е важен извор на кобалт и често се наоѓа во наоѓалишта богати со кобалт, заедно со други минерали, како халкопирит, пирит и арсенопирит.

Еритритот (сл. 5-1б) е секундарен хидриран кобалт арсенат, кој се формира како продукт на атмосферските влијанија врз руди богати со кобалт. Обично се наоѓа во оксидните наоѓалишта на кобалт, особено во сушни или полусушни региони. Еритритот е познат по својата карактеристична розова до виолетовоцрвена боја и често се наоѓа во ботриоидни или дроздални форми.



Слика 5-1 Кобалтови минерали: а) кобалтит, б) еритрит, в) смалтит и г) каролит

Смалтитот (сл. 5-1в) е минерал од кобалт арсенид, кој се јавува во хидротермални жили и често се поврзува со други сулфидни минерали. Има метален сјај и е типично непросирен со сребреносива боја. Смалтитот е важен извор на кобалт и најчесто се наоѓа во наоѓалишта богати со кобалт заедно со други минерали, како халкопирит, пирит и пиротит.

Каролитот (сл. 5-1г) е редок сулфиден минерал кој се јавува во хидротермалните жили и е познат по својот специфичен метален сјај и индигосина до челичносива боја. Тој е значаен извор на кобалт и често се наоѓа во наоѓалишта богати со кобалт поврзани со други сулфидни минерали, како халкопирит, пирит и пентландит.

Кобалтот може да се појави и во други минералозшки форми, како што се скутерудит (CoAs_3), хетерогенит ($\text{CoO}(\text{OH})$) и кобалтен пирит ($(\text{Fe,Co,Ni})\text{S}_2$), во зависност од специфичната геолошка поставеност и процесот на минерализација.

Кобалтовите минерали најчесто се јавуваат како придружна компонента, во значително помали количества од основниот метал, во рудите на бакарот и на никелот.

Разбирањето на минералогиската на минералите што содржат кобалт е важно во истражувањето, карактеризацијата и екстракцијата на кобалтните ресурси. Тоа им помага на геолозите да ги идентификуваат и да ги мапираат наоѓалиштата на кобалт, да го проценат нивниот потенцијал за негово производство и да развијат соодветни техники за екстракција и преработка.

5.2 Својства

Кобалтот е сјаен, сребреносин метал, со специфична маса од $8,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Тој е феромагнетен, што значи дека може да се магнетизира и покажува силни магнетни својства. Кириевата точка над која се губат магнетните својства на кобалтот изнесува $1121 \text{ }^\circ\text{C}$. Во цврста метална состојба кобалтот може да има две алотропски модификации – α -кобалт со хексагонална густо пакувана кристална решетка (ХГП) и β -кобалт со површински центрирана кубна решетка (ПЦК). Преминот од α во β -фаза се одвива на $427 \text{ }^\circ\text{C}$, а преминот од β -фаза во растопен (течен) кобалт на 1495 ° (точка на топење):

Металургија на обоени метали



Кобалтот е тврд метал со тврдина по Мосовата скала од 5,5, што го прави издржлив и отпорен на абење и триење. Има висока точка на топење (1495 °C) и на вриење (2927 °C), поради што има добра термичка стабилност. Ова значи дека ги задржува своите својства на високи температури без значителна деградација. Покажува способност за самопасивација со тенок оксиден филм врз неговата површина, што го карактеризира како корозивно отпорен метал.

Вообичаените оксидациски состојби на кобалтот се +2 и +3, иако се познати и соединенија со оксидациски состојби кои се движат од -3 до +5. Вообичаена оксидациска состојба на поедноставните кобалтови соединенија е +2. Познати се неколку оксиди на кобалт. Зелениот кобалт оксид (CoO), во кој кобалтот е двовалентен, има структура на камена сол. Лесно се оксидира со вода и кислород до кафеав кобалт хидроксид (Co(OH)₃), во кој кобалтот е тровалентен. На температури од 600 до 700 °C, CoO оксидира до син кобалт оксид (Co₃O₄), кој има спинел структура. Тој претставува мешан оксид на двовалентен и на тровалентен кобалт (CoO·Co₂O₃). Највисок оксид е црниот кобалт оксид (Co₂O₃), во кој кобалтот е тровалентен. Оксидите на кобалтот се изразито антиферромагнетни на ниски температури. Ниловата температура над која се губат антиферромагнетните својства за CoO изнесува 18 °C, а за Co₃O₄, 233 °C.

5.3 Постапки за добивање кобалт

Минералите на кобалтот не се многу концентрирани да формираат кобалтоносна руда, туку тие се содржани најмногу во рудите на бакарот или на никелот и тоа во значително помали количества од основниот метал. Поради тоа кобалтот има статус на нуспроизвод во процесите на добивање бакар или никел. Екстракцијата на кобалтот најчесто е од второстепена важност во споредба со екстракција на основниот метал (бакар или никел). Така, извлекувањето на кобалтот започнува по концентрација и екстракција на основниот метал. Може да издвоиме три најзначајни постапки за екстракција на кобалтот, во зависност од видот на примарната суровина (руда):

- Добивање од бакарни руди,
- Добивање од никлени латеритни руди и
- Добивање од никлени сулфидни руди.

Во рамките на технолошките шеми на горенаведените постапки, вклучени се речиси сите металуршки процеси:

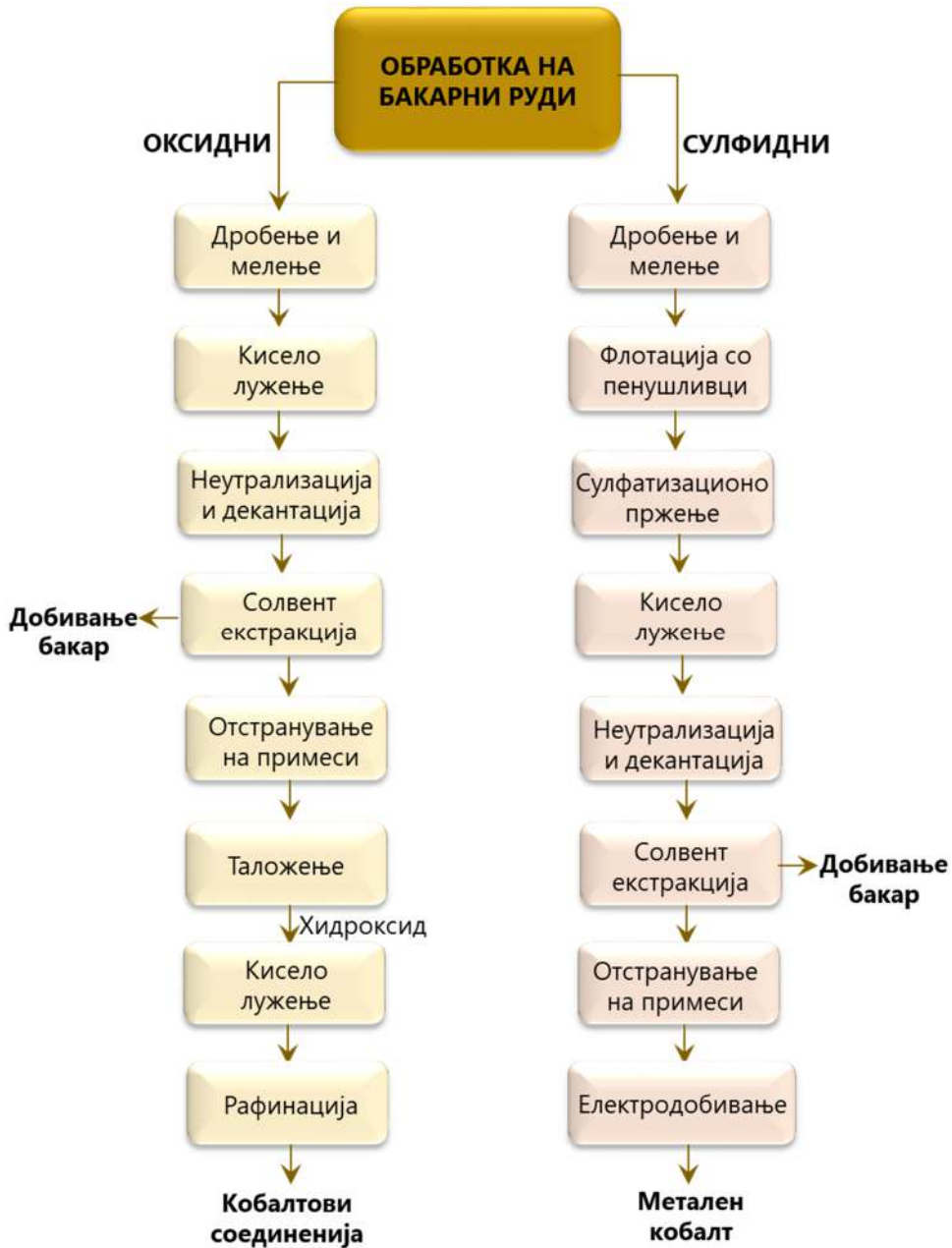
- Ситнење на рудните зрна (дробење и мелење),
- Обогадување (флотација),
- Хидрометалуршки процеси (лужење, декантирање, филтрирање, електродобивање, електрорафинација) и
- Пирометалуршки процеси (пржење, редукција со водород и сл.).

Примената на наведените металуршки процеси зависи, пред сè, од природата (минералогиската) на обработуваната руда.

5.4 Добивање од бакарни руди

По механичката обработка (дробење и мелење) бакарните руди се обработуваат според технолошка шема, која зависи од видот на рудата (оксидна или сулфидна). Оксидните руди вообичаено се обработуваат според шемата за хидрометалуршка обработка во која се вклучени солвент екстракција, лужење и електродобивање. Сулфидните руди, пак, традиционално се обработуваат со пенлива флотација, додека мешаните руди (оксидно-сулфидни) се обработуваат со користење комбинација на лужење и флотација, како што е прикажано на слика 5-2. При солвент екстракцијата на оксидните руди, одреден број примеси, како што се железо, цинк, манган, итн., се отстрануваат пред да се исталожи кобалтот. Постојат различни опции за создавање интермедиерни и финални продукти на кобалтот (метален кобалт или кобалтови соединенија). По отстранувањето на примесите, кобалтот обично се таложи како интермедиерно соединение (меѓупродукт) – кобалт хидроксид. Електродобивањето може да се примени веднаш по отстранувањето на примесите, за да се обезбеди повисок степен на раздвојување на кобалтот од другите метали. На овој начин се добива производ со поголема вредност и помали загуби на кобалтот, меѓутоа со голем број оперативни ограничувања.

Односот на оксиди наспроти сулфиди во рудите е едно од најважните својства на рудата, бидејќи тој дефинира која постапка за обработка на рудата може да се користи.



Слика 5-2 Технолошки шеми на екстракција на кобалт од оксидни (лева страна) и сулфидни (десна страна) руди

Оксидните руди вообичаено се обработуваат најпрво со дробење, а потоа се лужат со сулфурна киселина. Понекогаш се додава редуценс за да

се подобри лужењето на хетерогенитот. Процесот на лужење е дизајниран да го максимизира извлекувањето на бакарот, а не на кобалтот. Како резултат на тоа, извлекувањето на кобалтот е често помало од 75 %. Како алтернатива на киселото лужење, понекогаш се користи флотација на оксидните руди, при што пред флотацијата се врши сулфидизација. Но, генерално, извлекувањето на кобалтот е помало. Извлекувањето на бакарот при флотациското извлекување е околу 60 %, а на кобалтот околу 45 %. Сулфидните руди кои содржат каролит како главен минерал првично се обработуваат со флотација, користејќи ксантати како колектирачко средство. Кога примарна цел е извлекувањето кобалт, сулфидните концентрати се обработуваат по пат на сулфатизационо пржење и последователно лужење, со што се намалува загубата на кобалтот, во споредба со традиционалните процеси на топење и конвертирање бакар. Наредните чекори на обработка се како и за оксидната руда. Обработката на мешаните оксидно-сулфидни руди е најсложена од аспект на извлекување на кобалтот. Тие обично се третираат со процес на флотација во две фази. Прво се додава средство за сулфидирање, како што е NaSH (натриум хидросулфид), за да се формираат сулфидни површини врз оксидните минерали, а потоа флокуирачко средство, по кое испливуваат оксидните минерали. Типично извлекување кобалт преку флотација на мешани руди е околу 50 – 70 % од сулфидните и 30 – 40 % од оксидните минерали.

Минералошкиот состав на кобалтот во рудите, исто така, влијае врз неговото извлекување. Кај сулфидните руди во кои кобалтот се наоѓа како каролит извлекувањето на кобалтот по пат на флотација е пропорционално со извлекувањето бакар. Но, кога значителен дел од кобалтот е присутен во други минералоски форми, како што се пирит или кобалтен доломит, тогаш корелацијата помеѓу извлекувањето бакар и на кобалт е помалку јасна. Во овој случај, во просек се извлекува помалку кобалт. Присуството на кобалт во оксидните минерали, како хетерогенит или колвезит во мешаните оксидно-сулфидни руди влијае негативно врз процесот на флотација, бидејќи потешко испливуваат на површината. Сепак, ова е помал проблем за чисто оксидните руди, бидејќи тие по мелење директно одат на лужење, без претходна флотација.

Манганот се смета за една од најштетните примеси во хидрометалургијата на кобалт. Ова е особено изразено кај бакарните руди, бидејќи манганот е присутен во хетерогенитот и литиофоритот, а и како манганови

минерали, како што се псиломеланот ($(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) и манганит ($\text{MnO}(\text{OH})$). И асболанот и хетерогенитот бараат редуцирачко средство (редуценс) за нивно растворање. Специфичната потрошувачка на редуценсот е значително повисока за асболан отколку за хетерогенитот, поради редуцијата на Mn^{3+} или на Mn^{4+} . Растворениот манган треба да се отстрани од растворот, но промената на односот железо/манган сè уште може да предизвика проблеми во фаза на отстранување на примесите.

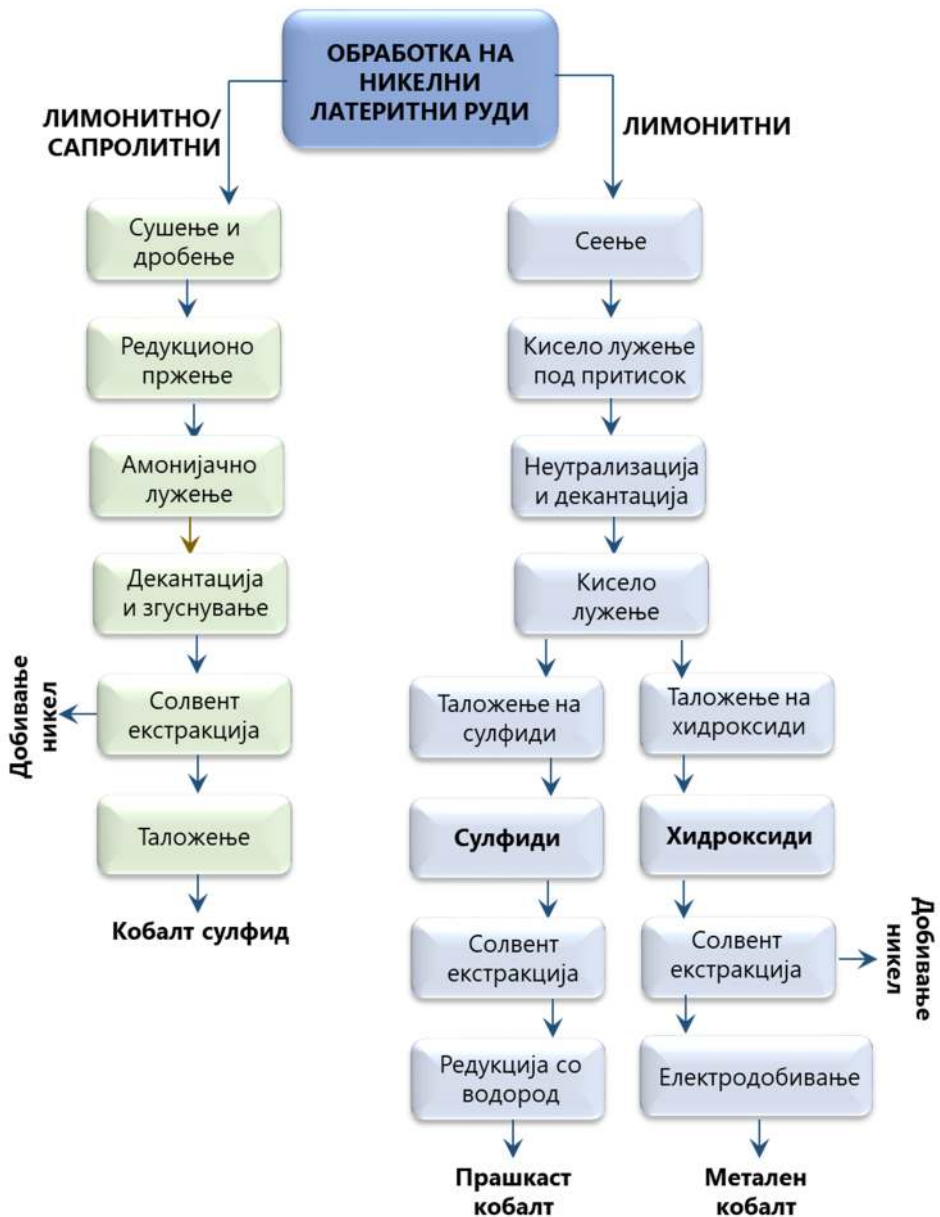
5.5 Добивање од никлени латеритни руди

Никлените латеритни руди се обработуваат и пирометалуршки и хидрометалуршки. Најчесто се обработуваат пирометалуршки, при што се добива фероникел. Меѓутоа, ваквите постапки не се од интерес за разгледување, бидејќи кобалтот оди во троската и практично не доаѓа до негово искористување. Хидрометалуршката обработка на никлените латеритни руди вклучува кисело лужење под висок притисок (HPAL, англ. *high-pressure acid leaching*). Зависно од тоа дали се обработуваат лимонитно/сапролитни или лимонитни руди, постојат две хидрометалуршки технолошки шеми за извлекување кобалт, прикажани на слика 5-3.

Многу позастапена е постапката за третман на лимонитни руди, која уште се нарекува **Карон** (*Caron*) постапка. Рудата прво се лужи под висок притисок и температура во автоклав, а потоа се подложува на неутрализација и раздвојување на течната и цврстата фаза со помош на декантација со спротивно насочна струја. Добиениот раствор богат со кобалт потоа оди на прочистување од примесите (најчесто железо, магнезиум, алуминиум и бакар) во неколку фази. Понатаму, растворот се третира со гасен водороден сулфид (H_2S) за да се таложи мешан никел-кобалт сулфид. Исто така, кобалтот може да се извлече и со третирање со силна база (NaOH), при што се таложи никел-кобалт хидроксид. Во поголемите Карон постројки кобалтот може да се рафинира на два начина: 1) со помош на редуција со водород, при што се добива кобалт во прав или брикети и 2) со електродобивање, при што се добиваат кобалтни катоди (метален кобалт).

