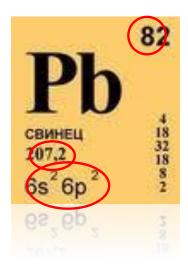
Металлургия свинца



Общие сведения

Атомный номер



Электронная конфигурация

Атомная масса



Физические свойства

- Металл синевато-серого цвета, свежий излом его имеет сильный металлический блеск
- Температура плавления 327,4 °C
- Температура кипения 1745 °C
- Плотность твердого свинца 11,3 г/см³
- Плотность жидкого свинца 10,7 г/см³ (при 327,4 °C) и 10,08 г/см³ (при 850 °C)
- Свинец плохой проводник тепла и электричества (теплопроводность составляет 8,5 %, а электропроводность
 - 10,7 % от тепло- и электропроводности серебра)
- Свинец наиболее мягкий из всех тяжелых цветных металлов

Химические свойства

- В сухом воздухе свинец не изменяется. Во влажном и содержащем углекислый газ воздухе свинец тускнеет, покрываясь пленкой PbO₂, которая превращается в основной карбонат 3PbCO₃·Pb(OH)₂.
- Расплавленный свинец в присутствии воздуха медленно окисляется до PbO₂, которая при повышении температуры превращается в глет PbO.
- При продолжительном нагревании расплавленного свинца на воздухе от 330 °C до 450 °C образующийся глет превращается в трехоксид Pb_2O_3 ($PbO\times PbO_2$), в интервале от 450 °C до 470 °C образуется сурик Pb_3O_4 . Как Pb_2O_3 , так и Pb_3O_4 при повышении температуры разлагаются:

$$Pb_3O_4 = 3PbO + 1/2O_2$$
.

Химические свойства

- Вода реагирует со свинцом лишь в присутствии кислорода и при продолжительном действии образует рыхлый гидрат свинца Pb(OH)₂
- Соляная и серная кислоты действуют только на поверхность свинца, так как образующиеся хлорид и сульфат свинца почти нерастворимы и предохраняют металл от действия кислот. Концентрированная серная кислота растворяет свинец при температуре более 200 °C. Лучшим растворителем свинца является азотная кислота
- Пары свинца и его соединений ядовиты



Рудное сырье

Основным природным сырьем для производства свинца (и цинка) являются сульфидные полиметаллические руды: свинцово-цинковые, медно-свинцово-цинковые (полиметаллические) (Алтай, Восточный Казахстан) и медно-свинцовые (Центральный Казахстан)

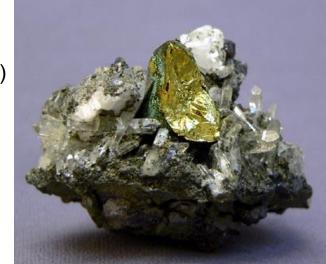
- Кроме свинца, цинка и меди, руды содержат: Fe, Au, Ag, Cd, Bi, Sn, As, Sb, Tl, Se, Te, Ge, In, S и другие металлы
- Содержание элементов в свинцово-цинковых рудах колеблется, %: Pb 0,5-10; Zn 1-13; Fe 1-10; Cu 0,5-2; SiO₂ 18-20; S 15-20. Полиметаллические руды характеризуются более высокой концентрацией цинка при одновременном присутствии меди, %: Pb 0,3-7,5; Zn 2-18; Cu 0,5-3
- Из-за невысокого содержания в рудах основных металлов (0,5-10 % Pb и 1-13 % Zn) они непосредственно в металлургическую переработку не поступают. Их предварительно обогащают методами селективной или коллективной флотации с последующей селекцией
- Свинцовые концентраты содержат, %: Pb 30-80; Zn 2-14; Cu до 10; Fe 2-16; S 12-28; SiO₂ 2-13, а также Ag 300-3500 г/т и Au 2-150 г/т. Концентрация Sb, As, Sn и Bi (каждого) колеблется от тысячных до десятых долей процента
- Основные месторождения свинецсодержащих руд в России расположены на Северном Кавказе, в районе Дальнего Востока, Восточной Сибири и Урала.



PbS — галенит (86,6 % свинца)



- Сфалерит ZnS (67,1 % цинка)