Традиционалниот процес за третирање лимонитно-сапролитни руди (слика 5-3 лево) користи редуцирно пржење и последователно лужење со амонијак. По раздвојување на течната и цврстата фаза со декантација и последователна солвент екстракција, кобалтот се таложи како кобалт

сулфид, додека никелот се извлекува како никел карбонат со помош на упарување.



Слика 5-3 Технолошки шеми на екстракција на кобалт од никелни латеритни руди (лева страна – обработка на лимонитно-сапролитни руди, десна страна – обработка на лимонитни руди со Карон постапка)

Други понови хидрометалуршки постапки кои се уште во фаза на развој (пилот-постројка или тестирање), вклучуваат: 1) кисело лужење под висок притисок, 2) атмосферско лужење, 3) лужење на купишта (за сапролитни руди) и 4) хлоридно лужење (за мешани лимонитно-сапролитни руди).

Степенот на извлекување кобалт во различните фази на обработка според технолошката шема за лимонитно-сапролитни руди (слика 5-3 лево) варира од 95 % во фазата на лужење (лужење, противнасочна декантација и прочистување од примесите), 99 % во фазата на таложење на сулфид и 99 % во фазата на рафинирање (електродобивање или редукција со водород), што резултира со вкупно искористување на кобалтот од околу 93 %. Извлекувањето на кобалт со Карон постапката (слика 5-3 десно) е генерално помало во споредба со претходниот процес (< 80 %), при што искористувањето никел и кобалт е приближно исто.

Типот на руда, поточно односот лимонит/сапролит и релативниот удел на секоја компонента во рудата влијае врз изборот на технолошката шема за нејзина обработка. На пример, кај Карон постапката искористувањето никел и кобалт се намалува со зголемување на содржината на сапролит во рудната шаржа. Ова се должи на тоа што и двата метала имаат тенденција да останат заробени во силикатната матрица и многу е тешко да се извлечат при вообичаените процесни температури. Карон процесот може да толерира повисоки количества магнезиум во сапролитната руда. Лимонитните руди имаат помала содржина на магнезиум од сапролитните (обично < 4 % MgO), и при висока содржина на магнезиум се зголемува потрошувачката на киселина.

Минералошкиот состав на кобалтот во рудите, исто така, влијае врз изборот на постапката за обработка. Во сапролитните руди кобалтот не се јавува во дискретни минерални фази, туку се распоредува во магнезиумовите силикати. Во побогатите лимонитни кобалтоносни руди (> 0,2 % Co) најголемиот дел од кобалтот (70 – 90 %) е сместен во асболанот и литиофоритот, додека во посиромашните (< 0,02 % Co) кобалтот е сместен во манганови оксиди, гетит, лимонит и нетронитни глини, во количество кое зависи од доминантната минерална фаза во рудата. Минералошкиот состав на кобалтот е најпогоден во никлените латеритни руди, споредено со другите руди, како бакарните или никлените сулфидни руди. Повеќето никлени латеритни руди не се подложуваат на концентрирање пред металуршките третмани, бидејќи малата големина на

рудните зрна и сличната густина на минералите на кобалт и никел со доминантната минерална фаза не дозволуваат нивно раздвојување.

Доминантната минерална фаза на рудите влијае врз потрошувачката на киселина при лужењето, особено содржината на магнезиум и алуминиум во рудата (магнезиумови и алуминиумови силикати). Овие базни минерали трошат киселина и за нивно неутрализирање, и оттука влијаат врз технологијата на обработка и економичоста на процесот.

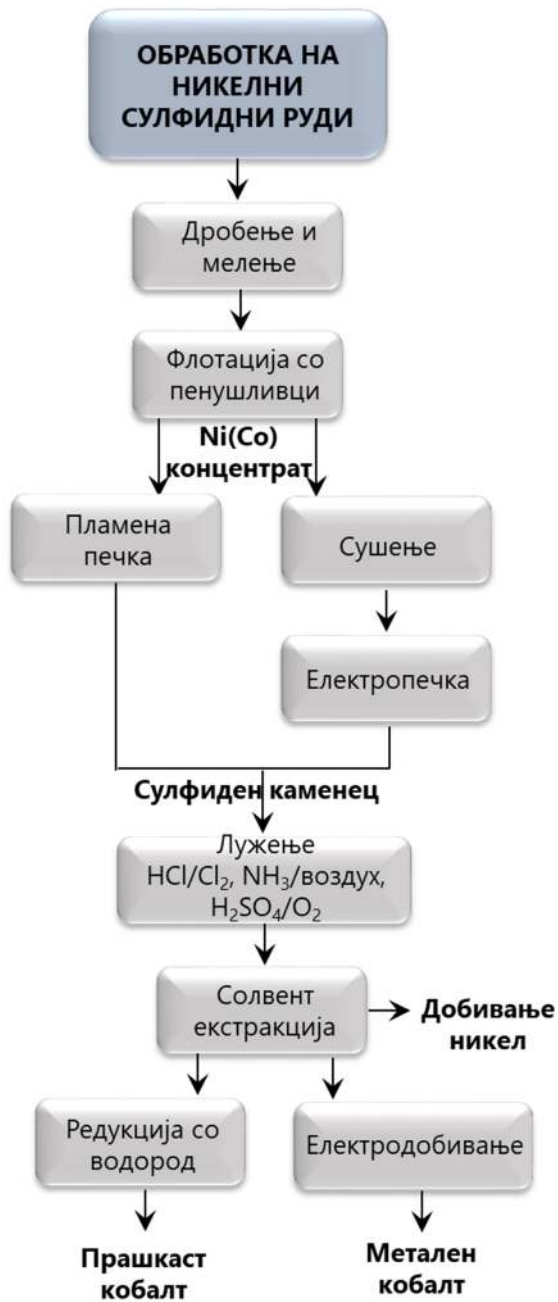
5.6 Добивање од никлени сулфидни руди

Технолошката шема на обработка на никлените сулфидни руди е прикажана на слика 5-4.

Обработката на никлените сулфидни руди започнува со механичка обработка – дробење и мелење, по што измелената руда се носи на флотација. За време на флотацијата, никелот и кобалтот се одвојуваат од бакарот. Во зависност од условите на флотацијата, прво испливуваат никелот и кобалтот, при што се добива Ni(Co) сулфиден концентрат, а потоа испливува бакарот или, пак, прво испливува бакарот, а потоа никелот и кобалтот. Понатаму, концентратот се преведува во Ni(Co) сулфиден каменец со ниска содржина на железо. Ова може да се изведе на два начина: 1) во пламена печка или во 2) електропечка, со претходно сушење на концентратот. Добиениот каменец потоа се третира по хидрометалуршки пат, при што најпрво се лужи. Лужењето може да се изведе во различни растворувачи, како: 1) во хлороводна киселина (HCl) во присуство на гасен хлор, 2) во амонијак во присуство на воздух и 3) во сулфурна киселина во присуство на кислород. По лужењето, растворот оди на солвент екстракција, по која кобалтот може да се добие според две постапки:

- Пирометалуршка – редукција со водород и
- Хидро(електро)металуршка – електродобивање.

При редукција со водород се добива кобалт во прашкаста форма, а при електродобивање се добиваат кобалтни катоди, односно метален кобалт.



Слика 5-4 Технолошки шеми на екстракција на кобалт од никелни сулфидни руди

Степенот на искористување на кобалтот во различните фази на обработка е различен. Во првата фаза на механичка обработка и обогатување со флотација, искористувањето на кобалтот е околу 90 %. За време на

топењето на каменецот, тоа изнесува околу 50 %. Во последната фаза на хидрометалуршката обработка, искористувањето е 95 %. Вкупното искористување на кобалтот од целокупниот процес е 40 %. Ова укажува на тоа дека загубата на кобалт главно се должи на процесот на топење за преведување на концентратот во сулфиден каменец. Просечното искористување на кобалтот во процесот на топење од околу 50 % е многу пониско од просечните искористувања на никел и бакар, кои се 97 % и 95 % соодветно. Ова се објаснува со пониската содржина на кобалт и повисоката содржина на MgO во шаржата. Од друга страна, кобалтот има многу слични физички и хемиски својства со железото и никелот. Тој има тенденција да оксидира повеќе од никелот, но помалку од железото. Затоа, кобалтот ефикасно се извлекува во каменецот при неутрални или редукциони услови на топење, а при оксидациони услови неговите загуби во троската се поголеми. Постојат неколку пристапи за зголемување на искористувањето кобалт, како: 1) топење на повишени температури, 2) додавање различни адитиви на троската, 3) добивање секундарен каменец во електролачни печки со прочистување на троската и 4) топење во електролачна печка со еднонасочна струја. Помалку вообичаен алтернативен пристап на топењето до каменец е хидрометалуршки третман на сиромашни флотациски концентрати со кисело лужење под висок притисок, последователна солвент екстракција и таложење. Ваквиот процес дава искористување на бакарот од 95 %, а на никел и кобалт од 99 %.

5.7 Добивање од секундарни суровини

Значаен извор на кобалт се секундарните суровини, како што се јаловина од рудниците или троски од топилниците. Бидејќи искористувањето на кобалт со флотација беше релативно мало, значи дека значително количество кобалт може да се најде во јаловината. Кај пирометалуршките постројки кобалтот честопати воопшто не се искористува за време на топењето и се губи во троската. Затоа, рудната јаловина и металуршката троска претставуваат потенцијални секундарни суровини за екстракција на кобалт. Во согласност со современите анализи, некои од нив претставуваат многу поголеми минерални ресурси на кобалт, во споредба со примарните ресурси, и со поголема содржина на кобалт и со поголеми количини. Исто така, треба да се истакне дека за секундарните суровини воопшто не е потребна или е потребна минимална металуршка подготовка, за разлика од примарните суровини. Покрај

Металургија на обоени метали

економскиот ефект, со секундарното производство се постигнува и еколошки ефект: се намалува влијанието на рударските операции врз животната средина, а истовремено се зачувуваат природните ресурси.

Како суровина за добивање кобалт се користи и отпаден метален кобалт, кој е содржан во голем број отпадни материјали. Производството од вакви суровини уште се нарекува **рециклирање**. Рециклирањето на кобалт, особено од истрошени литиумски батерии, е една од главните насоки за секундарно производство на кобалт, особено во регионите со мали рудни резерви. Покрај техничките и логистичките аспекти, важен е и економскиот. Имено, процесот на рециклирање на кобалт треба да е конкурентен во однос на обемот, трошоците и влијанието врз животната средина, со примарното производство од руди. Проценето е дека, на глобално ниво, кобалтот се испраќа на депонија на околу 70 % од неговата максимална употребна вредност. Процесот на рециклирање, успешноста и ефектите од рециклирањето зависат од должината на употребната вредност на отпадниот производ во кој е присутен кобалтот, како и цената на кобалтот на берзата.

Процентот на рециклирање на кобалтот варира. Во средината на минатата деценија (2015 г.) се регистрирани 25 % рециклирање на кобалтот, а во Германија 30 %. Во денешно време, за успешна стапка на рециклирање се смета кога количеството кобалт добиен со рециклирање е 10 % од целокупната побарувачка на кобалт.

Од еколошка перспектива, користењето органски киселини може да се гледа како метод за рециклирање многу поприфатлив за животната средина, во споредба со користење пирометалуршки процеси. Кај вторите имаме висока потрошувачка на енергија, ослободување димни гасови и е потребна дополнителна рафинација.

5.5 Примена

Поради своите добри физички својства, кобалтот нашол широка примена во техниката и секојдневниот живот.

Поради своите супериорни магнетни својства, кобалтот е широко користен во производството на магнетни материјали со високи перформанси, подобри од оние на железните феромагнетни материјали. За илустрација, магнетниот челик кој содржи 60 % кобалт има коерцитивна

сила 2,5 пати поголема од онаа на обичниот железен магнетен челик. Во вибрациона средина, железниот магнетен челик губи речиси една третина од својот магнетизам, додека кобалтниот челик губи само 2 – 3,5 % од својот магнетизам.

Кобалтот главно се користи за производство на легури/челици отпорни на топлина, отпорни на корозија, магнетни и други специјални легури и челици. Во прашкастата металургија кобалтот е дел од различни супер-тврди легури (WC-Co, ZrC-Co итн.).

Една од главните примени на кобалтот е кај литиумски батерии. Едно од јадрата на литиум-јонските батерии е литиум кобалт оксид (LiCoO_2). Тој е цврст електролит со висока енергетска густина и еколошки издржан.

Кобалт во прав, како и Co_3O_4 , се применува како катализатор. Флуоридот CoF_3 се користи како силен флуорирачки агенс. Кобалт и калиум силикат се користат како пигменти за бои во керамичката и стаклената индустрија („тенарно сино“). Радиоактивниот кобалт ^{60}Co се користи како извор на зрачење (кобалтна електронска пушка).

Поглавје 6

Металургија на калај

Содржина:

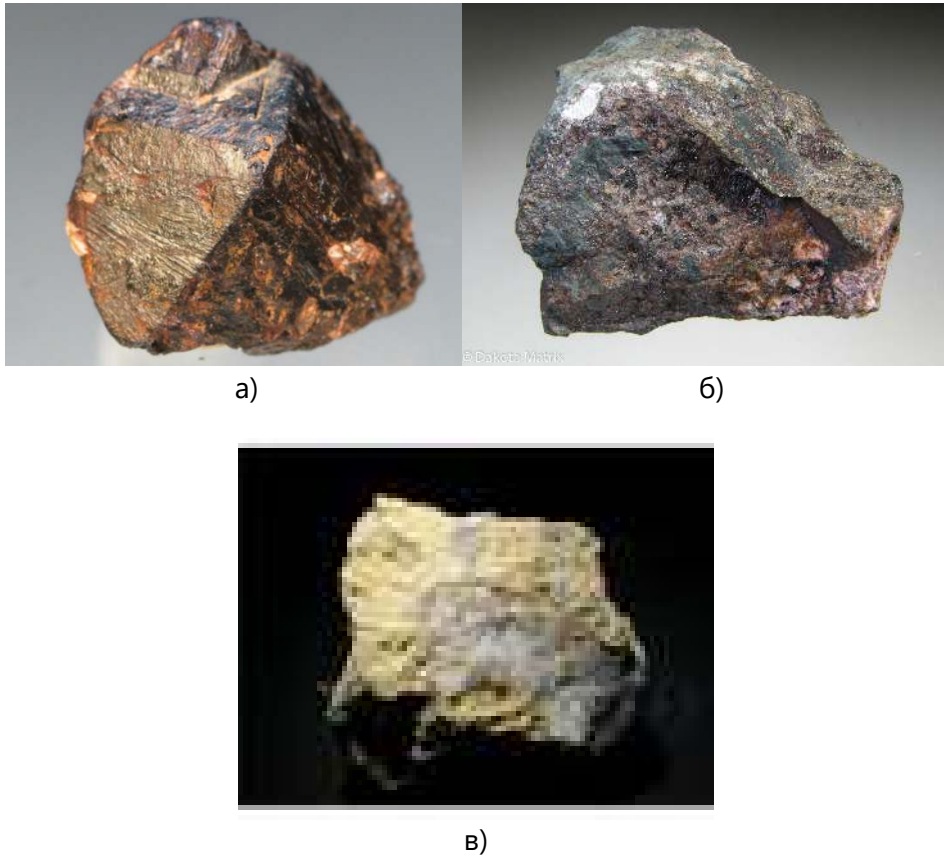
- 6.1 Вовед
- 6.2 Својства
- 6.3 Пирометалуршко добивање
- 6.4 Примена

6.1 Вовед

Во чиста форма калајот за првпат бил добиен во Кина и Јапонија околу 1800 г. пр.н.е. Историски, станува збор за многу важен елемент кој влегува во состав на бронзата, а со тоа одбележал еден цел период од човечката историја – бронзената доба. Околу 600 г. пр.н.е. започнал да се добива и во Египет, за што сведочат бројни артефакти изработени од чист калај кои биле пронајдени во многу гробници. Првите докази за постапките за негово добивање датираат од 100 г. пр.н.е., во областа Корнвол во Англија која долго време претставувала главен производител на калај (сè до Втората светска војна).

За разлика од другите обоени метали, тој е многу малку застапен во Земјината кора (само 0,0002 – 0,0003 %). Во чиста форма речиси да не се наоѓа, а негови најзначајни минерали се каситерит (SnO_2) и станит ($\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$).

Каситерит (SnO_2) е индустриски и економски најважен минерал на калајот. Тој формира тетрагонални кристали и може да содржи до 79 % Sn. Во зависност од примесите (Ti, Fe, Nb, Ta и Mn) неговата боја варира од кафеава до кафеавоцрна. Тој е оксиден минерал со највисока тврдина и густина во однос на другите минерали на калај и е многу отпорен на атмосферски услови.



Слика 6-1 Најпознати минерали на калај а) каситерит, б) станит и в) хидрокаситерит

Станит ($\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$) има иста кристална решетка како и каситеритот, но има многу помала тврдина и густина. Исто така, има и помала содржина на присутен калај (максимално околу 27,6 %). Има сива боја со, во некои случаи, нијанса на зелено. Има помала хемиска отпорност. Од економски аспект, има многу помало значење од каситеритот.

Хидрокаситерит (H_2SnO_3) е соединение кое најчесто ги придружува каситеритните минерали и уште е познато како станатна киселина.

Останатите минерали на калајот (прикажани во табела 6-1) многу ретко се наоѓаат во природата и немаат поголемо индустриско значење во металургијата на калај. Денес најголемите наоѓалишта на минерали на калај се наоѓаат во Малезија, Индонезија, Кина, Бразил и Боливија, а негови најголеми потрошувачи се САД, Јапонија, Кина и Русија.