МИСиС

Халькопирит CuFeS₂ -



Добыча руды



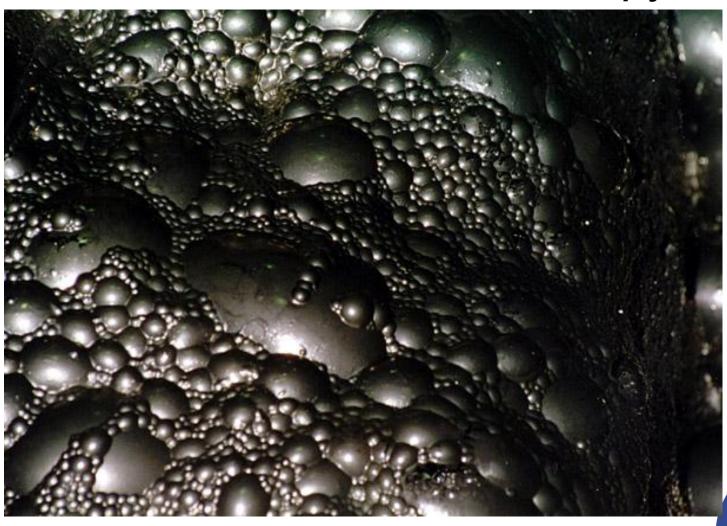
Руда (от 0,5 до 10 % Рb)



Дробление и измельчение руды



Флотационное обогащение руды



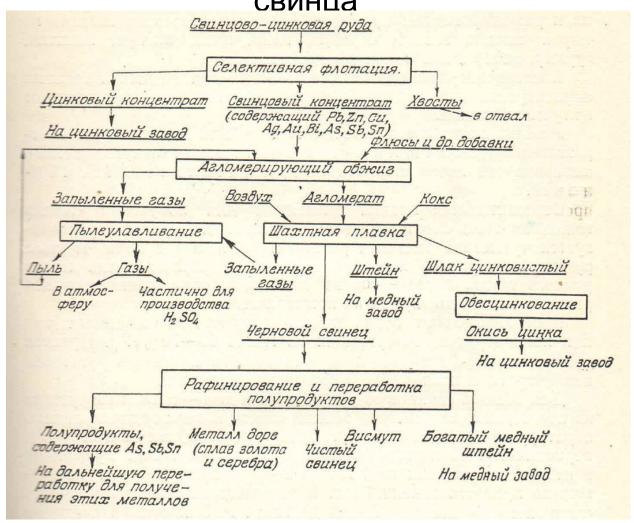
Принципиальные технологические схемы получения свинца из сульфидных концентратов

- Металлический свинец из сульфидных концентратов принципиально можно получить, используя два типа технологических схем: пирометаллургическую и гидрометаллургическую.
- Промышленное производство свинца из минерального сырья базируется на пирометаллургических способах его получения.
- Гидрометаллургические способы пока не получили широкого распространения в промышленности в виду трудности подбора дешевого и хорошего растворителя соединений свинца, их технологического несовершенства и экономической неконкурентоспособности.
- Технологические схемы производства свинца из концентратов можно укрупнено представить в виде **трех групп технологических процессов**:
 - Первая группа объединяет технологические переделы выплавки чернового свинца.
 - Вторая группа состоит из операций рафинирования чернового свинца.
- Третья группа охватывает технологические процессы **переработки полупродуктов** (пылей, возгонов, шлаков, газов, съемов, плавов и др.), образующихся в первых двух группах процессов, с целью дополнительного извлечения свинца и других ценных спутников.

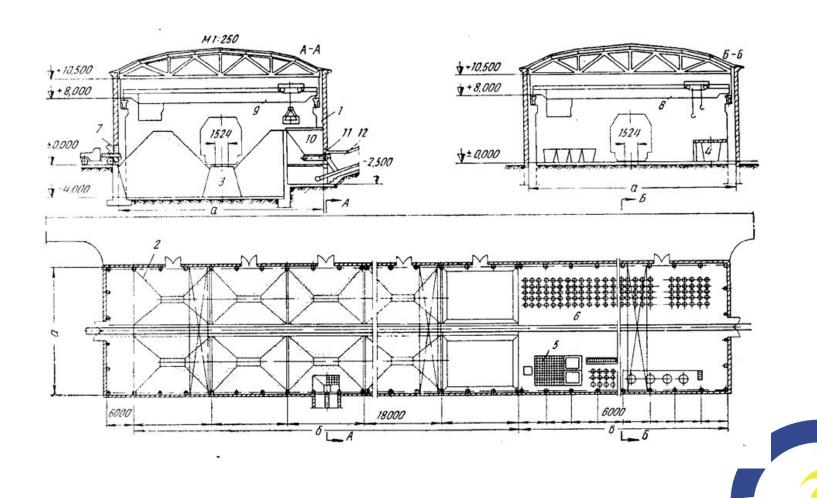
Принципиальные технологические схемы получения свинца из сульфидных концентратов

- Возможны три пирометаллургических способа получения **чернового свинца** из концентратов:
- 1) классическая восстановительная плавка предварительно обожженного и спеченного концентрата (агломерата);
- 2) реакционная (автогенная) плавка;
- 3) осадительная плавка.
- Основное количество свинца из сульфидных концентратов получают по классической (традиционной) схеме: агломерация шахтная плавка. По данным Международной группы по изучению свинца и цинка в странах с развитой рыночной экономикой во второй половине 80-х годов прошлого столетия действовали 50 свинцовых заводов общей производительностью около 3 млн. тонн свинца в год. С применением традиционной технологии и технологии «Империал Смелтинг» в том числе ежегодно получали около 88 % первичного свинца.
- Очистку чернового свинца от примесей проводят по одному из двух методов: пирометаллургическим (огневым) (с применением периодических или непрерывных технологических процессов), используемых на всех заводах России и СНГ и большинстве зарубежных предприятий, и электролитическим (по существу, комбинированным: огневое обезмеживание и последующее электролитическое рафинирование в водных растворах), которым рафинируют около 20 % общего количества свинца.