Табела 6-1 *Минерали на калај*

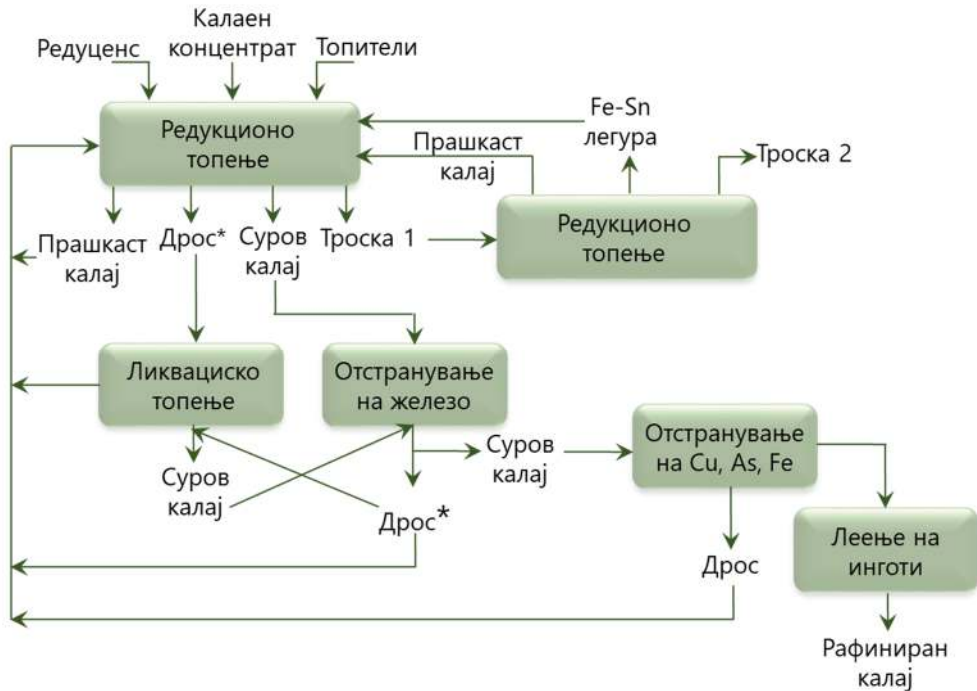
Име на минерал	Хемиска формула	Тврдина (Mohs)	Густина
Каситерит	SnO ₂	6 – 7	6,98 – 7,01
Станит	Cu ₂ (Fe, Zn)SnS ₄	4	4,3 – 4,5
Хидрокаситерит	H ₂ SnO ₃	6 – 6,5	2,52 – 2,61
Теалит	PbSnS ₂	1,5 – 2	6,36
Херценбергит	SnS	2	5,22
Франкеит	Pb ₅ Sn ₃ Sb ₂ S ₁₄	2,5 – 3	5,9
Цилиндрит	Pb ₃ Sn ₄ Sb ₂ S ₁₄	2,5	5,43 – 5,49
Тореаулит	SnTa ₂ O ₇	5,5 – 6	7,6 – 7,9
Хулсит	(Fe, Mg) ₂ (Fe, Sn)O ₂ (BO ₃)	3	4,28 – 4,57
Стоксит	CaSn(Si ₃ O ₉)·2H ₂ O	6	3,185

6.2 Својства

Калајот е мек, сребреникаво бел метал кој лесно се преработува со ковање и валање. Во Периодниот систем се наоѓа на самата граница помеѓу металите и неметалите. Има атомска маса 118,69 g·mol⁻¹ и средна специфична маса од 7,365 g·cm⁻³. Во зависност од температурата се јавува во три алотропски модификации α-Sn (сив калај), β-Sn (бел калај) и ромбичен калај. Се топи на 232 °C, а врие на 2260 °C. Тој има висока отпорност на дејството на водата и воздухот, што го прави употреблив во изработка на превлеки и лакови за заштита на други метали. На собна температура е отпорен на слаби киселини и бази, а со кислородот реагира само на високи температури од над 1300 °C. Во отсуство на кислород, бавно реагира со повеќето киселини, освен со азотната. Тој е добар спроводник на струја и топлина и не е токсичен. Лесно се лее и се кова, а со валање се извлекува во тенки листови наречени станиол.

6.3 Пирометалуршко добивање

Калајот се добива со пирометалуршка преработка на каситеритни руди, според шемата прикажана на слика 6-2.



Слика 6-2 Технолошка шема на пирометалуршко добивање калај

* - цврст остаток од редуционо топење, што содржи одредено количество калај

Пирометалуршкиот процес се заснова на карботермиската реакција:



Во исто време со редуцирање на каситеритот се одвиваат реакции на редуција на оксидите на примесите (Fe, Cu, Sb, Bi, Ag, Si, Ca, Al, Mg, Nb, Ta итн.), од кои од најголема важност е редуцијата на железо оксидот. На температури над 1100 °C доаѓа до истовремена редуција на оксидите на калајот и железото, а дури до 20 % Sn се раствора во редуцираното железо, формирајќи Fe-Sn соединенија.

Елементите кои влијаат врз редуцијата на каситеритот може да се поделат во неколку групи:

- елементи кои се поблагородни од калајот, кои се редуцираат на пониски температури и се раствораат во растопениот калај. Такви елементи се Cu, Pb и Sb;

- елементи кои се помалку благородни од калајот и кои не се редуцираат, но учествуваат во формирањето троска. Такви се Ca, Al и Si кои се наоѓаат во оксидна форма;
 - железо, кое како елемент покажува слично однесување со она на калајот;
 - гасовити соединенија добиени за време на редукцијата;
 - сулфур, кој има важна улога во редукцијата и испарувањето при пиromеталуршкото добивање калај.

Fe, Ca, Al и Si се отстрануваат во течната троска, а нивното отстранување ја одредува минималната работна температура која ќе се користи во процесот. Содржината на железо во произведениот калај зависи од односот Fe:Sn во троската. За да се обезбеди помала загуба на калај во троската (<10 %), мора да се одржува висока температура на редукција. Доколку троската има висока содржина на калај, таа се користи како суровина во следниот, втор степен на производство.

Особено важни за селективната редукција се токму реакциите во троската. Иако SnO се топи на 980 °C, тој е нестабилен на температура под 1100 °C и се разложува на SnO₂ и Sn. Активноста на SnO во SnO-SnO₂ растопите се покорува на Рауловиот закон во температурно подрачје од 1000 до 1250 °C. Рамнотежата во системот метал-троска:



зависи од коефициентот на дистрибуција, K.

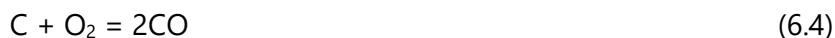
$$K = (\text{Sn/Fe})_{\text{метал}} \cdot (\text{Fe/Sn})_{\text{троска}} \quad (6.3)$$

За да се обезбеди помала содржина на Fe во добиениот калај (<1 %), K треба да биде што поголемо (~300) на температура од 1000 до 1100 °C.

Кинетиката на редукцијата на железните и калајните оксиди влијае врз селективноста на редукционите процеси, содржината на железо во произведениот калај, но и работата на печката. Покрај ова, важни параметри се порозноста и големината на зрната на суровината, парцијалните притисоци на редуктивните гасови, отстранувањето на реакционите гасови, преносот на топлина и др. Затоа од аспект на кинетиката не е најпожелно редукцијата да се изведува во пламена печка, бидејќи се шаржира големо количество бавнодвижечка суровина, а топлина за редук-

ција се обезбедува само одозгора. Овој слаб пренос на топлина доведува до намален капацитет на печката, кој дневно изнесува околу 0,7 t метал на 1 m³ волумен на печката. Бидејќи процесот на формирање троска е бавен, дел од добиениот и релативно чист калај може да остане заробен во троската и излеан со неа.

Во пракса, на температура над 900 °C се одвива реакцијата 6.1, која е брза, но одлучувачка за брзината на редукција е реакцијата на создавање CO како редуценс:



Затоа, покрај цврстата шаржа и јаглород кој се користи како редуценс, потребно е да има доволно количество кислород во печката.

Главен предизвик во пирометалуршкото производство на калај е отстранувањето на железото. Имено, при работните услови не постои начин да се спречи истовремената редукција на SnO и FeO. Во растопениот калај може да се раствори големо количество железо, а при оцврстување може да се формираат интерметални соединенија, чие отстранување е многу тешко. За да се избегнат овие потешкотии, производството на калај се одвива во две фази. Во првата, при поблаги редукциски услови, се добива релативно чист калај и богата троска. Троската потоа се третира во втора фаза, при што добиениот калај се враќа на повторна преработка, а железото присутно во него се оксидира. Процесот се одвива сè до целосно отстранување на железото од шаржата во троска од која е искористен калајот.

6.3.1 Подготовка на концентратот

Една од потешкотиите во производството на калај е фактот дека каситеритот не поседува магнетни својства и затоа не е погоден за флотација. Исто така, каситеритот секогаш во себе содржи и други минерали кои покажуваат слично однесување во текот на добивањето калај. Концентрацијата на калај во рудите варира меѓу 8 и 60 %, па затоа во повеќето случаи е потребна нивна претходна подготовка, која се состои од неколку етапи: збогатување на сиромашни руди, пржење и лужење.

Збогатување на сиромашни концентрати. Сиромашните концентрати на калај се подвргнуваат на пирометалуршко збогатување. За време на

овој процес, калајот се трансформира во сулфидна пара која потоа оксидира под влијание на атмосферскиот кислород формирајќи SnO. Исто така, се врши селективно отстранување на неиспарливите компоненти од суровината, а со прецизна контрола на процесот е возможно да се искористат дури 90 – 95 % од калајот во вид на оксид кој содржи 40 – 60 % Sn. За да се постигнат најдобри резултати, потребно е реакцијата сулфид–кислород да се одвива исклучиво во гасна состојба. Според теоријата, најдобар сулфидизациски реагенс од термодинамички аспект е гасниот сулфур. Сепак, од практични причини најчесто се користат пирити. Ако се користи CaSO₄ мора предвид да се земе и потрошувачката на енергија потребна за негово разложување до CaO, наспрема неговиот удел како корисен елемент за формирање троска. Поради бариот однос S:Sn, сулфурот присутен во пиритите не учествува во создавањето SnS. Така, SnO₂ најпрвин се трансформира во SnO како меѓуфаза, а SnS се создава како резултат на реакцијата меѓу SnO и FeS. Ова го докажува и фактот дека пиритите или FeS добиен од нив покажуваат поголем афинитет кон создавање SnS во споредба со сулфурните пареи, што е спротивно од она што би се очекувало според термодинамичките принципи.

Притоа, доаѓа до реакциите:



Пирометалуршкото збогатување на сиромашните концентрати на калај може да се изврши во повеќе видови печки. На почетокот биле користени ротациони и шахтни печки, меѓутоа тие имале низа недостатоци. Имено, и покрај големата потрошувачка на енергија, шахтната печка обезбедувала мало искористување на калајот од создадениот чад, поради создавањето каменец, кој барал посебен третман. Слично, при

преработката во ротациона печка доаѓа до создавање каменец, кој при поголеми концентрации на железо мора потоа да биде преработен во шахтна печка. Примената на пламено топење довела до мало подобрување на ефикасноста, но, сепак, при овој процес се забележала голема загуба на калај во троската (1 – 2 %).

Третирањето на троската со продувување со воздух се покажал како ефикасен начин за збогатување сиромашни концентрати на калај. При тоа, продувувањето и топењето се одвиваат во една иста печка, намалувајќи ги со тоа и трошоците на производство, а ефикасноста на збогатувањето зависи од односот гориво:воздух и нивната рамномерна распределба низ печката.

Пржење. Пржењето има двојна улога, да ги претвора сулфидите во оксиди и да доведе до испарување на некои оксидни нечистотии како што е арсенот. Овој процес може да биде посебна постапка или почетен чекор во хидрометалуршкото лужење. Пржењето е неопходно кај концентрати со висока содржина нечистотии (As и Pb > 0,1 %, Bi и Sb > 0,03 %). Основни реакции на процесот се следните, а со M е означена која било метална примеса:

1. Дисоцијација:



2. Пржење:



3. Оксидација:



Иако реакциите се егзотермни, сепак, индустриските процеси бараат примена и на дополнително гориво. Ова е неопходно за да се одржи порозноста на материјалот, а со тоа и да се олесни испарувањето на гасните метални и неметални нечистотии. Максималната температура зависи од точката на топење на нискотопливиот сулфиден евтектикум. Сепак, температурата треба да се одржува на највисоко изводливо ниво, за да

се спречи создавањето непосакувани сулфати, како PbSO_4 и CaSO_4 . Атмосферата во печката треба да биде благо редуциона, за да се спречи создавањето сулфати и покомплексни оксиди на неиспарливите примеси, како As_2O_3 . Пржењето вообичаено се одвива во ротациони печки или во флуидизиран слој (флуосолид реактори).

Како предтретман на концентратите на калај може да се врши и хлоридизациско пржење, поради силниот афинитет на главните примеси кон хлорот. Сепак, главен недостиг на овој процес е можноста да дојде и до хлорирање на самиот калај и негово испарување во вид на SnCl_4 и SnCl_2 . Отстранувањето на нечистотиите по пат на хлоридизационо пржење се разликува многу од другите постапки на пржење кои опфаќаат испарување на калајот од неговите концентрати. Така, процесот ги опфаќа следните реакции, каде М претставува Mg, Ca или Na:

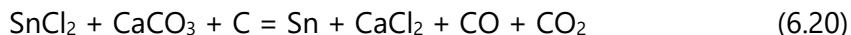
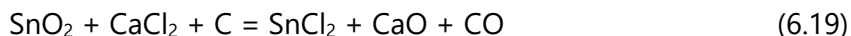


Присутниот железо оксид ја забрзува реакцијата поради непосредно формирање на FeCl_2 :



Во редуциона атмосфера (присуство на C или CO) се создава само 2SnCl_2 .

Во некои процеси како средство за хлорирање може да се користи CaCl_2 , а ослободениот CaO се користи како топител (заедно со CaCO_3) во понатамошното редуционо топење. Така:



Овој тип хлорирање е потешко изводлив во индустријски цели поради влагата која се создава поради хигроскопната природа на SnCl_2 и CaO. Исто така, корозивните својства на реакционите гасови бараат примена на скапа опрема.

Кај концентратите кои содржат висок процент на волфрам може да се примени пржење на висока температура со додавање NaOH или Na₂CO₃. Притоа, се добива Na₂WO₄, кој може потоа да се лужи.

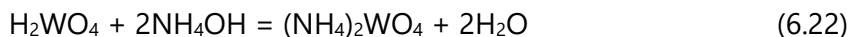
Лужење. Во металургијата на калај лужењето служи првенствено за отстранување на непосакуваните примеси. Калајот во суровините се наоѓа во облик на SnO и може да се раствори во водени раствори само откако SnO₂ е изредуциран до SnO во контролирана CO:CO₂ атмосфера. Сепак, овој третман не наоѓа примена во индустриски рамки.

За индустриски потреби како средство за лужење се користи HCl, која ги раствора примесите како Fe, Pb, Cu, Sb или As, кои во лужината ќе бидат во форма на хлориди. Најдобри резултати се постигнуваат при користење HCl со концентрација >20 % и при температура од 100 до 110 °C, при што лужењето се изведува во сферични автоклави под висок притисок кои се отпорни на киселина. Цврстите нечистотии во лужината се отстрануваат со згуснувачи и вакуум филтри, додека растворените се таложат од растворот со цементација со железо. Оваа постапка на лужење има ограничувања кои се однесуваат на високата цена на користените агрегати, дисконтинуираноста на процесот и трошоците за HCl. Затоа, пред да се пристапи кон лужењето, најпрво се врши хлоридизационо пржење со што се намалува потребата за концентрирани кисели раствори.

Лужењето концентрати богати со волфрам се заснова на претворање на волфрамот во неговата шествалентна форма која е растворлива во вода, по пат на реакција со Na₂CO₃. Потоа тој се таложува од неутралниот раствор со користење CaCl₂ според реакцијата:

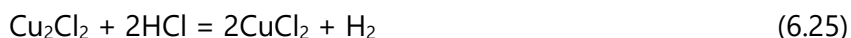
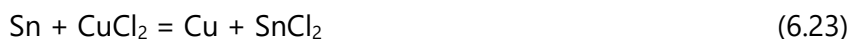


Во реакцијата се добива преципитат кој лесно се филтрира и содржи до 60 % WO₃. Волфрамот може да се искористи и од концентрати на калај со амонијачно лужење, според реакцијата:



Концентратите на калај кои содржат до 2 % Bi можат да се лужат со 5 % HCl на 80 °C. Присутното железо се отстранува со сулфурна киселина, при што концентрацијата на калај се зголемува од 37,2 % на 47,1 %.

Концентратите кои тешко се третираат може да се подвргнат на редукцијоно топење со CuCl_2 и HCl според реакциите:



Калајот потоа се таложи од растворот со додавање цинк, а бакарот се отстранува со додавање железо.

6.3.2 Редукција

Во металургијата на калај не е можно истовремено да се постигне големо искористување метал и висока чистота. Затоа, процесот на редукција се одвива во две фази: добивање релативно чист метал (до 97 % чистота) и богата троска (8 – 35 % Sn) и потоа третман на добиената троска за уште поголемо искористување на калајот. Доколку се преработуваат големи парчиња сиромашна руда, редукцијата се врши во шахтни печки. Бидејќи повеќето концентрати по обогатувањето имаат пофина гранулација, тогаш не може да се примени синтерување, како вообичаено користен метод на агломерација. Овој проблем се надминува кога концентратот се преработува во друг тип печки, како пламена, ротациона или електролачна. Секоја од овие печки има свои предности и недостатоци.

Историски гледано, **шахтните печки** се најстариот вид печки користени за редукција. Нивното огниште најчесто е поставено под агол за да може растопениот метал континуирано и лесно да се движи. Поради добриот пренос на топлина и континуираниот начин на работа, тие се поефикасни од пламените печки. Најважните барања кои суровината мора да ги исполни се во однос на големината на парчињата (да бидат поголеми) и содржината на железо да биде што е можно пониска за да се спречи создавањето непожелни соединенија во печката.

Материјалите кои се пофини и со помали зрна не можат да се редуцираат во шахтна печка. Затоа, тие се преработуваат во **пламена печка**, која има димензии од 3 до 4 m ширина, 10 – 13 m должина и 1 – 1,5 m висина. На температурата на редукција (~ 1400 °C) целиот калај е во течна состојба што создава притисок на дното на огништето. Исто така,

печката е обезбедена со облога изработена од висококвалитетни хром-магnezитни огноотпорни тули. Квалитетот на огноотпорниот материјал од кој се изработува облогата е особено важен, бидејќи ги спречува можните реакции на SnO или Sn со железните оксиди или SiO₂. Горилниците кои користат масло како гориво се поставени странично на самата печка. За разлика од шахтната, пламената печка работи дисконтинуирано, а шаржата се состои од концентрат, јаглерод и топители. За да се спречи пад на температурата, шаржата се додава во печката во две порции, а количеството јаглерод додаден во форма на кокс, јаглен или катран зависи од содржината на калај и железо. Првото количество метален калај се излева 4 – 5 часа од шаржирањето, и бидејќи има релативно добра чистота се одвојува и се третира посебно. Потоа се излева троската, која иако ја има во помало количество (14 % од шаржата), сепак, мора да се подложи на понатамошен третман заради искористување на растворениот калај. Најголем недостаток на пламените печки во металургијата на калај е тоа што е потешко во нив да се контролира парцијалниот притисок на CO, кој, пак, влијае врз редукцискиот потенцијал. Кај овие печки преносот на топлина е помал отколку кај шахтните, па затоа се карактеризираат и со помала брзина на редукција и топење.

Ротационите печки се хоризонтално поставени агрегати кои работат дисконтинуирано. Тие имаат повисок капацитет на топење од пламените печки, но кај нив се можни поголеми оштетувања на огноотпорната облога. Ротационата печка има должина од 8 m, дијаметар од 3,6 m и реактивна зона од околу 22 m². Главни недостатоци се слабата стабилност на огноотпорната облога, поголемата потрошувачка на енергија во однос на пламената печка и поголемите количества на прашина кои се создаваат за време на редукцијата.

Електролачните печки се карактеризираат со високи реакциони температури и мали количества создадени отпадни гасови. Главни недостатоци на електролачната печка се дисконтинуираната работа и потребата за целосно мешање на суровините пред шаржирањето. Овој тип печки се користат во земји во кои електричната енергија е поевтина од стандардно користените металуршки горива (гас, јаглен или нафта). Кај концентрати кои содржат < 5 % Fe можно е да се произведе суров калај и во една етапа, а загубите на калај во троска се мали (под 0,7 %). Овој тип печки најчесто се користат во примарното производство на калај. Доколку се добие богата троска со над 30 % Sn, таа се третира во следна

етапа за искористување на калајот. При тоа, најважен фактор кој влијае врз чистотата на добиениот метален калај е содржината на железо, па така ако концентратот содржи >3 % Fe се добива калај со висока содржина на железо (3 – 10 %). Железото може да се отстрани со додавање феросилициум во втората етапа на преработка, при што се добива суров калај со околу 1 % Fe.