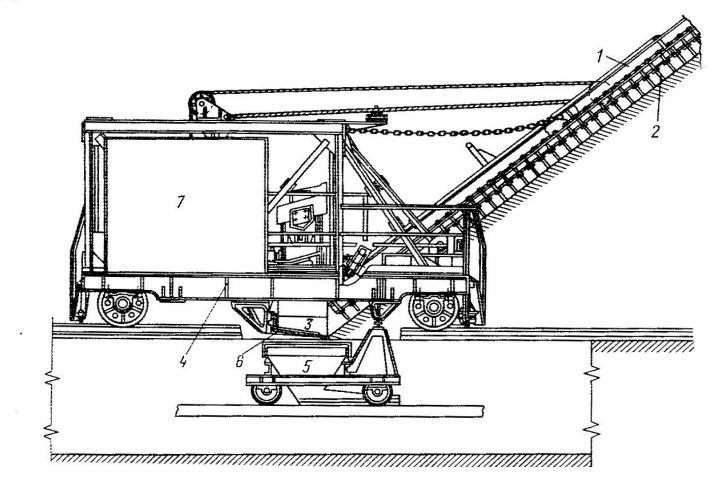
Традиционная технологическая схема получения свинца



Склад шихтовых материалов



Шихтовочная машина



1-рама-рыхлитель;2-зубья;3-скребковый транспортер;4-ходовое колесо;5-воронка перезагрузки шихты на конвейер;6-нож скребкового транспортера;7-кабина машиниста ;

Окислительный агломерирующий обжиг свинцовых концентратов

Целью окислительного агломерирующего обжига свинцовых сульфидных концентратов является:

- 1) максимально полное окисление сульфидов свинца и других металлов с переводом их в оксидную форму;
- 2) окускование обжигаемого материала в прочный, пористый, газопроницаемый, крупно-кусковый агломерат;
- 3) отгонка летучих соединений металлов-примесей из обжигаемого концентрата;
- 4) получение сернистых газов, пригодных для утилизации в виде серной кислоты. К свинцовому агломерату предъявляются следующие требования:
- 1) агломерат должен быть прочным;
- 2) обладать хорошей пористостью;
- 3) содержать минимальное количество серы (если не требуется ее оставлять в агломерате в небольшом количестве для получения штейна при плавке);
- 4) соответствовать расчетному химическому составу шихты для шахтной плавки,

Основные химические реакции агломерирующего обжига свинцовых концентратов

Галенит при нагревании в присутствии кислорода воздуха воспламеняется и окисляется до глета по реакции

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

$$2PbS + 3,5O_{2} = PbO + PbSO_{4} + SO_{2}$$

Металлический свинец образуется при обжиге при твердофазном взаимодействии сульфида свинца с его оксидом при температуре менее 885 °C:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_{2}$$
.

Образовавшийся металлический свинец частично вновь окисляется до глета как кислородом воздуха, так и в результате химического взаимодействия с другими оксидами или сульфатами, например:

$$Pb + PbSO_4 = 2PbO + SO_2$$

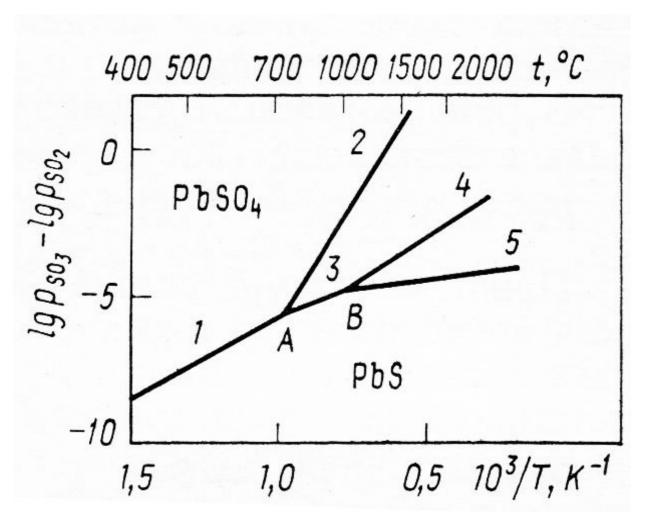
В агломерате всегда присутствует металлический свинец. Количество его возрастает по мере обогащения агломерата свинцом и обеднения по кремнезему.

Основная часть глета в агломерате вступает во взаимодействие с кремнеземом, образуя силикаты свинца:

$$nPbO + SiO_2 = nPbO \cdot SiO_2$$

Это полезный процесс - силикаты свинца легкоплавки и смачивают твердые частицы шихты при их спекании. Кроме того, при этом сокращается летучесть соединений свинца.

Термодинамическая диаграмма состояния системы Pb-S-O



Кинетика окисления сульфида свинца при 800°C

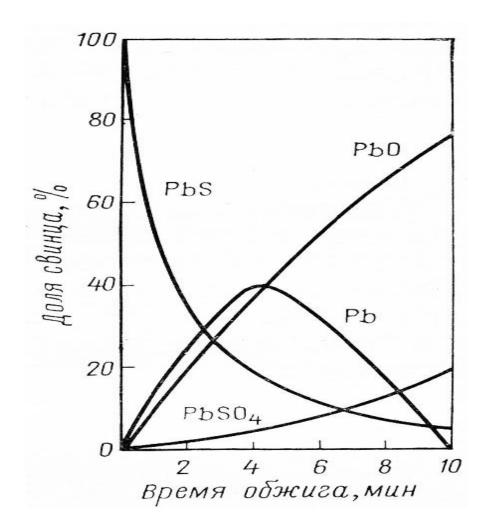
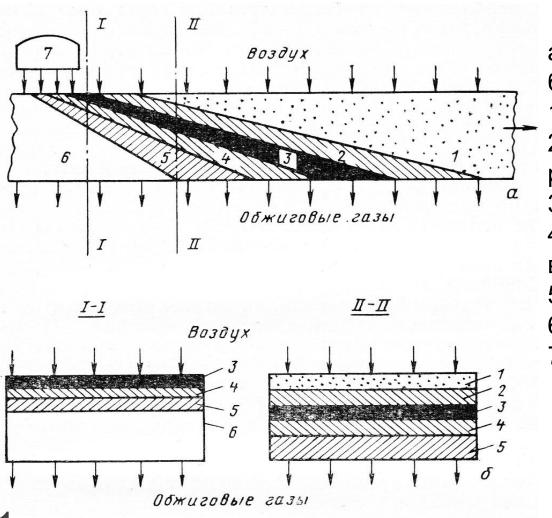




Схема распределения зон в слое шихты при агломерирующем обжиге с прососом воздуха



а-продольное сечение слоя; б-поперечное сечение слоя; 1- охлажденный агломерат; 2-зона охлаждения агломерата и нагрева воздуха; 3-зона обжига и спекания; 4-зона подогрева шихты до воспламенения; 5-зона сушки шихты; 6-холодная шихта; 7-зажигательный горн;



Технология агломерирующего обжига свинцовых концентратов

Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов на прямолинейных агломерационных машинах проводят по различным технологическим схемам:

- 1) Двухстадийный (или двухступенчатый) обжиг: при первом обжиге снижают содержание сульфидной серы в полуобожженном продукте до 6 8 %, после чего этот полупродукт дробят, увлажняют и подвергают второму (окончательному) обжигу, при котором получают агломерат, пригодный для плавки (1-2 % сульфидной серы);
- 2) Одностадийный (или одноступенчатый) обжиг: приготовленную шихту, состоящую из сульфидных концентратов, флюсов и оборотных материалов разбавляют оборотным агломератом по сульфидной сере до 6-8 % и за один прием обжигают с получением агломерата, пригодного для плавки. При этом большую часть агломерата дробят до крупности 6-8 мм и возвращают в шихту для разбавления по сере, а меньшую часть в виде крупнокускового агломерата используют для плавки. Поэтому одноступенчатый обжиг называют обжигом с возвратом. Одноступенчатый обжиг позволяет получить агломерат более высокого качества, но при этом снижается производительность машин по обжигаемому концентрату;
- 3) Комбинированный обжиг, когда вся шихта подвергается одноступенчатому обжигу, а какойнибудь компонент шихты, наиболее богатый по сере (например, пиритный концентрат) двухстадийному обжигу. В данном варианте уменьшается количество оборотного агломерата для разбавления шихты по сере.

На большинстве заводов применяется одноступенчатый обжиг - обжиг с возвратом.

Технология агломерирующего обжига свинцовых концентратов

В зависимости от способа подвода воздуха к обжигаемой шихте на агломерационной машине различают:

- 1) обжиг с просасыванием воздуха сверху вниз через слой шихты, перемещаемой над вакуумными камерами (классический вариант);
- 2) обжиг с дутьем снизу вверх через слой шихты, перемещаемой над дутьевыми камерами.