По редукцијата, суровиот калај се излева, а троската се третира со CaCl_2 , при што се добива SnCl_2 во гасна состојба. По филтрирање на отпадните гасови, SnCl_2 се таложи во вид на SnO_2 , со додавање CaO .

6.3.3 Преработка на троската

Троската добиена од редукција на богати концентрати на калај содржи 5 – 10 % Sn, додека кај сиромашните и комплексни руди оваа содржина може да изнесува и до 20 %. Затоа се пристапува кон третман на троската, кој може да се изврши или со топење во силна редукциона атмосфера или со конвертирање, заради испарување на калајот од троската.

При **редукционо топење** Sn и Fe формираат цврста легура, која потоа се рециклира при примарното производство. Секундарната троска која се добива има многу ниска содржина на Sn и се отстранува на одлагалишта. За време, пак, на **конвертирањето** калајот се преведува во прашина, која потоа се рециклира во примарното производство. Добивената троска во овој процес вообичаено има висока содржина Fe и се отстранува на одлагалишта.

Во пракса, SnO во троските богати со кварц е присутен во облик на $\text{SnO}\cdot\text{SiO}_2$. Високата активност на SnO во троски богати со SiO_2 и CaO се намалува со зголемување на концентрацијата на FeO, па доаѓа до истовремена редукција на Sn и Fe. Од теоретски аспект, суров калај и троска со ниска содржина Sn можат да се добијат само при мала активност на FeO, што е возможно само при многу високи температури и големи количества на редуценс (јаглен). Ако Sn во примарната троска е во облик на $\text{SnO}\cdot\text{SiO}_2$, механизмот на добивање е следен:





Така, реакцијата најпрво се одвива врз јаглеродната површина, а потоа низ железните оксиди. Редукционото топење на примарната троска се изведува во пламени или електролачни печки, а поретко и во шахтни. За да се обезбеди силно редукциона атмосфера, се додава 10 – 20 % јаглерод, а работната температура може да достигне и 1500 °C.

При преработка со вдување, примарната троска се третира во пламена или висока печка, а извори на сулфур се гипс (CaSO_4) или пирит (FeS_2). Ако се користи CaSO_4 , тој најпрво се редуцира до CaS , а потоа реагира со SnO за да создаде SnS и CaO . Ако, пак, се користи FeS_2 , во процесот може да се внесат многу нечистотии, како Pb , Zn или As , кои го отежнуваат процесот на преработка на калајната прашина. При преработка на троска во висока печка, содржината на Sn се намалува до 0,5 % преку додавање пирити за да се создаде SnS . Добиениот SnS е во вид на пареа, која во атмосферата на печката се оксидира и по филтрација се добива во облик на SnO прашина. Главен недостаток на овој процес е дисконтинуираниот режим на работа.

6.3.4 Рафинација

Суровиот калај добиен со редукција содржи голем број примеси и не е погоден за употреба. Затоа, добиениот калај се подложува на рафинација, а самиот процес на рафинирање зависи од количеството на непожелни примеси кои се присутни. Во случај на редукција на богат концентрат на калај може да се добие калај со чистота дури до 99 %. Додека, пак, ако како суровина се користат сиромашни или комплексни концентрати, се добива суров калај кој содржи само 92 % Sn . Најчести примеси во суровиот калај се: Fe , As , Sb , Cu , Ni , Pb , Bi , а понекогаш содржи и благородни метали. Примесите како Zn , Cd , Mg , Si , Ca , Te , Se , S и O не бараат посебен третман, бидејќи се застапени во трагови во суровиот калај. Тие се отстрануваат за време на основните етапи на рафинација од позастапените метални примеси. При редукција на температура од 1000 до 1300 °C нечистотиите се целосно растворливи во растопениот калај, со

исклучок на Fe и Cr. На собна температура, пак, растворливи во суровиот калај се Sb, Cd, Bi, Zn и Pb, кои се отстрануваат во посебни, последователни етапи.

6.3.5 Пирометалуршка рафинација

Отстранување железо. Процесот на отстранување Fe се заснова на температурната зависност на растворливоста на Fe или Sn-Fe кристалите во калај. Имено, од теоретски аспект растворливоста на Fe во суров калај при 250 °C изнесува 0,0058 %. Во металуршката пракса се постигнуваат пониски вредности поради останатите примеси кои се присутни во суровиот калај, како Cu, As и Sb, кои предизвикуваат отстапување од оваа теоретска вредност. При ладење суров калај последователно преципитираат α -Fe, γ -Fe, FeSn и FeSn₂, чии густини се речиси еднакви на онаа на растопениот калај. Во пракса, омекнувањето, односно вдувувањето пара или воздух во растопот се користи за коагулирање на исталожените честички, кои потоа лебдат врз површината на растопот и се отстрануваат со рафинација со графит или парчиња од кварц и варовник. Овој процес треба да се одвива на температура малку над точката на топење на калајот, односно во пракса не смее да биде помала од 260 °C. Процесот понекогаш се одвива во две етапи, а со него може да се добие калај со содржина на Fe од 0,003 до 0,01 %. As, Ni, Co, Cu, As и Sb заемно, како и со Fe, формираат интерметални соединенија кои донекаде можат да се отстранат во оваа етапа. Третманот на издвоените интерметални соединенија е многу сложен, бидејќи тие се во облик на пулпа која содржи големо количество растопен калај. Содржината на Fe е само неколку проценти, односно многу помала од онаа во интерметалното соединение FeSn₂. Пулпата се третира во мали ликвациски печки со мал капацитет, при температура од 230 до 300°C, при што се издвојува калајот, а талогот кој содржи околу 15 % Fe може да се користи како суровина во примарното производство на калај. Кај постројките со поголем капацитет се користат високотемпературни центрифуги кои обезбедуваат создавање талог со до 25 % Fe.

Отстранување бакар. По отстранувањето Fe со ликвација, содржината на Cu изнесува до 0,01 %. За негово отстранување се користи елементарен сулфур ($2 - 5 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$) кој се додава со мешање на 250 – 300 °C, при што се добива рафиниран калај со до 0,001 % Cu. Добиениот бакарен шликер може да се отстрани во неколку етапи на збогатување.

Отстранување арсен. По отстранувањето Fe со ликвација, содржината на As изнесува до 0,1 %, што е многу повисока содржина од дозволената. Вообичаено, неговата содржина не смее да надмине 0,05 %. As, заедно со некои други метални нечистоти, како Cu, Ni и заостанато Fe, можат да се отстранат преку создавање интерметални соединенија со Al. Најпрво, растопот се загрева на температура блиска до точката на топење на Al, а потоа се додава алуминиумот. Притоа, треба да се внимава операцијата да се одвива во затворен агрегат за да не дојде до оксидирање на Al на површината на растопот. Количеството на додаден Al треба да биде трипати поголемо од стехиометриската вредност. По интензивно мешање на растопот, следува таложење со ладење на 350 – 400 °C, по што се отстрануваат создадените Al-As кристали. За нивно полесно отстранување следува постапка т.н. полање. На овој начин може да се постигне содржина на As во рафинираниот калај од 0,02 %, што е многу пониско од дозволената вредност. Во текот на оваа етапа се отстранува заостанатата содржина Fe, а содржината на останатите примеси е Sb = 0,005 %, Cu = 0,02 % и Ni = 0,005 %. Вишокот Al кој останал во растопениот калај може да се отстрани со додавање Na, NaOH, Cl и водена пара.

Отстранување олово. Ако Pb не е отстрането во претходните етапи на пирометалуршка рафинација, тоа може да се трансформира во дихлорид при третман со Cl₂, SnCl₂ или SnCl₄. Така:



Овој процес се изведува на температури малку над точката на топење на калај, а со него се отстрануваат и заостанатите Zn и Al. Најдобри резултати се постигнуваат при отстранување во две етапи, по што се добива рафиниран калај со до 0,008 % Pb.

Отстранување бизмут. Бизмутот се таложи со додавање Ca или Mg, при што најдобри резултати се постигнуваат при однос Ca:Mg = 2. Во металуршката пракса поради исплатливоста на процесот најчесто се користи отпаден Mg, а рафинираниот калај по овој процес содржи 0,06 – 0,003 % Bi. Ca и Mg кои остануваат во калајот можат да се отстранат со нивно преведување во хлориди по третман со NH₃Cl.

6.3.6 Електрорафинација

Овој тип рафинација е исплатлив само во случаи кога суровиот калај содржи повисоки концентрации на благородни метали. Таа може да се изврши во кисели или во алкални средини.

Кога се користат **киселини**, како, на пример, сулфурната, сулфатните јони предизвикуваат формирање аноден мил кој содржи олово во сулфатна форма. Најголем недостаток на овој тип рафинација е формирањето превлека врз анодата, како резултат на присутниот Pb во анодата кој мора да се отстрани механички кога се зголемува напонот во ќелијата. Исто така, во електролитот се акумулира Fe поради што е потребна регенерација на електролитот.

Во алкалии како NaOH може да се користат помалку чисти електроди (електроди со 75 % Sn), а како резултат на електролизата се добива мазен депозит без додавање колоиди. Притоа, густините на струите треба да се ниски, а температурата на одвивање на електролизата е 90 °C. Процесот на електрорафинација зависи од многу фактори, како механизмот на депозиција, адитивите кои се додаваат во електролитот, pH на растворот, присутните нечистотии итн.

6.4 Примена

Калајот е отпорен на водена пареа, воздух, разблажени киселини и бази, па затоа наоѓа широка примена во изработка на превлекуи кои ги штитат материјалите од понатамошна корозија. Овие превлекуи опфаќаат создавање тенок слој легура или интерметално соединение помеѓу надворешниот слој чист калај и металот кој се превлекува. Слојот од легура кој се формира врз челикот се состои од FeSn₂, а ако се нанесува врз бакар или негови легури се состои од Cu₆Sn₅ и Cu₃Sn. Калајот наоѓа примена во заштита на цевки и вентили кај кои се бара да се задржи висока чистота на течноста која ја пренесуваат. Широка примена наоѓа и во електротехниката при лемењето на составните компоненти. Бидејќи чистиот калај е мек, тој најчесто се легира со други метали, а негова најпозната легура е бронзата. Sn во облик на SnO₄ се користи во индустријата за изработка на керамика како благ абразив кој обезбедува мат изглед на керамичките производи. Бидејќи не е токсичен, калајот се користи и во прехранбената индустрија во производство на прехранбена амбалажа и садови за домаќинство.

Поглавје 7

Металургија на алуминиум

Содржина:

- 7.1 Вовед
- 7.2 Својства
- 7.3 Производство на алуминиум
- 7.4 Примена

7.1. Вовед

Алуминиумот за првпат бил опишан како посебен метал во 1805 г. од страна на англискиот хемичар и физичар Дејви (англ. *Davy*) , кој се обидел да го добие во метална форма. Но, дури 20 години подоцна данскиот физичар и хемичар Ерстед (дан. *Ørsted*) успешно го издвоил по пат на реакција на алуминиум хлорид со калиум амалгам како реду-ценс.

По маса, сочинува 7,45 % од Земјината кора и се наоѓа на третото место елементи кои влегуваат во нејзиниот состав, веднаш зад кислородот (46,7 %) и силициумот (27,7 %). Заедно со кислородот и силициумот сочинува 82,5 % од масата на горниот слој на Земјината кора, со дебелина од 20 до 30 km.

Поради изразениот афинитет кон кислородот, во природата е присутен исклучиво во вид на соединенија и влегува во состав на околу 250 минерали, од кои најголем дел (дури 40 %) се алумо–силикати. Алуминиумовите руди се делат на: боксити, нефелини, алунити, каолини и глини (види табела 7-1 и слика 7-1).

Боксити се најважни руди на алуминиумот од кои се добива речиси целокупното светско производство на глина и алуминиум. По хемиски состав тоа се сложени поликомпонентни руди кои содржат минера-

ли на алуминиум, железо, силициум, титан, калциум и магнезиум. Покрај нив, може да бидат присутни и органски супстанции и помало или поголемо количество сулфур. Квалитетот на бокситот за потребите на металургијата на алуминиум се одредува врз основа на застапеноста на Al_2O_3 и SiO_2 . Колку содржината на Al_2O_3 е поголема а на SiO_2 помала, толку е поквалитетен бокситот. Во бокситот алуминиумот е присутен во вид на хидратизирани оксиди: хидралгит (гипсит) – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бемит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и дијаспор – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Покрај во овие минерали, може да се појави и во вид на корунд – Al_2O_3 и различни алумосиликати.

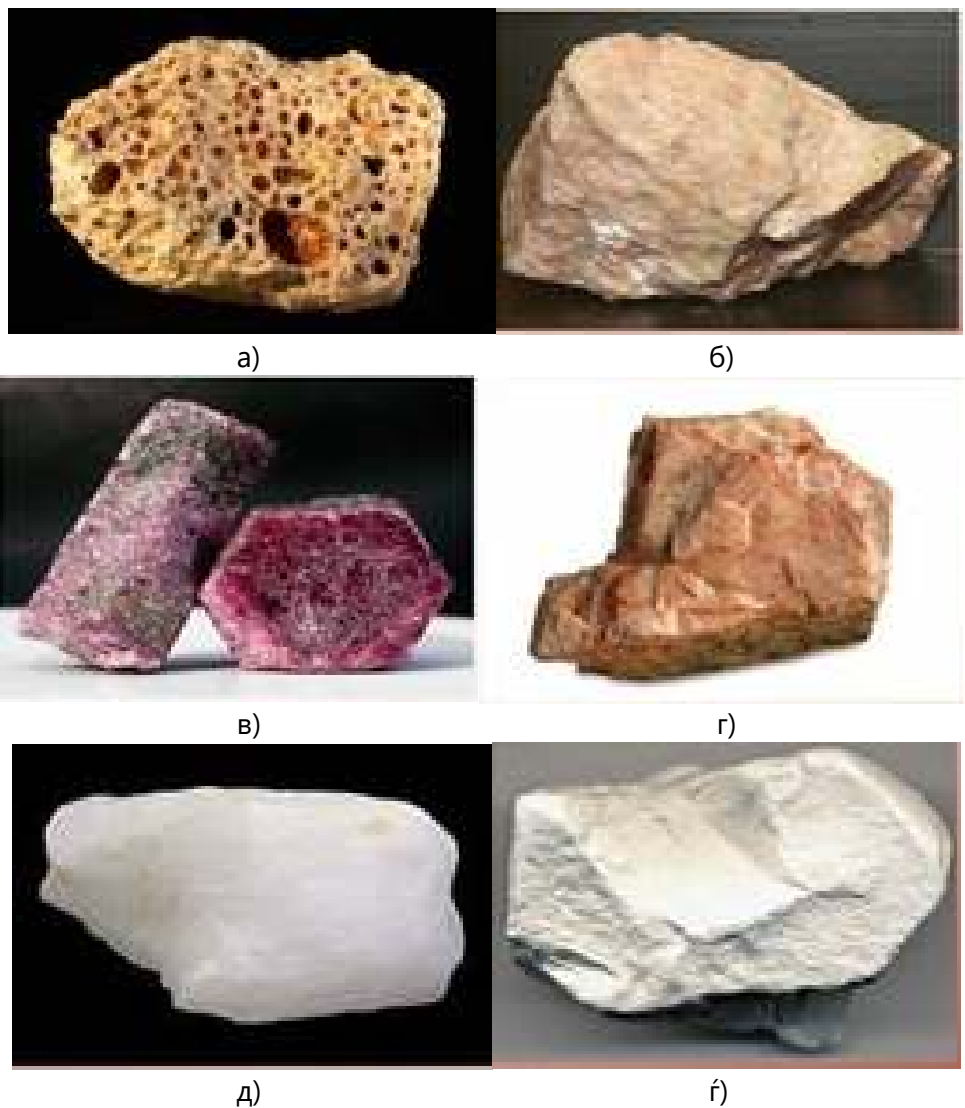
Табела 7-1 *Најпознати минерали на алуминиум*

Вид	Име на минерал	Хемиска формула
Силикати	Каолин	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Поташ фелдспар	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
	Фелдспар	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
	Мусковит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Флуориди	Криолит	Na_3AlF_6
Сулфати	Алунит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$
Оксиди	Боксит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Гипсит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Дијаспор	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Корунд	Al_2O_3

Нефелини се група алуминиумови руди, втора по значење во однос на индустриското производство на глина. Тие во својот состав покрај Al_2O_3 содржат и оксиди на алкални метали (Na_2O и K_2O).

Алуни се полиметални руди со чија преработка може да се добијат глина и соли на алкални метали (на Na и K). По својот хемиски состав алунитот претставува двоен сулфат на алуминиумот и калиумот ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$) или на натриумот ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$).

Каолините заедно со глините се најраспространети минерали кои во себе содржат алуминиум. Во нив алуминиумот е во облик на алумосиликати ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Слика 7-1 Минерали на алуминиум: а) боксит, б) алунит в) корунд, г) фелдспар, д) криолит и з) каолин

7.2 Својства

Алуминиумот спаѓа во групата лесни обоени метали и се карактеризира со мала специфична маса ($2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), а голема топлотна и електрич-

на спроводливост. Има сребреникавобела боја, се топи на $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, а врие на $2470\text{ }^{\circ}\text{C}$. Алуминиумот е изразито хемиски активен и при нормални услови реагира со кислородот од воздухот, прекривајќи се со оксиден слој (Al_2O_3). Овој оксид го заштитува од понатамошна оксидација и го прави отпорен на корозија. Ваквата појава се нарекува пасивација на металите. Отпорноста кон корозија зависи од неговата чистота и присутни примеси, па така колку е почист алуминиумот, толку е поголема неговата отпорност кон корозија. Од присутните примеси најнегативно влијание има железото, бидејќи ја снижува неговата корозивна отпорност.

Алуминиумот има добра пластичност и задоволителна механичка цврстина. Тој е нетоксичен, немагнетичен и корозивно отпорен во многу средини. Неговата широка примена се должи многу и на неговата ниска цена во однос на некои други обоени метали. Образува голем број легури со силициумот, бакарот, цинкот, манганот и другите метали, кои се преработуваат со леење и пластична деформација.

7.3 Производство на алуминиум

Алуминиумот е високореактивен метал кој формира силна хемиска врска со кислородот. Тој не може да се произведе со електролиза во водени раствори на негови соли. Поради изразито понегативниот електроден потенцијал во однос на водородните јони ($-1,67\text{ V}$), при електролиза во водени раствори на катодата ќе се издвојува само водород, а алуминиумовите јони остануваат во растворот. Редукцијата на алуминиумовите јони (Al^{3+}) единствено е возможна при електролиза на алуминиумова сол во отсуство на водород, поточно во растопени алуминиумови соли. Што се однесува до класичните пирометалуршки постапки по кои ги добиваме повеќето други обоени метали, кај алуминиумот директната редукција со јаглерод не е хемиски возможна, бидејќи тој е посилен редуценс од јаглеродот. Проблемот се надминува доколку се врши карботермиска редукција по индиректен пат. Јаглеродот и Al_2O_3 формираат интермедијарно соединение – алуминиум карбид, од кое на температура од $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ се добива метален алуминиум. Оваа редукција има низа предности, како помала потрошувачка на енергија и помало количество создаден CO_2 . Сепак, оваа постапка не е доволно усовршена и сè уште е во фаза на развивање од страна на поголемите компании во алуминиумската индустрија.