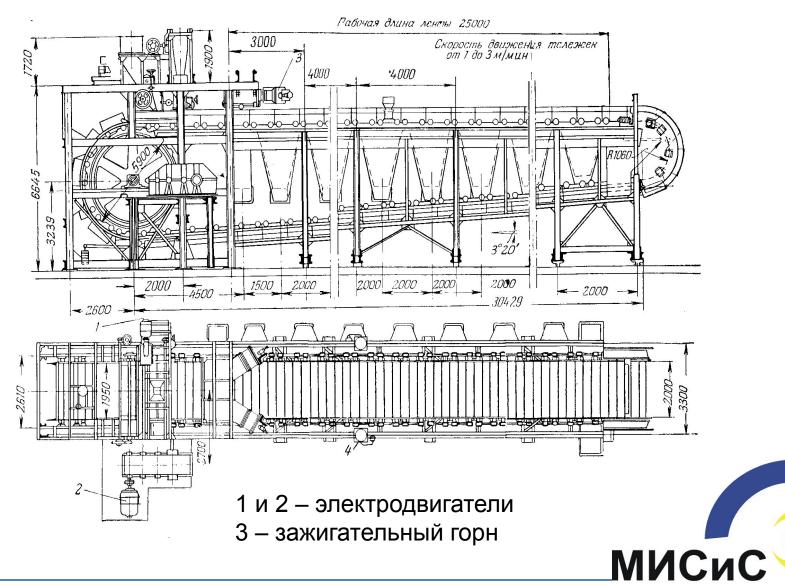
Обжиг с просасыванием воздуха несколько уплотняет шихту за счет вакуума, обеспечивая получение более прочного агломерата, но при этом образуется больше металлического свинца. Это снижает производительность агломашины.

Обжиг с дутьем разрыхляет шихту, повышая ее газопроницаемость. При этом лучше используется воздух на окисление сульфидов металлов, повышается концентрация сернистого ангидрида в обжиговых газах и повышается производительность машины по годному агломерату за счет меньшего образования металлического свинца.

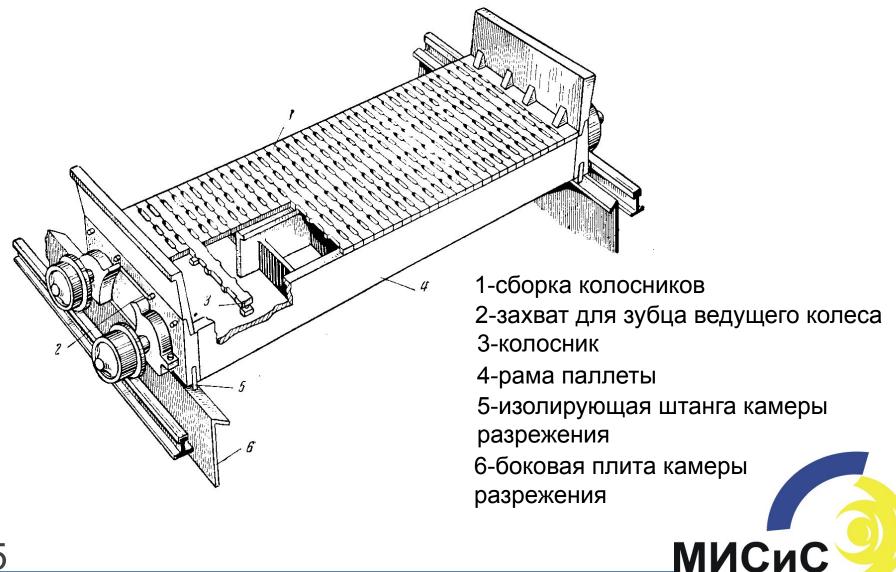
Обжиг с дутьем применяется на большинстве заводов мира.

Удельная производительность агломерационных машин с дутьем составляет 13-18 $T/(M^2 \cdot CyT)$ против 8-10 $T/(M^2 \cdot CyT)$ на машинах с прососом воздуха через слой шихты.

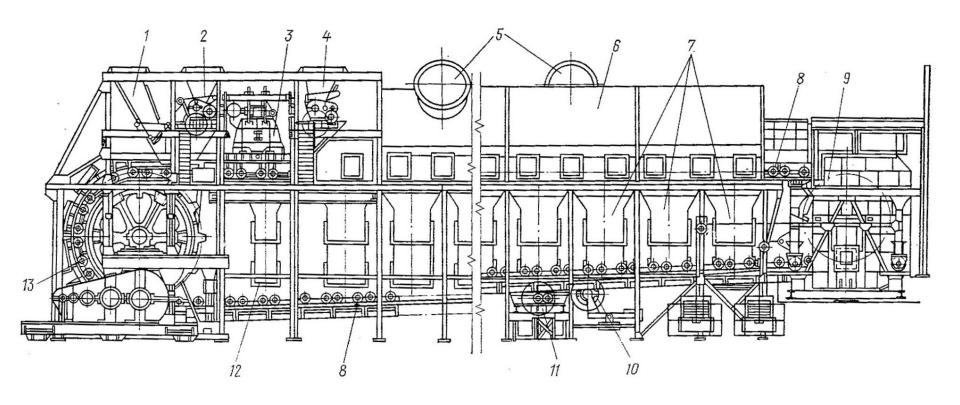
Прямолинейная агломашина с прососом



Паллета агломерационной машины



Агломерационная машина с дутьем АКМНД-3-75

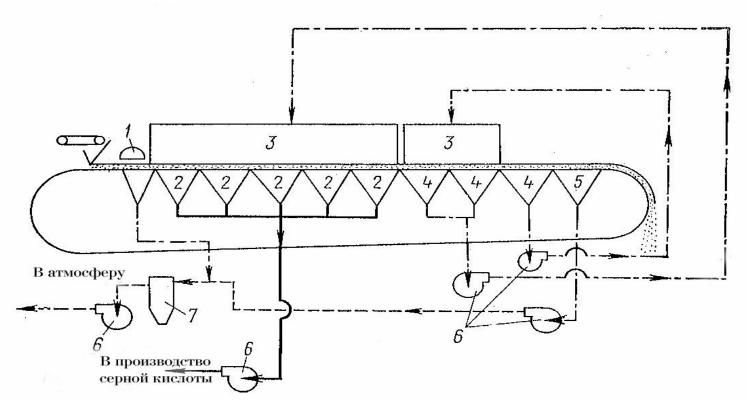


1-питатель постели;2-питатель зажигательного слоя шихты;3-газовый зажигательный горн;4-питатель основной шихты;5-патрубок для отсоса обжиговых газов;6-укрытие верхней части машины;7-дутьевые камеры;8-паллеты;9-неприводная звездочка;10-барабан шевеления колосников;11-механизм остукивания колосников;12-вакуумная камера;13-приводная звездочка;

МИСиС

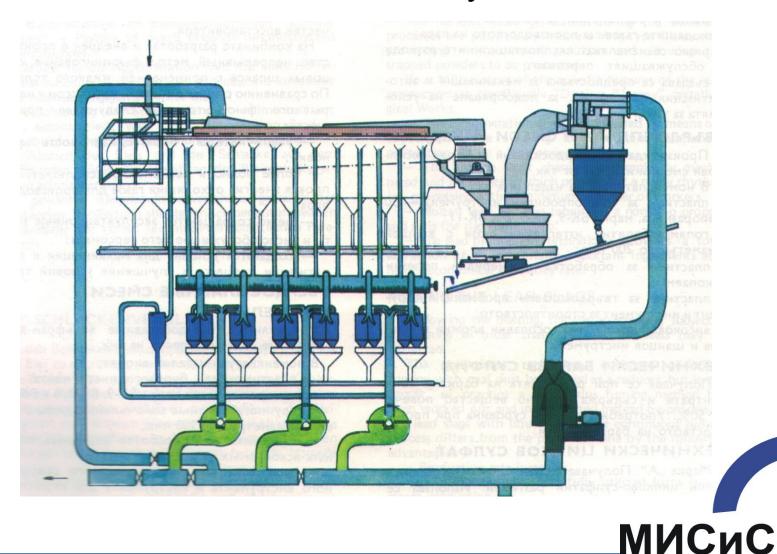
26

Схема рециркуляции обжиговых газов при агломерирующем обжиге с прососом воздуха

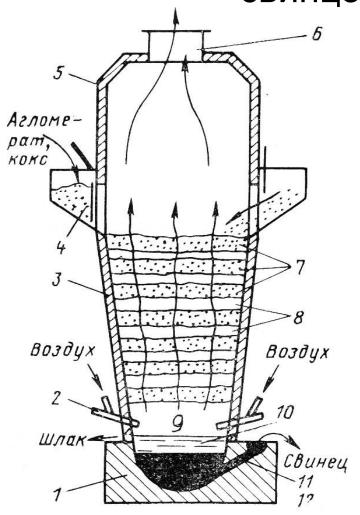


1-зажигательный горн;2-вакуумные камеры богатого газа;3-колпаки над паллетами;4-вакуумные камеры оборотного газа;5-вакуумные камеры бедного газа;6-эксгаустеры;7-пылеуловитель;

Схема рециркуляции сернистых газов на агломашине с дутьем



Принципиальная схема шахтной печи свинцовой плавки



1-горн; 2-фурмы; 3-шахта печи; 4-загрузочные люки; 5-колошник; 6-газоход; 7-агломерат; 8-кокс; 9-фокус печи; 10-шлак; 11-сифон для выпуска свинца; 12-свинец;