Поглавје 7 Металургија на алуминиум

Единственото, засега исплатливо решение во металургијата на алуминиум е неговото добивање од руди во два последователни процеси: 1) Баеров процес на преработка на бокситна руда за добивање глиница (Al_2O_3) и 2) Хол-Херолтов процес на електролиза на растопена глиница растворена во криолит за добивање чист метален алуминиум. На слика 7-2 сликовито е прикажана технолошката шема на металургијата на алуминиум, која ги вклучува двата процеси, како и понатамошната преработка.



Слика 7-2 Металургија на алуминиум

Баеровата постапка до денес останува речиси неизменета и е главен начин за добивање на светското производство на алуминиум (над 80 милиони t годишно).

Глинцата добиена по Баерова постапка е суровина за Хол–Харолто-виот процес, со кој се добива метален алуминиум. Во овој процес гли-ницата се раствора во криолит ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) и растворот се подложува на електролиза, а како производ се добива алуминиум со 99,5 – 99,8 % чистота.

7.3.1 Баерова постапка за добивање глинца

Баеровиот процес е хидрометалуршка постапка и неговото развивање од страна на австрискиот хемичар Карл Јозеф Баер (герм. *Carl Josef Bayer*) претставува револуција на полето на модерната хидрометалур-гија. Од нејзиното имплементирање во 1887 г. па сè до денес, оваа постапка претставува основа за добивање глинца (Al_2O_3) од бокситни руди, која е доволно чиста за да се подвргне на електролиза со цел да се добие метален алуминиум. Суштината на овој процес се базира на откритието на Баер дека алуминиумот кој се содржи во бокситот може селективно да се раствори доколку се загрее со раствор од NaOH под притисок во автоклав. Притоа, како производ се добива раствор на натриум алуминат, од кој алуминиумот може да се издвои во вид на алуминиум хидроксид ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Издвоениот $\text{Al}(\text{OH})_3$ по пат на преципи-тација се филтрира, се промива и се носи на термичко разложување (калцинација), по што се добива високочиста кристална глинца, а нат-риумовата лужина се рециклира.

Квалитетот на добиената глинца и ефикасноста на процесот зависат, пред сè, од квалитетот на суровината. Па така, Баеровата постапка нај-често се користи за екстракција на алуминиум хидроксид ($\text{Al}(\text{OH})_3$) од бокситните руди, во кои масениот однос $\text{Al}:\text{Si}$ е поголем од 9.

Доколку односот на овие две компоненти во бокситот е помал од 9 (сиромашни боксити), рудата претходно се синтерува со натриум кар-бонат и варовник за да се формираат натриум и калциум силикати. Во ваков случај, синтерот потоа се лужи со вода, NaOH и рециклирана лужина за да се раствори натриум алуминатот. Притоа, се добива кашеста материја (пулпа) која се филтрира, а во презаситениот раствор од натриум алуминат се внесуваат меури CO_2 за да се иницира преци-питација на $\text{Al}(\text{OH})_3$. Истовремено, NaOH присутен во растворот се рециклира за да се добие Al_2O_3 од бокситот во процесот на синтерува-ње. Овој тип на процес се користи во Русија и Кина, за третман на сиромашни бокситни руди и може да се комбинира со Баеровиот про-

Поглавје 7 Металургија на алуминиум

цес за издвојување глиница и NaOH од т.н. **црвен мил**. За третирање нефелини со висока содржина на силициум во Русија била развиена постапка за високотемпературно синтерување со варовник. Оваа постапка наоѓа примена не само во производството на глиница, туку и во производството на цемент, натриумови и калиумови соли.

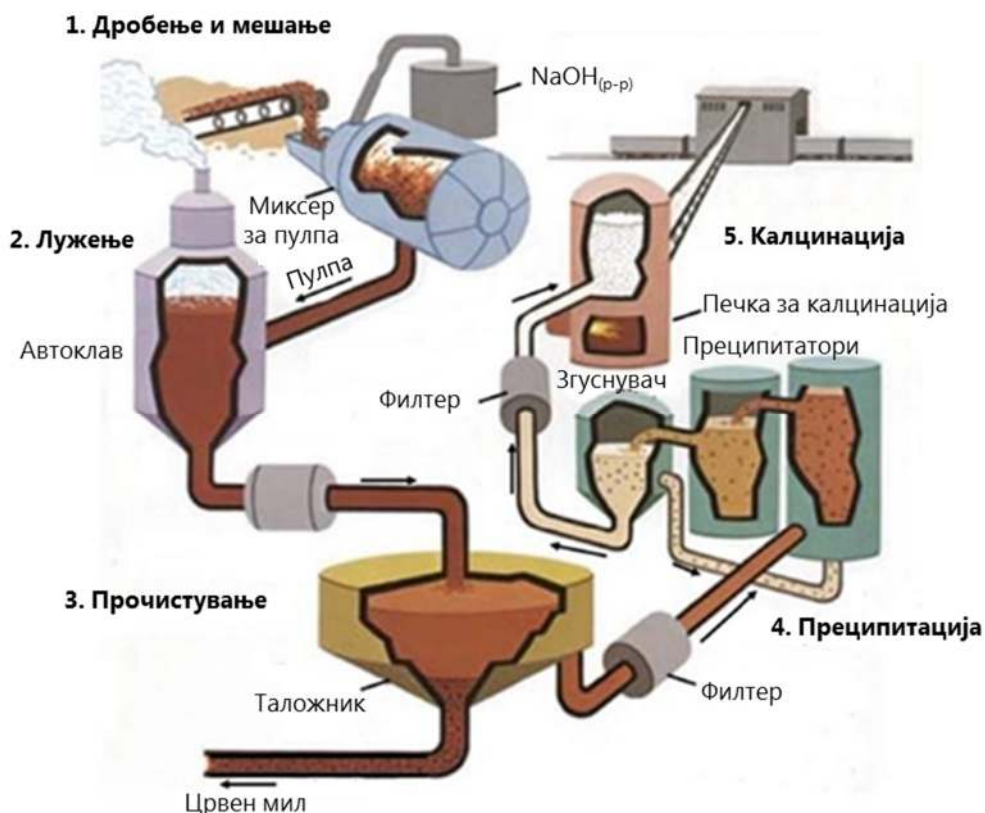
Рудите кои содржат висока концентрација (>35 %) минерали на алуминиум хидроксид се нарекуваат боксити. Во зависност од бројот на хидратизирани молекули во нивниот состав и кристалната структура, бокситите се делат на: гипсит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), бемит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и дијаспор ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Главната разлика меѓу нив е тоа што бемитот и дијаспорот имаат различна кристална структура која бара повисока температура и притисок за нивна дехидратација. Во табела 7-2 се прикажани некои од нивните карактеристики, како и меѓусебните разлики.

Табела 7-2 Карактеристики на боксити и нивна преработка

Својство	Гипсит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Бемит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Дијаспор ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
Процес	Баеров	Баеров	NaOH-CaO синтерување
Формула	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Al_2O_3 , %	45 – 65	47 – 85	47 – 85
SiO_2 , %	1 – 5	2 – 5	4 – 16
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	19	12	~ 4
Кристална решетка	Моноклинична	Орторомбична	Орторомбична
Густина, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,42	3,01	3,44
Дехидратација, $^{\circ}\text{C}$	150	200 – 250	~ 450
Na_2O во р-р, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	120 – 150	205 – 245	240 – 360
Притисок, МПа	1	1	~ 3,5
Енергија, $\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	7,5 – 12	11 – 16	34 – 45

Преработката на бокситот за производство на глинаца опфаќа пет етапи (слика 7-3):

- 1) Дробење, мешање и отстранување SiO_2 ,
- 2) Лужење,
- 3) Прочистување,
- 4) Преципитација и
- 5) Калцинација.



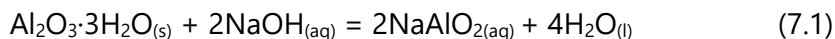
Слика 7-3 Баерова постапка за производство глинаца од боксит

1. Дробење, мешање и отстранување SiO_2 . Бокситната руда здробена до многу ситна фракција се меша со раствор од NaOH , а потоа се третира во мелници. На овој начин се создава кашеста материја – пулпа која содржи 35 – 40 % цврсти честички. Главен реагенси во оваа фаза е NaOH , кој овозможува екстракција на $\text{Al}(\text{OH})_3$ од бокситот. Следува отстранување на SiO_2 , кое се врши на температура од 90 до 100 °C за да се обезбедат услови за преципитација на растворливиот SiO_2 . Доби-

ениот продукт е комплексно соединение на Na_2O и Al_2O_3 со различни неоргански анјони (сулфати, карбонати, хлориди, хидроксида), како и органски анјони. Во процесот на отстранување на SiO_2 доаѓа до голема загуба на NaOH , па затоа бокситите кои содржат повеќе од 8 % растворлив SiO_2 не се економични за преработка.

2. Лужење. Освен од кинетиката (брзината) на растворање на гипситот ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), лужењето зависи и од редукцијата на растворливиот SiO_2 . Пулпата се испумпува во реактор (автоклава), каде се издвојува натриум алуминат (NaAlO_2) со помош на концентриран NaOH под притисок и на температура од 110 до 270 °C (во зависност од видот на бокситот). Овој процес трае кратко (од половина до неколку часа) за да се избегне нежелното растворање на кварцот, односно дополнително формирање на реактивен SiO_2 . Кај суровини кои содржат повеќе од 8 % бемит и дијаспор, процесот се олеснува со додавање 1 – 2 % вар (CaO). При лужењето минералите кои содржат алуминиум се преведуваат во $\text{Al}(\text{OH})_3$ кој е амфотерен (се однесува и како киселина и како база). Формираниот $\text{Al}(\text{OH})_3$ се раствора во растворот на NaOH и го неутрализира при високи температури и притисок според реакциите:

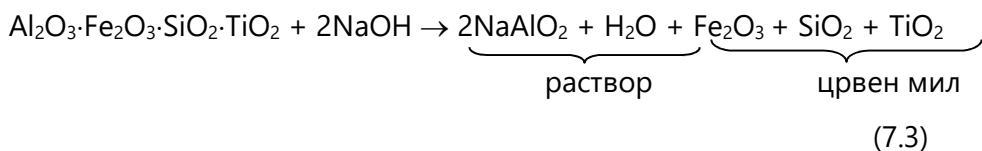
За гипсит:



За бемит и дијаспор:



Реакцијата (7.1) се одвива на температура од 180 °C за време од 1 час, додека (7.2) се одвива на 230 °C за време од 3 часа. Бидејќи бокситот е смеса од трите минерали, вообичаено процесот се изведува на температура од 180 до 220 °C во времетраење од 2,5 часа. При вакви услови 86 – 88 % од алуминиумот присутен во бокситот е излужен. Топлата пулпа која содржи раствор на натриум алуминат минува низ постројка – одвојувач на пареа, која се користи за намалување на притисокот, но и искористување на топлината која ја содржи пулпата. Лужењето во автоклавите при зголемена температура и притисок (10 – 15 atm) се одвива според реакцијата:

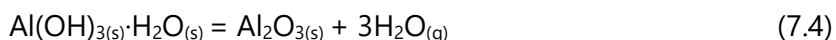


3. Прочистување. Пулпата потоа се испумпува во резервоар каде се прочистува од нерастворените оксидни нечистотии и се одвојува од растворот на натриум алуминат по пат на седиментација. Лужината се лади и се филтрира, а грубите честички (над 100 μm) се отстрануваат во резервоари за седиментација или во циклони и се складираат во складишта. Талогот на дното од резервоарот создаден со седиментацијата се нарекува **црвен мил** и содржи фин песок, железен оксид и оксиди на титан. Фините честички заробени на филтерот се испираат за да се искористи глиницата и NaOH, за повторно да се користат во процесот.

4. Преципитација. Филтрираниот раствор се лади (од 100 на 75 $^{\circ}\text{C}$) и се испумпува во специјални постројки – декомпозери, низ чиј врв се додава цврст, свеж $\text{Al}(\text{OH})_3$, чии фини честички имаат улога на зародиши и служат за забрзување на процесот на нуклеација. Притоа, се создаваат мали кристали на $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1 – 45 μm) кои агломерираат со налепување на растворената глина од растворот и формираат кристали со големина од над 45 μm . Од презаситениот изладен раствор со преципитација се добива кристален алуминиум трихидроксид $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гипсит).

По преципитацијата, во кристалната структура на гипситот може да остане заробено одредено количество Na_2O , кое се смета за нечистотија. На крајот на оваа етапа се добива $\text{Al}(\text{OH})_3$ и повратен раствор.

5. Калцинација. Добиениот $\text{Al}(\text{OH})_3$ се промива, се филтрира и се калцинира во ротациона печка на 950 – 1000 $^{\circ}\text{C}$ за да се отстрани хемиски врзаната вода и да се формираат кристали од глина.



Кристалите глина формирани на оваа температура се нарекуваат γ - Al_2O_3 и се релативно меки и хигроскопни. За добивање поквалитетна, хемиски инертна глина, потребно е калцинацијата да се врши на температури над 1250 $^{\circ}\text{C}$, за да се добие α - Al_2O_3 .

Во Баеровата постапка се создаваат големи количества отпад во вид на жаловина, талози и црвен мил. Споредбено во маса, односот на добиена глина и црвен мил е речиси 1:1, а количеството отпаден талог се проценува на 4 милиони годишно. Од еколошка гледна точка, ова се смета за најголем недостаток на Баеровиот процес.

Врз ефикасноста на Баеровата постапка влијаат повеќе фактори. Па така:

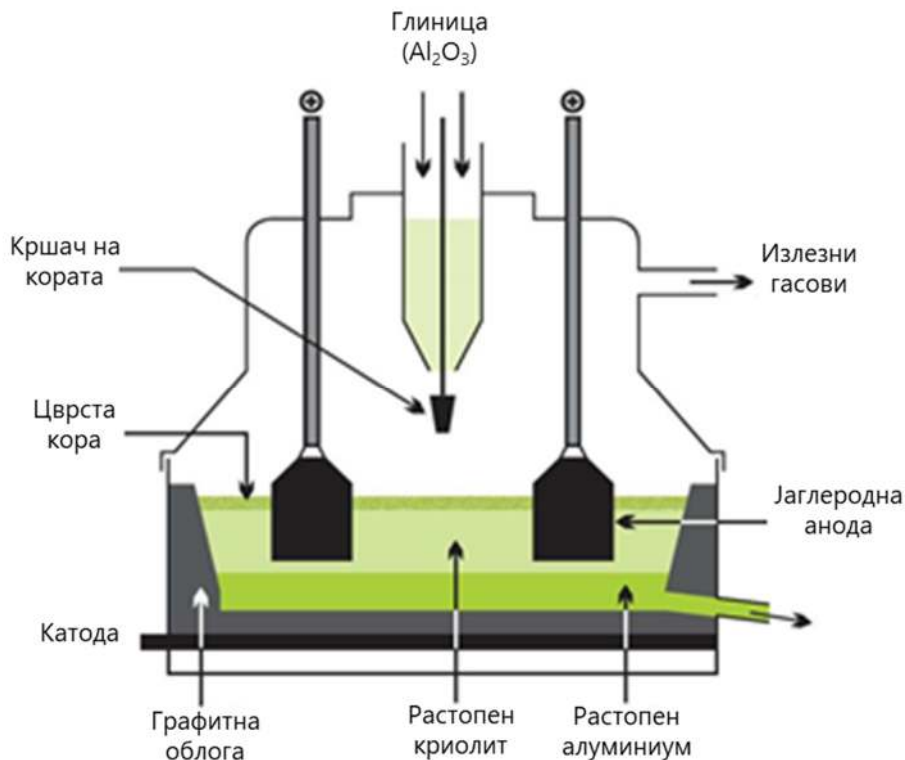
- колку е пофин бокситот, толку е подобро растворањето на глиница во лужината,
- воденото мелење е поефикасно од сувото, истовремено намалувајќи го времето потребно за растворање,
- растворањето се забрзува со зголемување на температурата. Над 100 °C водата би испарила, па затоа процесот се изведува на висок притисок (дури до 25 atm) за да се постигне температура од 220 °C,
- многу ниска температура на работа може да доведе до преципитација на $\text{Al}(\text{OH})_3$ и загуба на глиница,
- не смее да дојде до преципитација на целото количество глиница, бидејќи може да доведе до истовремена преципитација на растворен SiO_2 и
- за ефикасна калцинација на глиница е потребно да се користат ротациони печки кои можат да достигнат високи температури (до 1400 °C).

7.3.2 Хол–Ерулов процес

Во 1886 г. американскиот хемичар Чарлс Мартин Хол (англ. *Charles Martin Hall*) и францускиот хемичар Пол Ерул (франц. *Paul Héroult*) вршеле истражувања на алуминиумот и независно еден од друг дошле до исти откритија за неговото добивање, поради што процесот е именуван по двајцата. Овој процес се базира на разложување глиница растворена во криолит со помош на електролиза. Најважни барања за обезбедување на процесот се евтина електрична енергија и квалитетна суровина (високочиста глиница, криолит и јаглородни електроди).

Електролизата на глиницата се одвива во електролитичка ќелија, како на слика 7-4.

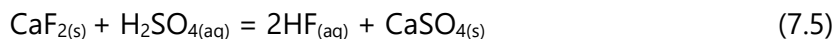
Ќелијата претставува правоаголен челичен контејнер обложен со огноотпорен материјал. Ќелијата е долга 5 m, 2 m широка и 1 m длабока. Дното е изработено од огноотпорни тули од јаглород и катран како врзивно средство. Тоа има спроводлива природа и има улога на катода во ќелијата. Процесот може да користи два типа аноди: претходно печени јаглородни или континуирани електроди. Во внатрешноста на претходно печените јаглородни електроди е сместена бакарна прачка. Нивна главна карактеристика е тоа што релативно брзо се трошат во процесот на електролиза. Имено, една ќелија за добивање алуминиум може да има и до 24 претходно печени аноди, а нивниот просечен век на траење е 8 – 10 дена.



Слика 7-4 Хол–Херолтов процес на електролиза во растопени соли за производство на алуминиум

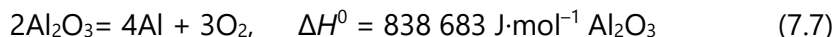
Континуираните електроди се шаржираат со топла јаглородна паста (топла смеса од 70 % нафта или кокс и 30 % катран како врзливо средство). За време на електролизата, јаглородната паста се пече под дејство на топлината која се јавува како резултат на отпорот на електричната струја и има улога на анода. Печената јаглородна анода и облогата која има улога на катода мора да имаат доволна јакост ($\sim 250 - 300 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) и густина (порозност помала од 25 %). Со трошење на електродата и нејзино спуштање во електролитот се топи металот на дното на ќелијата. На дното на ќелијата се наоѓа отвор за излевање на растопениот метален алуминиум. Густината на растопот мора да биде помала од онаа на течниот алуминиум, во спротивно ослободениот метал ќе започне да лебди и ќе исплива на површината на растопот, отежнувајќи го процесот. Добиениот растопен алуминиум се собира на дното, а неговата густина ($2,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) е поголема од онаа на електролитот ($2,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Бидејќи алуминиумот не е јонско соединение, многу малку јонски соли се во можност да го растворот до некој позначаен степен. Криолитот ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) кој е минерал што се наоѓа во природата може да раствори до 15 % глиница при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Криолитот освен во природата, може да се синтетизира и лабораториски со минување на флуороводород HF низ раствор на натриум алуминат $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ (HF, пак, се добива од природен CaF_2):



Мали количества CaF_2 и NaF се додаваат во криолитот за да се зголеми спроводливоста и да се подобри издвојувањето на металот. Криолитот се топи на $990\text{ }^\circ\text{C}$, а на $1000\text{ }^\circ\text{C}$ густината му изнесува $2,1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, додека онаа на Al_2O_3 е $3,96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Поради поголемата густина, глиницата паѓа на дното од ќелијата. При електролиза во растоп со 10 % CaF_2 , 80 % криолит, 5 % Al_2O_3 и мало количество NaF се ослободува алуминиум со густина од $2,34\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Овој добиен алуминиум има поголема густина од онаа на растопот и се собира на дното на ќелијата. На овој начин металниот алуминиум е заштитен од атмосферска оксидација. Еден од факторите кои влијаат врз концентрацијата на Al_2O_3 во растопот е густината. Колку е поголема содржината на Al_2O_3 во растопот, толку е поголема неговата густина, што доведува до отежнато потонување на алуминиумот. Длабочината на електролитот се одржува на околу 0,25 m.

За време на електролизата, ќелијата се полни со криолит а анодата се спушта. Низ ќелијата се пропушта електрична струја сè додека не се растопи криолитот (точка на топење $990\text{ }^\circ\text{C}$). Кога тој ќе се истопи, во ќелијата се додава глиница. Глиницата се разложува на алуминиум и кислород, што е ендотермна реакција, а енергијата потребна за оваа реакција ја обезбедува отпорот меѓу електродите и електролитот.



Овој кислород реагира со јаглеродот од анодата и создава CO и CO_2 гасови. Како резултат на ова доаѓа до агитација (мешање), која е потпомогната со магнетно мешање поради движењето на струјата од анодата кон катодата во растопот. Агитацијата помага во растворање на глиницата и обезбедува контакт меѓу компонентите на растопот. Ако се намали содржината на глиница од 5 %, колку што содржи вообичаено, до под 2 %, се нарушува нормалниот контакт меѓу анодата

и растопот поради формирање филм од гасови, кој го зголемува напонот од 5 до 6 V на 40 – 50 V. На површината на анодата се таложи гасен флуор, што доведува до формирање гасен филм кој има улога на изолатор. Овој ефект ја попречува нормалната работа и се нарекува уште и аноден ефект. За негово надминување во растопот се додава доволно количество глиница со што се регулира напонот во подрачје на оптимални вредности за течење на електролизата.

При растворање глиница во криолит, присутни се следните јони:

Во растворената супстанција: Al^{3+} , O^{2-} .

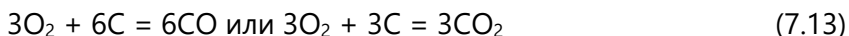
Во растворувачот: Na^+ , Al^{3+} , AlF_6^{3-} , F^- .

Кислородните O^{2-} јони можат да реагираат со Al^{3+} јоните и да формираат AlO^+ и AlO^{2-} јони во растопот. За време на електролизата во растопот истовремено се одвиваат следните реакции:

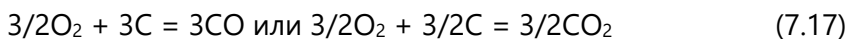
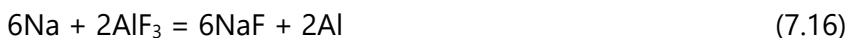


Добиениот NaF иницира низа реакции според две теории.

Според првата теорија, NaF се дисоцира на Na и F.



Според втората теорија, NaF реагира со $2\text{Al}_2\text{O}_3$ и формира Na_2O .



Според двете теории, разложувањето на NaF се должи на присуството на натриумови пари и флуор над криолитниот растоп. Реакциите (7.10) и (7.11) укажуваат на тоа дека трошењето глиница или намалување на нејзината активност го забрзува создавањето флуор или NaF. Ова, пак, е непожелно, бидејќи предизвикува аноден ефект кој ја отежнува нормалната работа.

Врз процесот на електролиза на глиница влијаат повеќе фактори. Имено:

- Важен фактор е температурата на растопот. По правило, зголемувањето на температурата влијае врз намалување на ефикасноста на струјата. На секои 4 °C зголемување (над нормалната работа на операција од 970 °C), ефикасноста на струјата се намалува за 1 %, бидејќи при повисоки температури се јавуваат споредни реакции кои доведуваат до поголемо растворање на металот во растопот;

- Колку е повисока густината на струјата, толку е поголема нејзината ефикасност. Затоа, густината на струја се одржува на повисока вредност;

- Колку е помала густината на растопот, толку е повисока брзината на одвојување на создадениот алуминиум. Густината се регулира со следење на $\text{AlF}_3:\text{NaF}$ односот, а неговата оптимална вредност е 2,7 – 3. Кога содржината на AlF_3 е поголема од онаа на NaF , спроводливоста на растопот е пониска, помала е растворливоста на алуминиумот и се создава поголемо количество флуор. Од друга страна, повисока содржина на NaF влијае врз намалување на ефикасноста на струјата преку зголемена концентрација на натриумови јони и нивно таложење врз катодата. Ова таложење на натриумот врз катодата директно влијае врз ефикасноста на струјата, а со тоа и врз ефикасноста на целиот процес;

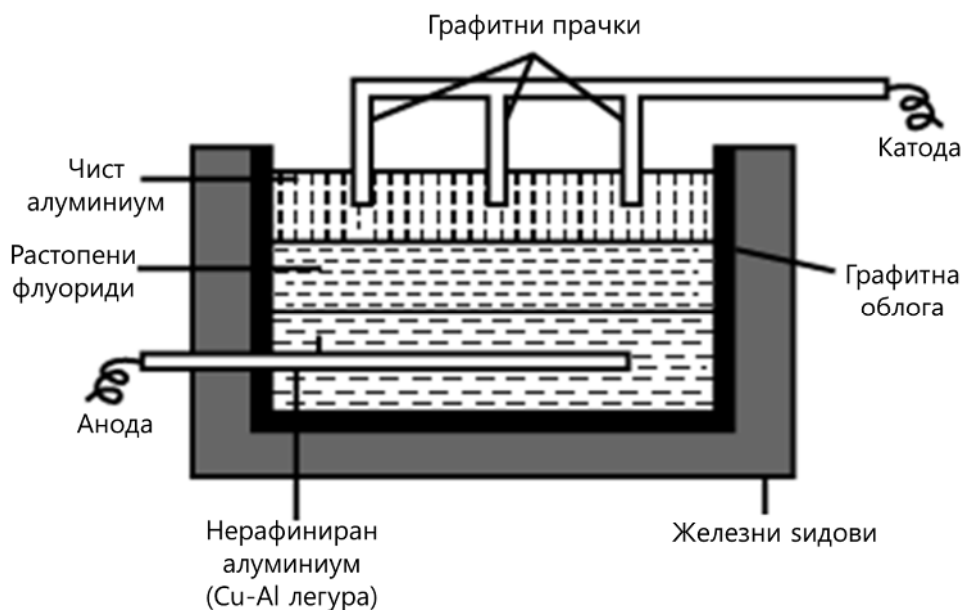
- Растојанието помеѓу дното на анодата и врвот на растопот е, исто така, фактор кој влијае врз ефикасноста на струјата. Ефикасноста се зголемува со зголемување на ова растојание, достигнувајќи максимум од околу 90 %, при растојание од околу 0,65 m;

- Ефикасноста на ќелијата може да се подобри со строго контролирање на содржината на глиница. При 4 % глиница во растопот, ефикасноста на струјата е минимална, но таа се зголемува при содржини на глиница поголеми од 4 %.

7.3.3 Рафинација

Со Хол-Еруловиот процес се добива метален алуминиум со чистота од 99,5 – 99,8 %, што ги задоволува повеќето индустрии кои користат негови легури. Но, понекогаш е потребно добивање високочист, па дури и ултрачист алуминиум кој се користи во електрониката. За постигнување повисок степен на чистота се развиени неколку методи за рафинација, меѓутоа најголема примена има Хупсовиот процес развиен во 1925 г. од американскиот хемичар Вилијам Хупс (англ. *William*

Hoopes). Овој процес, познат и како процес во три слоја (слика 7-5), подоцна бил усовршен од повеќе алуминиумски компании.



Слика 7-5 Хупсов процес на рафинација

Во овој процес како катода се користи графитна електрода, а јаглеродното дно се однесува како анода. Електролитското рафинирање се одвива во ќелија во која струјата се движи низ растопот и се собира на врвот од страна на графитните електроди. Ефикасноста на овој процес зависи од густината на електролитот, која треба да биде помала од густината на анодната Cu–Al легура, а поголема од таа на алуминиумот. Средниот слој во растопот содржи густ електролит, составен од 36 % AlF_3 , 30 % криолит, 18 % BaF_2 и 16 % CaF_2 . Густината на овој среден слој изнесува $2,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Нерафинираниот метал се легира со бакар (28 – 30 % Cu) и создава тешка легура со густина од $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ која го формира долниот слој. Прочистениот алуминиум има помала густина ($2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) и лебди на врвот од растопот, формирајќи горен слој. Електролизата се врши при температура од околу $950 \text{ }^\circ\text{C}$, а поради оваа висока температура сидовите на ќелијата за електролиза се изработени од магнезитен огноотпорен материјал.

Во текот на рафинацијата се одвиваат следните реакции:





Нерафинираниот алуминиум се раствора на анодата формирајќи Al^{3+} јони кои потоа се депонираат (таложат) на катодата во чист облик.

Комерцијалниот алуминиум во растопена состојба се излева во резервоар кој е поврзан со анодата на дното од ќелијата. Струјата од овој слој предизвикува минување на чистиот алуминиум низ електролитот и негово лебдење врз горниот слој на растопот, од каде периодично се отстранува. Нечистотиите (Fe, Si, Zn и Cu) се задржуваат во долниот слој од легурата, каде кристализираат со тек на времето. Во текот на електролизата потрошувачката на графитни електроди и на електролит се проценува на околу 6 % од произведеното количество алуминиум. Овој метод на рафинација е погоден и во секундарното производство на алуминиум, односно добивање алуминиум од негов отпад. Ефикасноста на рафинацијата ќе зависи од составот на отпадот, односно од присутните примеси. Имено, во случај на рафинирање на алуминиумски отпад кој содржи магнезиум процесот ќе биде неефикасен, бидејќи магнезиумот ќе реагира со електролитот.

Со Хупсовиот процес на рафинација во три слоја се добива алуминиум со чистота од 99,99 %.

Доколку е потребен уште повисок степен на чистота, тогаш рафинацијата се врши или со зонско рафинирање (99,9999 % чистота) или со фракциона кристализација (99,995 % чистота).

7.4. Примена

Алуминиумот и неговите легури имаат широка примена во многу различни индустрии, како прехранбената, авионската, градежната, транспортната, фармацевтската итн. (слика 7-6). Во чиста метална форма, алуминиумот најмногу се користи во електронската индустрија за изработка на кондензаторски фолии, хард дискови и чипови. Легирањето со други метали, како Cu, Zn, Mg и Si, го прави поцврст и од некои видови челици. Таква е алуминиумската легура дуралуминиум (Al, Cu, Mn и Mg со до 94% Al) која има широка примена во авионската и автомобилската индустрија. Малата густина на алуминиумот овозможува помала потрошувачка на гориво и емисија на CO_2 . Бидејќи е лесен метал, се користи и за изработка на велосипеди, овозможувајќи да

имаат помала маса а поголема јакост. Бидејќи е нетоксичен метал, наоѓа широка примена во прехранбената индустрија, поточно служи за изработка на амбалажа во која се чува храна или пијалаци. Од алуминиум се изработуваат и многу апарати, како и садови кои се користат во домаќинството. Бидејќи е пластичен и лесно се преработува, од него се изработуваат врати, прозорци и разни облоги за изолација.



Слика 7-6 *Дистрибуција на алуминиумот според примената на светско ниво*

Поглавје 8

Металургија на магнезиум

Содржина:

- 8.1 Вовед
- 8.2 Својства
- 8.3 Постапки за добивање
- 8.4 Пирометалуршко добивање
- 8.5 Електрометалуршко добивање
- 8.6 Примена

8.1 Вовед

Магнезиумот за првпат бил добиен во 1808 г. како посебен метал од страна на англискиот хемичар и физичар Хемфри Дејви (англ. *Humphry Davy*). Во 1833 година Мајкл Фарадеј (англ. *Michael Faraday*) го издвоил во метална форма со електролиза од растоп на магнезиум хлорид. Неговата работа ја продолжил германскиот хемичар Роберт Бунзен (герм. *Robert Bunsen*), кој успеал да добие метален магнезиум во поголеми количества. Модерните ќелии за електролиза кои се користат денес се дизајнирани токму според принципите на Фарадеј и Бунзен.

По маса, магнезиумот сочинува 2,35 % од Земјината кора, а во значителни количества е присутен и во морската вода (0,3 % $MgCl_2$, 0,04 % $MgBr_2$ и 0,18 % $MgSO_4$). Во природата гради преку 200 минерали, а најпознатите се прикажани во табела 8-1.

Доломит. Повеќето доломити се секундарни седименти на метасоматскиот процес меѓу раствори кои содржат магнезиум и варовник. Примарните доломити се ретка појава и настануваат само во води со многу висок салинитет. По хемиски состав, тоа се минерали составени од магнезиум карбонат и калциум карбонат во кој $CaO:MgO$ односот е 1,4 – 1,7. Имаат релативна густина од 2,8 до 2,9 $g \cdot cm^{-3}$ и тврдина од 3,4 до 4

на Мосовата скала. Доломитните кристали се хексагонални и вообичаено имаат бела боја, со нијанси на жолто или кафеаво. Нивните физички и хемиски својства зависат од нивната структура и присутните нечистотии. Според нивната структура, ги делиме на хексагонално ромбични и аморфни. Во споредба со доломитите со аморфна структура, хексагонално ромбичните полесно се мелат, не се лепат за мелницата, слабо се реактивни и се кршливи. За квалитетни се сметаат доломитите со $MgO > 20 \%$, $Fe_2O_3 + Al_2O_3 \leq 1 \%$, $SiO_2 \leq 1 \%$ и $Na_2O + K_2O \leq 0,1 \%$. Најбогатите наоѓалишта на доломит се наоѓаат во Кина, Швајцарија, Италија, Северна Англија и Мексико.

Табела 8-1 *Најпознати минерали на магнезиум*

Вид	Име на минерал	Хемиска формула	Mg (%)
Силикати	Серпентин	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	26,3
	Оливин	$(MgFe)_2 \cdot SiO_4$	34,6
	Талк	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$	19,2
Карбонати	Магнезит	$MgCO_3$	28,8
	Доломит	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$	13,2
Хлориди	Бишофит	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	12,0
	Карналит	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	8,8
Сулфати	Мг сулфат	$MgSO_4 \cdot H_2O$	17,6
	Јарозит	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	9,8
	Полихалит	$MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4,0
	Безводен јарозит	$MgSO_4 \cdot K_2SO_4$	11,7
	Бледит	$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$	7,0

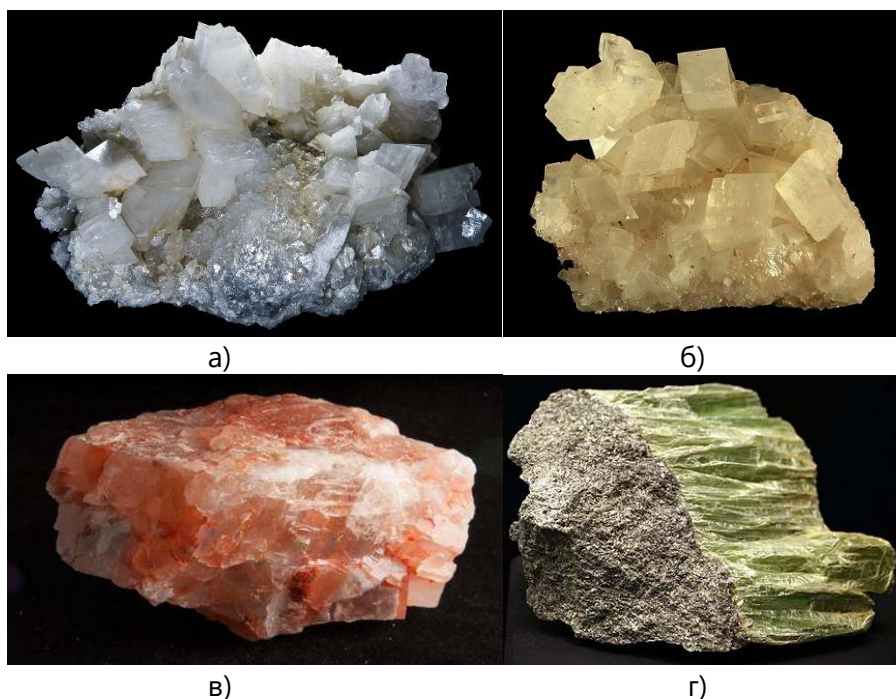
Магнезит – е главната суровина за добивање магнезиум и претставува карбонат со формула $MgCO_3$, кој содржи 47,81 % MgO и 52,19 % CO_2 . Може да се појави во два типа структури – аморфна и кристална. Најчесто има бела или светложолта боја, но таа зависи од присутните нечистотии ($CaCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, Al_2O_3 и SiO_2). Така, кога има поголема

содржина железо има кафеава боја, а при поголема содржина кобалт – светлоцрвена. Има релативна густина од 2,9 до 3,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ и тврдина од 3,5 до 4,5 на Мосовата скала. Најбогатите наоѓалишта на магнезит се наоѓаат во Северна Кореја, Канада, САД, Индија, Австрија, Нов Зеланд и Грција.

Карналит – е комплексна сол составена од MgCl_2 (34,5 %), KCl (26,7 %) и H_2O (38,8 %). Во чиста форма има бела боја, но бидејќи најчесто содржи примеси (NaCl , NaBr , MgSO_4 и FeSO_4) се сретнува во розова, жолта, сива или кафеава боја. Има густина од 1,62 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, и тврдина од 1 до 2. Најбогатите наоѓалишта на карналит се наоѓаат во Русија, Германија и Кина.

Серпентин – има хемиска формула $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Теоретски, тој се состои од 12,9 % H_2O , 44,1 % SiO_2 и 43 % MgO . Најчесто содржи примеси на оксиди од Al , Fe , Ni и Ca , поради што хемискиот состав му варира. Најбогатите наоѓалишта на серпентин се наоѓаат во Русија, Грција, Нов Зеланд, Австрија, Франција, Италија и САД.