- В металлургической практике восстановителями являются углерод, оксид углерода и водород (в меньшей степени).
- Восстановление оксидов металлов твердым углеродом протекает в две стадии:

$$MeO + CO = Me + CO_2$$

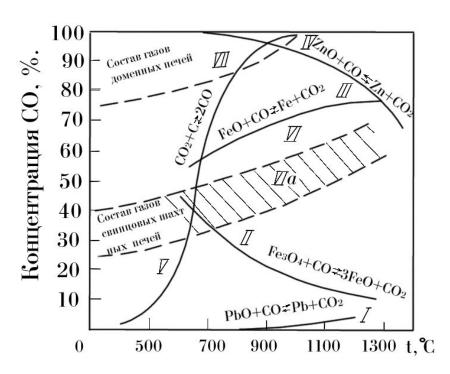
$$C + CO_2 = 2CO$$

$$MeO + C = Me + CO$$

- Роль восстановителя и топлива при плавке выполняет кокс.
- За счет кислорода дутья углерод кокса горит у фурм по реакции $C + O_2 = CO_2 + Q_1$ (393,5 кДж)
- CO₂, поднимаясь по шахте печи, реагирует при высокой температуре с углеродом кокса по реакции Будуара

$$CO_2 + C = 2CO - Q_2 (172,4 кДж)$$

Равновесные кривые восстановления оксидов металлов



- Колошниковые газы шахтных печей содержат СО от 23 до 40 % и CO_2 от 77 до 60 % (от суммы СО + CO_2).
- Фактическое содержании их около 10 % и 16 % соответственно.
- В шахтной печи при окислении углерода кокса протекают два процесса:
- 1) полное окисление углерода до диоксида углерода;
- 2) газогенераторный процесс, сопровождающийся накоплением оксида углерода.

- Скорость и полнота восстановления оксидов металлов, содержащихся агломерате, зависят от:
- 1) скорости подвода восстанавливающего газа к зоне реакции и отвода от нее продуктов;
- 2) температуры процесса чем выше температура, тем выше восстановительная способность;
- 3) крупности кусков агломерата чем крупнее агломерат, тем меньше поверхность соприкосновения;
- 4) пористости агломерата при большей пористости большая реакционная поверхность.
- Основная часть свинца восстанавливается из твердого агломерата.
- Из свободного глета
 PbO + CO = Pb + CO₂

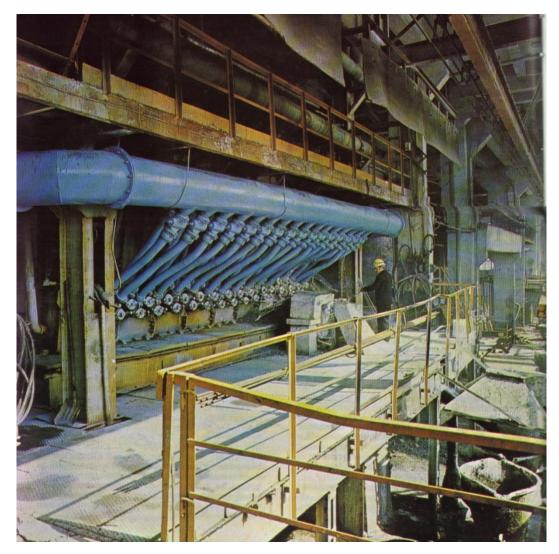
Восстановление начинается при низких температурах (до 200 °C) и быстро протекает при высоких температурах и незначительной концентрации оксида углерода.

Восстановлению свинца из силиката способствуют более сильные основания (катионы), например, оксид кальция (Са²⁺), которые вытесняют оксид свинца, из силикатной формы:
 2PbO×SiO₂ + CaO + FeO + 2CO = 2Pb + CaO×FeO×SiO₂ + 2CO₂
 Восстановление свинца из его силикатной формы требует определенного времени, поэтому «форсированная» плавка в шахтной печи не



рекомендуется.