На слика 8-1 е прикажан изгледот на овие магнезиумови минерали.



Слика 8-1 Минерали на магнезиум: а) доломит, б) магнезит, в) карналит и г) серпентин

8.2 Својства

Магнезиумот спаѓа во групата лесни обоени метали и се карактеризира со мала специфична маса ($1,738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) и висока хемиска реактивност. Се топи на $651 \text{ }^\circ\text{C}$, а врие на $1107 \text{ }^\circ\text{C}$. Во чиста форма има сребреникаво-бела боја и сјајна површина, која на воздух потемнува како резултат на формирање тенок оксиден филм. Во присуство на влага кородира, при што се покрива со прашест оксид. При топење без троска, која го штити од контакт со воздухот, тој лесно се запалува и дава бел пламен.

Магнезиумот не се раствора во јаки бази и флуорни соли, но лесно се раствора во разблажени минерални киселини. Со многу метали гради легури со добри физичкомеханички својства, поради што наоѓа широка примена во голем број индустрии, од авио до хемиската индустрија. Најпознати негови легури се: Mg–Al (6 – 10 % Al), Mg–Zn–Al–Mn (3 % Zn, 6 % Al, 0,3 % Mn) и Mg–Zn–Zr (4 – 5 % Zn и 0,7 % Zr).

8.3 Постапки за добивање

Разликуваме две групи постапки за добивање магнезиум:

1. **Пирометалуршки постапки**, кои се засноваат на термичка редукција во услови на висока температура и вакуум.

2. **Електрометалуршки постапки** – кои се темелат на електролиза на растоп од MgCl_2 добиен со хлорирање или дехидратација на магнезит, карналит или солена вода.

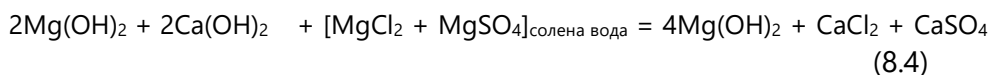
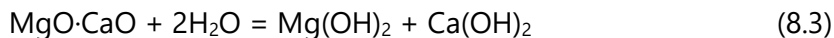
За добивање магнезиум не се користат хидрометалуршки постапки, односно постапки во водени раствори, бидејќи магнезиумот има афинитет кон Cl^- и SO_4^{2-} јоните, при што формира MgCl_2 и MgSO_4 , кои се растворливи во вода и веќе се наоѓаат во раствор од солена вода. Затоа, не постои потреба ниту корист од хидрометалуршко добивање.

8.4 Пирометалуршко добивање

Пирометалуршките процеси како суровина најчесто користат магнезитни и доломитни руди. Доколку се користи магнезитна руда (MgCO_3), таа најпрво се дроби и калцинира на $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, според реакцијата:



Ако како суровина се користи доломитна руда ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), таа најпрво се дроби и калцинира на $1350\text{ }^\circ\text{C}$, а оксидите се третираат со вода за да се добијат хидроксиди од кои по лужење со солена вода преципитира $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Преципитатот се филтрира во вакуум на $90\text{ }^\circ\text{C}$ и откако ќе се запали создава MgO .



Овој процес се темели на фактот дека калциумот има поголем афинитет од магнезиумот кон Cl^- и SO_4^{2-} јоните, што овозможува лужење со солена вода и создавање $\text{Mg}(\text{OH})_2$ преципитат од растворот.

8.4.1 Термичка редуција на MgO

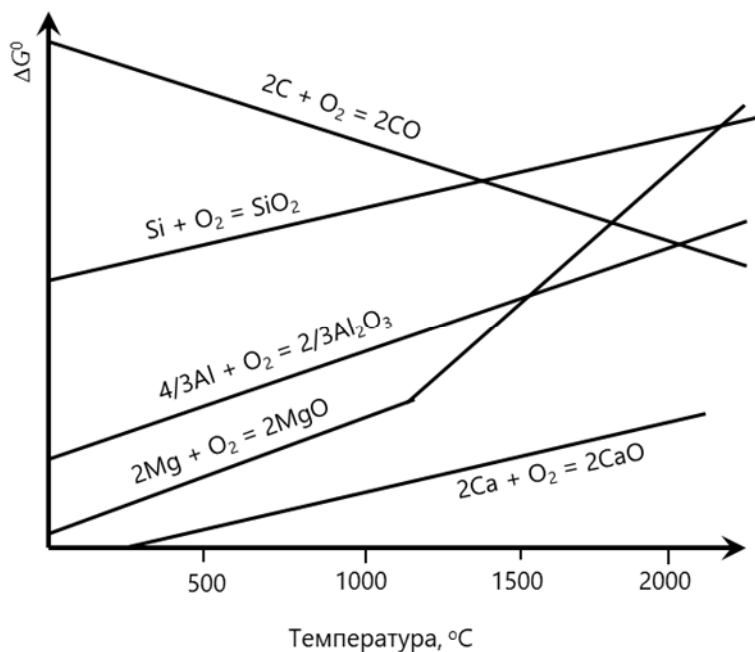
Од дијаграмот за оксиди на Елингхам (англ. *Ellingham*), прикажан на слика 8-2, се забележува дека јаглеродот, алуминиумот или силициумот можат да играат улога на редуценти при термичкото добивање магнезиум. Ова се должи на фактот што овие елементи на високи температури имаат поголем афинитет кон кислородот отколку магнезиумот и формираат стабилни оксиди.

Од дијаграмот на слика 8-2 може да се заклучи дека:

- CaO на која било температура е постабилен од MgO ,
- на температури повисоки од $1550\text{ }^\circ\text{C}$, Al_2O_3 е постабилен од MgO ,
- на температури повисоки од $1850\text{ }^\circ\text{C}$, CO е постабилен од MgO и
- на температури повисоки од $2350\text{ }^\circ\text{C}$, SiO_2 е постабилен од MgO .

Главна потешкотија во добивањето магнезиум е стабилниот оксид кој го формира на ниски температури, што се должи на неговата изразита реактивност. Освен високите температури на кои е возможна редуцијата, потешкотија во добивањето магнезиум претставува и кондензирањето на добиената магнезиумова пареа. Така, при карботермиска редуција реакцијата започнува да се одвива во спротивна насока

(реакција 8.6), а јаглеродот кој се користи во редуцијата со кислород формира CO, кој наместо да биде редуценс се однесува како оксиданс.



Слика 8-2 Елингамов дијаграм на стабилност на оксиди

Зависно од користениот редуценс, разликуваме: (1) **карботермиска**, (2) **алумотермиска** и (3) **силикотермиска редуција**. Во табела 8-2 е дадена споредба меѓу овие три постапки.

Најчесто користена постапка за пирометалуршко добивање магнезиум е силикотермиската редуција, која, пак, од своја страна може да се изведе според:

- *Пиџн метода* (по канадскиот хемичар Лојд Монтгомери Пиџн, англ. *Lloyd Montgomery Pidgeon*),
- *Магнетерм метода* (франц. *Magnetherm*, развиена од француската компанија за алуминиум *Pechiney SA*),
- *МТПП / Минтек метода* (развиена од компаниите Минтек и Еском, *Mintek/Eskom*, во Јужна Африка),
- *Болцано метода* (итал. *Bolzano*, развиена во Италија. Името го добила по истоименото италијанското гратче).

Табела 8-2 Споредба на трите различни видови термичка редуција

Редуција	Карботермиска	Алумотермиска	Силикотермиска
Суровина	Магнезит, јаглерод	Доломит, Al струготини	Доломит, FeSi
Подготовка на шаржа	Калцинирање, пелетизирање	Калцинирање	Калцинирање, добивање FeSi, пелетизирање
Реакција	$MgO_{(s)} + C_{(s)} = Mg_{(g)} + CO_{(g)}$	$3MgO_{(s)} + 2Al_{(l)} = 3Mg_{(g)} + Al_2O_{3(s)}$	$2(MgO \cdot CaO)_{(s)} + Si(Fe)_{(s)} = 2Mg_{(g)} + 2CaO \cdot SiO_{2(s)} + (Fe)_{(s)}$
Температура /притисок	T = 1900 °C P = 1 atm	T = 1650 °C P = 0,85 – 1 atm	T = 1160 °C P = 1,2·10 ⁻⁴ atm

8.4.2 Карботермиска редуција

Јаглеродот е најевтиниот редуценс и иако ретко наоѓа примена и при редуција на MgO. Редуцијата се одвива според реакцијата:



Добиените продукти се во гасна состојба. Температурата на вриење на Mg е 1107 °C, па при ладење под 1400 °C многу брзо се одвива

спротивно насочната реакција. Редуцираниот метал испарува и мора да се кондензира при ниска температура, избегнувајќи ја можноста од формирање карбид. Оваа спротивно насочна реакција (и формирање карбид) може да се спречи доколку редуцираниот метал брзо се лади на 300 °C или доколку се примени вакуум за намалување на парцијалниот притисок на магнезиумовите пари. Најниските температури при кои е возможна редуцијата се прикажани во табела 8-3.

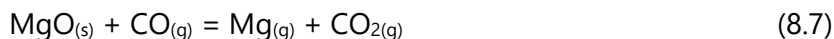
Реакцијата на карботермиска редуција (8.6) се одвива на 1900 °C, а според табела 8-3 на оваа температура треба да се очекува парцијален

притисок на пари од 1 atm. Бидејќи температурата на кондензација е пониска од онаа на редукција, се очекува појава на спротивно насочна реакција (оксидација).

Табела 8-3 Влијание на температурата врз парцијалниот притисок на Mg парите при карботермиска редукција

Бр. на серија	Притисок (atm.)	Температура (°C)
1	1	1840
2	0,131	1630
3	0,0131	1440
4	0,00131	1270

Поповолни услови се обезбедуваат кога овој процес се одвива во вакуум, при што до редукција доаѓа на пониски температури (1400 °C) според реакцијата:



Создадениот CO₂ реагира со вишокот јаглерод и формира CO:



Оваа реакција ја контролира брзината на вкупната реакција на редукција (8.6). Оптималниот притисок на CO при 1400 °C е $1,31 \cdot 10^{-4}$ atm., а при пониски или повисоки вредности на притисокот се намалува брзината на реакцијата на создавање CO. Брзината на редукцијата расте со зголемување на температурата.

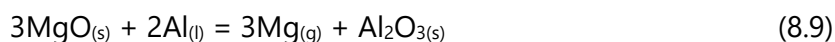
Главни предности на редукцијата во вакуум се:

- Со намалување на притисокот на гасните продукти на реакцијата, се зголемуваат концентрацискиот градиент и брзината на реакцијата;
- Со испумпување на гасните продукти се нарушува рамнотежата кон посакуваната насока на редукција;
- Вакуумот ја намалува можноста за реакција помеѓу металните пари и останатите гасови во гасната атмосфера;

- Намалувањето на парцијалните притисоци на гасовите води кон зголемување на брзината на испарување;
- Во отсуство на кислородна или азотна атмосфера се зголемува стабилноста на голем дел од металите и се обезбедува производство на почист метал.

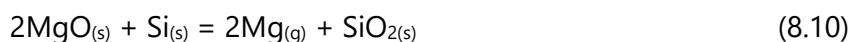
8.4.3 Алумотермиска редукција

Процесот се базира на користење алуминиум како редуценс, но бидејќи тој е поскап метал, оваа метода на редукција не е многу исплатлива. Редукцијата се одвива на 1650 °C во инертна атмосфера според следната реакција:

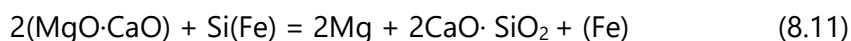


8.4.4 Силикотермиска редукција

Бидејќи силициумот е достапен во форма на феро силициум (Fe–Si), силикотермиската редукција е поисплатлива метода на редукција. Самата редукција се одвива на 2400 °C според следната реакција:



Температурата на редукција може да се намали со примена на вакуум за дестилација на магнезиум, па така таа се снижува повеќе од двојно, од 2400 °C на 1160 °C. Самата редукција се одвива во резервоар, а добиената магнезиумова пареа се лади во кондензатор, каде што кристализира во форма на суров магнезиум. Како суровини во процесот се користат 75 % феро силициум (Fe–Si) и калциниран доломит. Реакцијата на редукција е:

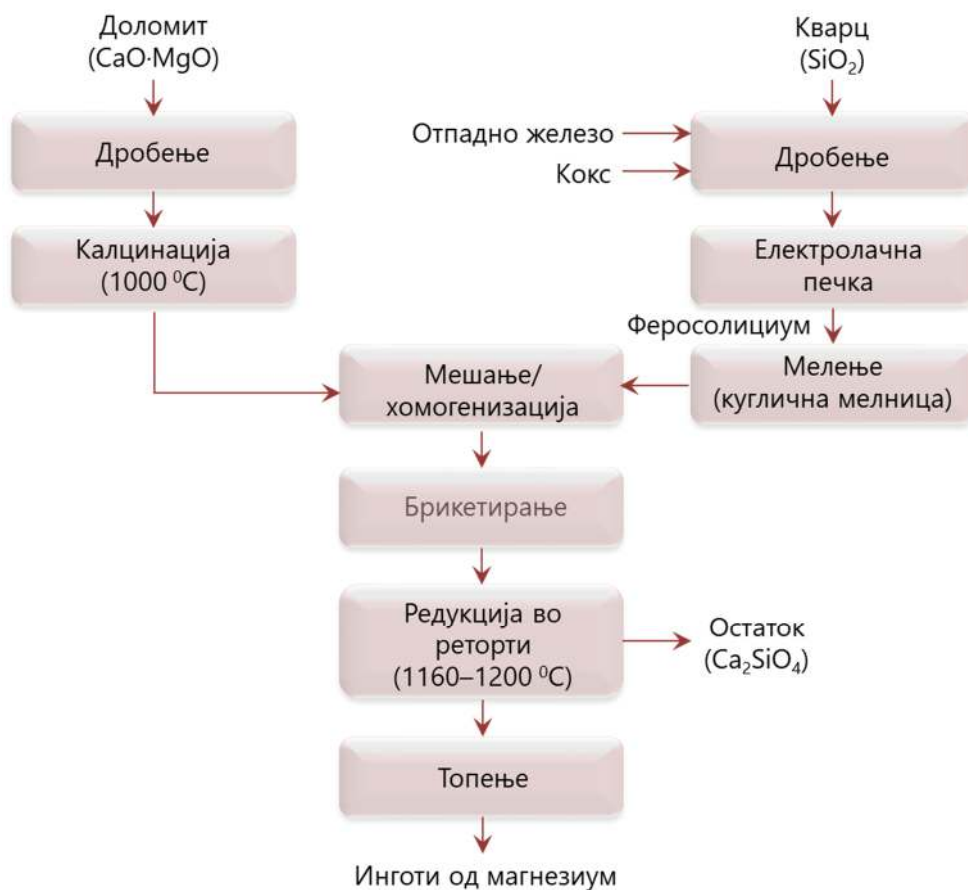


Во зависност од опремата која се користи, разликуваме неколку типа силикотермиска редукција: Пиџн, Магнетерм, МТМП (Минтек) и редукција со Болцано метода.

Пиџн постапка. Во 1941 г. канадскиот хемичар Лојд Монтгомери Пиџн (англ. *Lloyd Montgomery Pidgeon*) го воспоставил силикотермискиот процес за добивање магнезиум. Во овој процес, феро силициум и доломит (брикети составени од издробен и калциниран доломит и флуорит)

се додаваат во надворешно загреван резервоар за дестилација под вакуум. Ова е процес во кој енергијата за редукција се обезбедува со надворешно загревање, и се одвива во 5 етапи:

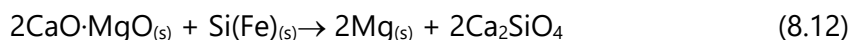
- дробење,
- калцинација,
- брикетирање,
- редукција и
- рафинирање.



Слика 8-3 Шематски приказ на Пиџн процес за добивање магнезиум

На слика 8-3 е даден шематски приказ на Пиџн процесот за добивање магнезиум.

За калцинација на доломитот се користи ротациона печка која работи во температурен интервал од 1000 до 1300 °C. Феро силициумот, пак, се добива со карботермиска реакција на кварцит во електролачна печка на 1600 °C. Калцинираниот доломит и феро силициум се мешаат и брикетираат, пред да се постават на реторта од не’рѓосувачка Ni–Cr легура. На температура од околу 1160 °C доаѓа до редукција на калцинираниот доломит и формирање магнезиумови пареи според реакцијата:



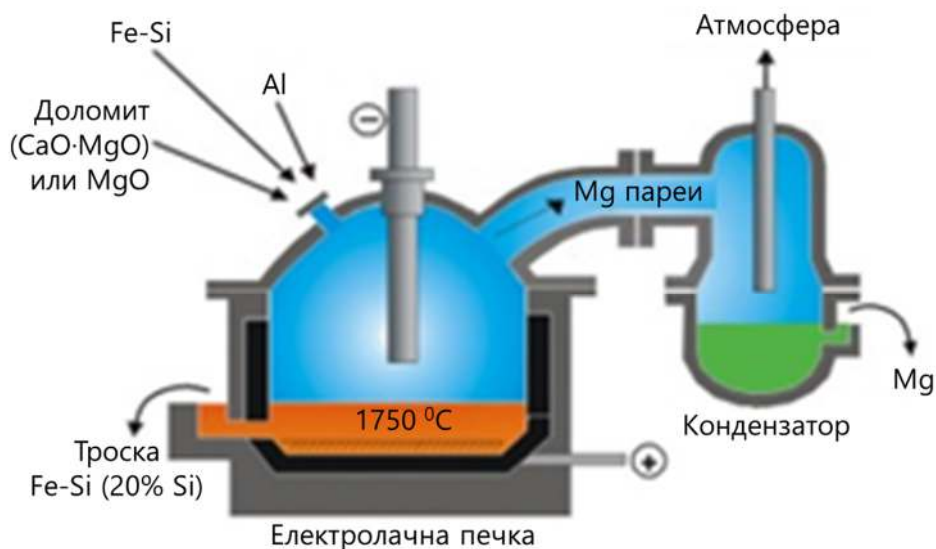
Магнезиумовата пареа кондензира во кондензатор ладен со вода кој се наоѓа надвор од печката. Во процесот се добива високочист магнезиум, бидејќи парцијалните притисоци на примесите (Ca, Fe и Si) се пониски од оној на магнезиумот при работните услови. Но, ниската температура на редукција го забавува процесот и помала е размената на топлина во агрегатот.

Оваа постапка била подобрувана со тек на времето, но и денденес претставува најшироко и најчесто применуван процес за добивање магнезиум. Главни предности на оваа постапка се брзата редукција, малите барања во однос на опремата, едноставност на операциите во кои не се создаваат ниту се ослободуваат токсични гасови, мала инвестиција итн. Главен предизвик е размената на топлина, која ја ограничува големината на реакторот и резултира во релативно бавно производство. Вообичаено, за време од 8 часа и од 128 kg шаржа се добива околу 20 kg Mg. Меѓу главните недостатоци на процесот се и големата потрошувачка на енергија (366 MJ на 1 kg Mg) и загубата на топлина поради карботермиската редукција на кварцит од кој се добива феро силициумот.

Магнетерм постапка. Оваа метода на полуконтинуирана термичка редукција за првпат била применета во Франција во 1960 г. За разлика од Пиџн, обвивката на редукционата печка која се користи кај Магнетерм постапката е изградена од изолациски и јаглеродни материјали кои обезбедуваат високи работни температури од 1300 до 1700 °C. Шаржата е составена од калциниран доломит, феро силициум и калциниран боксит, а добиената троска има повисока температура на топење. Топлината генерирана од електричната струја која минува низ троската може да ја одржува температурата во интервал од 1450 до 1500 °C, а самата троска се добива во течна состојба и не го нарушува вакуумот во печката. Полуконтинуираната термичка редукција опфаќа континуирано

шаржирање и периодично отстранување на троската. Во текот на процесот не се создаваат токсични гасови, и се постигнува голем капацитет на производство иако и потрошувачката е поголема. Како суровина се користат доломит и боксит, а како редуценс се користи феро силициум. Редуцијата се одвива во електролачна печка во која се постигнуваат температури од 1300 до 1700 °C, при кои сите материјали се во течна состојба. Магнезиумовите пари се концентрираат во кондензатор во гасовита или течна состојба, а целиот производствен процес трае 16 – 24 часа. Дневното производство со овој процес генерално изнесува околу 3 – 8 t, а од секои 7 t суровини може да се произведе 1 тон метален магнезиум.

Минтек/МТМП постапка. Во 2004 г. компаниите Минтек и Еском во Јужна Африка го вовеле Минтек термичкиот процес, кој користи феро силициум како редуценс за добивање магнезиум од доломит или MgO во електролачна печка.



Слика 8-4 Шематски приказ на Минтек/МТМП процес за добивање магнезиум

Процесот се одвива при температури од 1700 до 1750 °C, а добиената магнезиумова пара се збогатува во кондензатор и се испушта во течна состојба. Овој процес е континуиран и дозволува брзо испуштање на создадената троска при атмосферски притисок. На слика 8-4 е даден шематски приказ на Минтек процесот.

Овој процес обезбедува поголема продуктивност од Пиџн процесот, но повисоките работни температури резултираат во поголеми содржини на присутни примеси во магнезиумот. Имено, чистотата на магнезиумот добиен со овој процес изнесува 97,86 %, додека на оној добиен со Пиџн процесот е 99,68 %. Повисокиот процент на примеси бара дополнителна фаза на рафинација, што дополнително ги зголемува трошоците.

Во табела 8-4 е дадена споредба на перформансите на овој процес со оние на Пиџн и Магнетерм постапката.

Табела 8-4 Споредба на параметрите на различните методи за добивање магнезиум

Силикотермиски процес	Пиџн	Магнетерм	Минтек
Притисок (atm.)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,85
Температура ($^{\circ}\text{C}$)	1100 – 1200	1550 – 1600	1700 – 1750
Капацитет на ден	50 kg	20 t	100 t

Балцано постапка. Оваа метода е развиена во поново време во Италија и претставува модификација на Пиџн процесот. Процесот се одвива во вакуум и користи внатрешно електрично загревање, со што обезбедува помала потрошувачка на енергија во однос на другите методи. Како суровина за добивање магнезиум се користи доломит. Главна разлика во однос на останатите методи е тоа што по калцинацијата и брикетирањето на доломитот и фери силициумот се користи електричен грејач, кој директно ги загрева брикетите наместо да се загрева целата редукциона печка. Притисокот во печката е 3 Pa, а температурата на редукција изнесува 1200°C . За производство на 1 kg се трошат 7 – 7,3 kWh енергија, за разлика од другите методи на редукција кои бараат значително поголемо количество струја за одвивање на процесите.

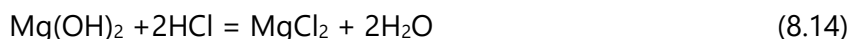
8.5 Електрометалуршко добивање

Постојат повеќе методи за електрометалуршко добивање магнезиум, но најширока примена имаат:

1. Доу постапка (*Dow*), која како суровина користи солена (морска) вода и
2. Хлорирање на MgO.

8.5.1 Доу постапка

Солената (морската) вода содржи само 0,13 % Mg во форма на MgCl₂ и MgSO₄. Најпрво, се врши испарување на солената вода, а потоа се додава вар за да се добие Mg(OH)₂. Преципитатот од магнезиум хидроксид се филтрира и се третира со 10 % HCl, при што се формира MgCl₂ раствор, кој потоа испарува и формира чисти кристали на MgCl₂·6H₂O.

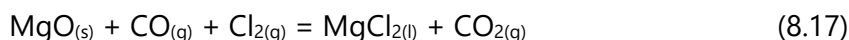
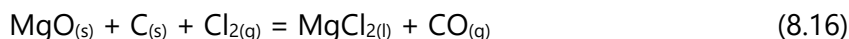


8.5.2 Хлорирање на MgO



Горната реакција е термодинамички возможна при температури од 250 – 300 °C и 25 – 30 % (vol.) концентрација на хлор. При вакви работни услови, брзината на реакцијата е многу мала и неисплатлива за комерцијална примена. Затоа, се пристапува кон одвивање на реакцијата при повисоки температури (500 – 700 °C) и повисоки концентрации на гас (80 – 90 % vol.).

Реакцијата се одвива во ќелија, а како електролит се користи MgCl₂. При електролиза на анодата се ослободува гасен хлор, како резултат на реакцијата: MgCl₂ → Mg²⁺ + 2Cl⁻, кој врши хлорирање на MgO. Добие-ниот хлор на анодата не е чист и главно содржи кислород како примеса. Поради присуството на кислород може да дојде до обратната реакција и повторно создавање оксид MgO. За да се спречи ова, се зголемува температурата на 800 – 1000 °C и се додава јаглерод (во форма на кокс или јаглен) за да се врзе со кислородот. Притоа, се одвиваат реакциите:

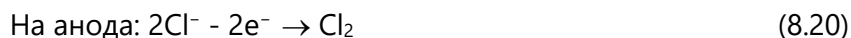


Бидејќи хлорирањето се изведува во присуство на редуценс (јаглерод), овој процес се нарекува уште и редуционо хлорирање. Температурата на топење на $MgCl_2$ е $718\text{ }^\circ C$, па затоа при температури на хлорирање тој е во течна состојба.

8.5.3 Електролиза

Електролиза на $MgCl_2$ во водени раствори не е возможна од две причини. Најпрво, магнезиумот е силно електропозитивен елемент ($Mg = Mg^{2+} + 2e^-$, $E^0 = 2,37$; $H_2 = 2H^+ + 2e^-$, $E^0 = 0,0$), па поради дисоцијата на вода, започнува да се ослободува водороден гас на катодата, наместо да дојде до таложење на метален магнезиум. Второ, магнезиумот е силно реактивен метал, па ослободените магнезиумови пари ќе реагираат со кислородот настанат со дисоцијацијата на водата и ќе се формира MgO .

Затоа, екстракцијата на магнезиум се врши во растоп од негова сол, $MgCl_2$, при што се одвиваат следните реакции:



Наталожениот магнезиум и ослободениот гасен хлор не смеат да дојдат во контакт, бидејќи повторно ќе се создаде $MgCl_2$. За да се обезбедат вакви услови се користи или разделна бариера или се усогласуваат вредностите на густината и површинскиот напон на растопот. Бидејќи магнезиумот е силно реактивен метал, создадениот Mg на катодата треба да се заштити од надворешната атмосфера за да се спречи можно-то оксидирање и формирање MgO . Затоа електролизата се одвива во инертна атмосфера. $MgCl_2$ кој се користи во процесот треба да е безводен, во спротивно може да предизвика создавање водена пара во растопот, зголемување на напонот на ќелијата и други потешкотии кои негативно влијаат врз процесот.

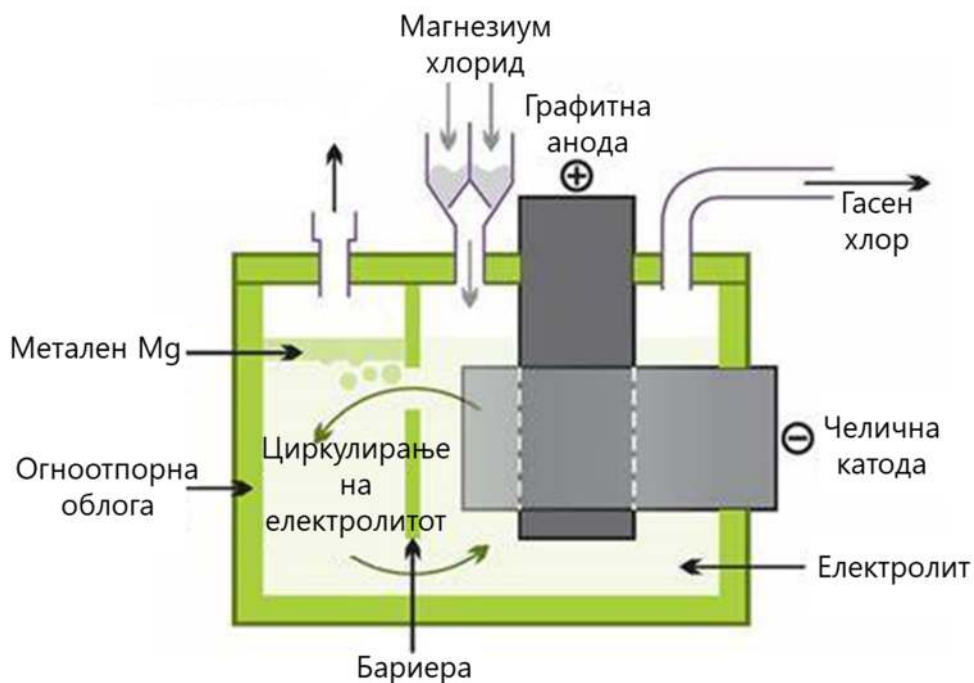
$MgCl_2$ има слаба електроспроводливост, висока температура на топење ($718\text{ }^\circ C$), мала специфична маса, висока вискозност и висок површински напон. Затоа, во $MgCl_2$ се додаваат и реагенси, како KCl , $NaCl$ и $CaCl_2$, кои се стабилни и не реагираат со формираните магнезиум. Понекогаш за

подобрување на ефикасноста на електролизата се користи и растоп на карналит ($MgCl_2$, KCl) или други додатоци (адитиви), како NaF , CaF_2 итн.

Ќелијата е обезбедена и со разделна бариера, за да се спречи контактот помеѓу наталожениот магнезиум на катодата и хлорот ослободен на анодата, но и за да се заштити ќелијата од евентуален краток спој.

За оптимални својства на растопот се сметаат:

- добра електроспроводливост,
- ниска точка на топење (поради додадените адитиви, точката на топење се намалува од $718\text{ }^{\circ}C$ на околу $550\text{ }^{\circ}C$),
- висока специфична маса (за лесно отстранување на магнезиумот, тој треба да плови на површината на растопот, па специфичната маса на растопот треба да биде повисока од онаа на металниот магнезиум) и
- ниската вискозност и површински напон на растопот обезбедуваат услови за пловење на магнезиумот на површината на бањата.



Слика 8-5 Ќелија за електролитско добивање магнезиум

Келијата за добивање Mg е прикажана на слика 8-5. Како електроди се користат графитна прачка (анода) и челични лимови (катода). Температурата во растопот се одржува на 670 – 750 °C, а загревањето го обезбедуваат висока струја (50 kA) и низок напон (6,6 V). Растопениот магнезиум плови над растопот и периодично се отстранува од келијата. Хлорот, кој во гасовита состојба се ослободува на анодата, се собира и се користи за хлорирање MgO и формирање MgCl₂. Со овој процес се добива магнезиум со 99,5 % чистота, додека останатите 0,5 % претставуваат примеси, како Fe, Si, Al, Cu, Ni, Na, K и Ca. Примесите силно влијаат врз механичките својства и врз корозивната отпорност на металниот Mg.

8.5.4 Рафинација на електролитски магнезиум

Разликуваме две постапки за рафинација на магнезиум добиен по пат на електролиза: фузија со адитиви за отстранување на неметалните примеси и ретортирање за отстранување метални примеси.

Фузија со адитиви. Ова е постапка во која се користи смеса од MgCl₂, KCl, NaCl, CaCl₂ и MgO и служи за отстранување исклучиво на неметалните примеси. Додадените адитиви се користат за да се заштити металот од атмосферска оксидација и за да се отстранат нечистотиите во форма на троска. Најпрво, растопениот метал темелно се меша со адитивите и целата шаржа се топи. Потоа, растопот се остава кратко време за да се сталожи при температура од 700 °C, сè додека не се создаде цврста кора од троска на површината која се крши, а рафинираниот магнезиум се излева.

Ретортирање. Оваа рафинациска постапка служи за отстранување метални нечистотии по пат на испарување во реторти под вакуум. Поради високиот напон на пареи на магнезиумот, тој лесно може да се оддели од примесите (Fe, Si, Al, Cu, Ni, Ca и др.) по пат на испарување. Но, некои примеси, како Na и K, имаат напон на пареи многу близок до оној на пареите на магнезиум. Сепак, со строга контрола на вакуумот дури и овие примеси можат да се отстранат од магнезиумот. Апаратот за рафинација е составен од: 1) запечатена реторта чиј долен дел служи како испарувач и горен дел ладен со вода кој служи како кондензатор, 2) вакуум апарат кој го намалува оксидирачкиот ефект на воздухот, и 3) штит за одвојување меѓу испарувачот и кондензаторот. Магнезиумот добиен со електролиза се загрева во реторта под вакуум на 600 °C. На 450 – 550

$^{\circ}\text{C}$ магнезиумовите пари кондензираат во горниот дел на ретортата создавајќи светли кристали. На средишниот дел од ретортата се добива најчист магнезиум, бидејќи во горниот дел Mg може да биде контаминиран со лесно испарливи примеси (како Na и K), додека во долниот дел на ретортата може да биде контаминиран со помалку испарливи примеси (како Al). Затоа, магнезиумовите кристали формирани во средишниот дел на ретортата се одвојуваат од остатокот, повторно се топат (прашок од S се додава на нивната површина за да се спречи оксидацијата со SO_2 гас) и се излеваат во посакуван калап. На овој начин се добива метален Mg со степен на чистота од околу 99,99 %.

8.6 Примена

Магнезиумот е најлесен од комерцијално користените метали, а предност му е тоа што лесно машински се обработува без оштетување на опремата. Може да се лее, да се вала и извлекува (со исклучок на ладно извлекување). Во чиста форма, тој служи како редуценс за добивање некои метали, како U, Ti, Zr, Be, V и др., а, исто така, се легира и со други метали, како Al, Zn, Pb и други обоени метали. Со согорување на Mg и неговите легури се развива интензивна светлост и висока температура, па овие својства го прават применлив во пиротехниката и фотографската техника. Во хемиската индустрија се применува за дехидратација на органските соединенија и за органска синтеза. Во индустријата на челик тој се користи како дезоксиданс.

Во чиста форма има слаби механички својства и не може да се користи како конструкциски материјал. Затоа се легира со други метали градејќи легури кои имаат широка примена во авионската, ракетната и автомобилската индустрија. Неговите легури лесно се валаат, пресуваат, коваат, брусат и заваруваат. Но, нивен главен недостаток е слабата корозивна отпорност во воздух, но и во обична и солена вода.

Поради одличните гравирачки карактеристики на магнезиумот од него се изработуваат плочи кои се користат во печатарството и текстилната индустрија.

Батериите со суви ќелии и со магнезиумска анода имаат двојно поголем капацитет од обичните цинкови батерии.

Изразито негативниот електроден потенцијал (висок аноден карактер) го прави многу погоден за примена како жртвувана анода за катодна заштита на металите, пред сè, на цевководи, резервоари за складирање и подземни кабли.

Во поново време, се користи како ортопедски биоматеријал во медицината. Во однос на други слични материјали, тој е посличен и покомпатибилен со човечки коски и обезбедува нивна подобра еластичност и цврстина. Исто така, помага во метаболичките реакции, обезбедува добра биокомпатибилност и не е токсичен.

Литература

1. S. Kumar Dutta, D. R. Lodhari, *Extraction of Nuclear and Non-ferrous Metals*, Springer Nature, Singapore, 2018.
2. Н. Начевски, *Металургија на обоени метали*, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 1993.
3. M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper – fifth edition*, Elsevier Ltd, Oxford, 2011.
4. N. Pacović, *Hidrometalurgija, Bakar-Bor*, 1980.
5. С. Хаџи Јорданов, П. Пауновиќ, *Електролиза - Теорија и Технологија*, учебник, Технолошко-металуршки факултет, Скопје (2008).
6. X. Василев Ѓорданов, *Хидрометалургија на цветните метали*, Техника, Софија 1980.
7. A. Siegmund, *Secondary Lead Smelting at the Beginning of 21st Century*, Proceedings of EMC, Düsseldorf, 2011.
8. L. Neiström, *Characterisation of Used Lead-Acid Batteries for Feed Optimisation in Secondary Lead Production*, master's Thesis, Luleå University of Technology, Sweden, 2018.
9. R. J. Sinclair, *The Extractive Metallurgy of Zinc*, Spectrum Series Volume Number 13, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Australia, 2005.
10. K. Zhao, F. Gao, Q. Yang, *Comprehensive Review on Metallurgical Upgradation Processes of Nickel Sulfide Ores*, Journal of Sustainable Metallurgy, 8 (2022) 37-50.

11. F. Crundwell, M. Moats, V. Ramachandran, T. Robinson, W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*, Elsevier Ltd., Oxford, 2011.
12. M. Gasik, V. Dashevskii, A. Bizhanov, *Ferroalloys: Metallurgy of Cobalt*, Springer Nature, Switzerland, 2020.
13. Q. Dehaine, L. T. Tijsseling, H. J. Glass, T. Töormänen, A. R. Butcher, *Geometallurgy of cobalt ores: A review*, *Minerals Engineering*, 160 (2021)106656.
14. M. Sadegh Safarzadeh, M. S. Bafghi, D. Moradkhani, M. Ojaghi Ilkhchi, *A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources*, *Minerals Engineering*, 20 (2007) 211–220.
15. F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.
16. R. Lumley, *Fundamentals of aluminium metallurgy-Production, processing and applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2011. Z
17. S. Seetharaman, *Aluminium Production, Treatise on Process Metallurgy-Volume 3:839-917*, Elsevier Ltd, Oxford, 2014.
18. W. Haupin, *Aluminium Production and Refining, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, pages 132-141, Elsevier Ltd. Oxford, 2001.
19. L. Wu, F. Han, G. Liu, *Comprehensive Utilization of Magnesium Slag by Pidgeon Process*, Springer Nature, Singapore, 2021.
20. W. Wulandari, G. Brooks, M. Rhamdhani, B. Monaghan, *Magnesium: current and alternative production routes*, *Chemeca: Australasian Conference on Chemical Engineering*, Wollongong, 2010.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин без претходна писмена согласност на авторот

Е-издание: https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Metalurgija_na_oboeni_metali.pdf