Фурменная площадка шахтной печи





Восстановительная способность шахтной печи

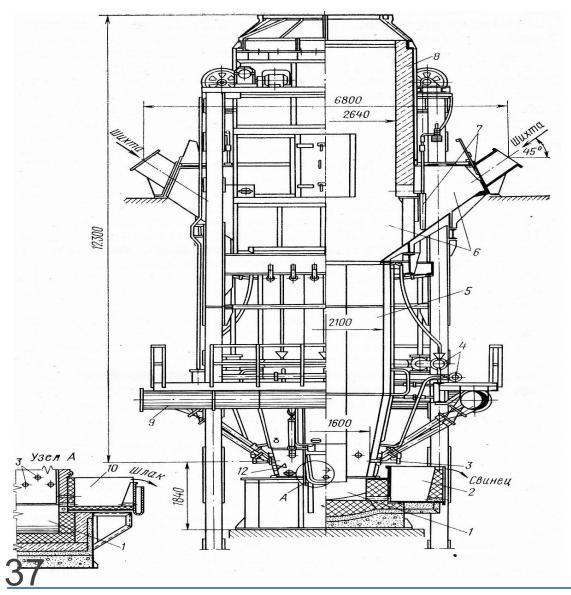
- Полнота восстановления оксидов металлов зависит от следующих причин:
- 1) расхода топлива: чем больше расход топлива, тем больше образуется оксида углерода в печных газах (расход топлива определяется практически и составляет 10-15 % от шихты);
- 2) высоты сыпи: с увеличением высоты сыпи восстановительная способность печи возрастает, поэтому работают обычно на высокой сыпи;
- 3) длительности восстановления: чем выше сыпь, тем дольше агломерат находится в печи (время пребывания агломерата в печи составляет 4-6 часов),
- 4) температуры в печи: чем выше температура в печи, тем быстрее проходят восстановительные процессы (температура в области фурм составляет 1350-1500 °C).
- Состояние фокуса печи также оказывает влияние на восстановительную способность печи, проплав шихты и перегрев жидких продуктов плавки, а также общий ход плавки.

Технологические показатели плавки при различных режимах

Высота сыпи, м	4-6	2,5-3
Удельная производительность по шихте, т/(м²·сут)	45-70	60-100
Расход кокса, % от массы шихты	10-13	7,5-10
Расход воздуха на 1 т шихты, м ³	900	1440
Содержание свинца в шлаке, %	до 1	2-3,5
Температура колошниковых газов, °С	100-250	до 600
Выход пыли, % от массы шихты	0,5-2	3-5



Шахтная печь свинцовой плавки



1-горн;

2-сифон для выпуска

чернового свинца;

3-фурмы;

4-коллекторы системы

водяного охлаждения;

5-шахта печи;

6-колошник;

7-загрузочный шибер;

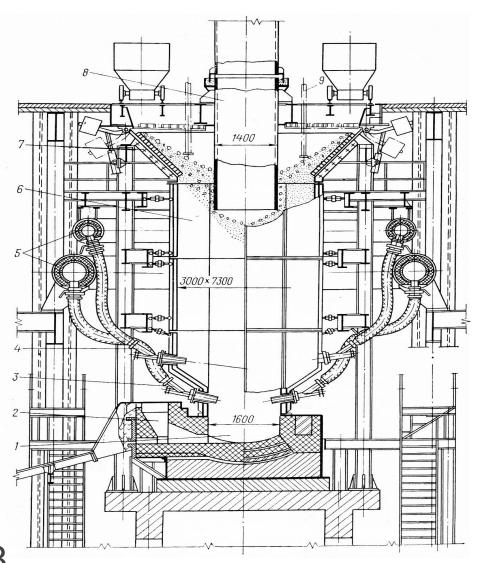
8-шатер колошника;

9-коллектор для подвода дутья;

10-сифон для выпуска шлака;



Шахтная печь переменного сечения



1-горн;

2-сифон для выпуска свинца;

3-нижний ряд фурм;

4-верхний ряд фурм;

5-коллекторы дутья;

6-шахта;

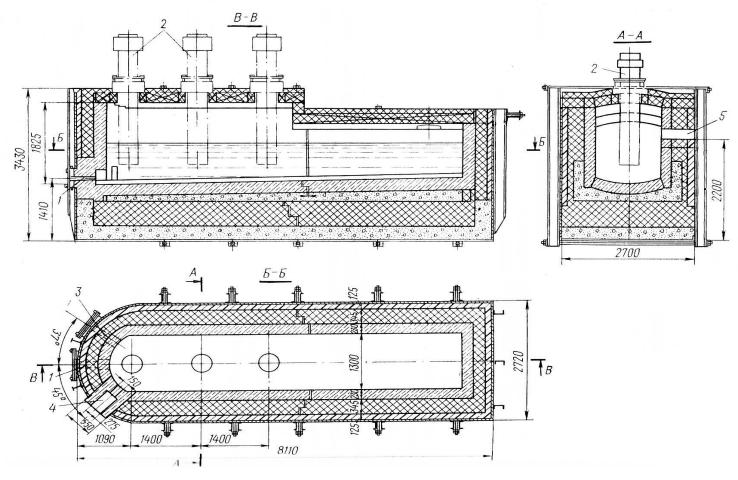
7-колошник;

8-газозаборное устройство;

9-уровнемер;



Электрообогреваемый отстойник



1-свинцовый шпур;2-электроды;3-штейновый шпур;4-шлаковая летка;5-окно для заливки шлака;

МИСиС

Продукты шахтной плавки

- **Черновой свинец** содержит от 93 до 98 % металлического свинца. Примеси, присутствующие в черновом свинце, содержатся в пределах, %: Cu 1,0-5,0; Sb 0,5-2,0; As 0,2-2,0; Sn 0,1-0,2; Bi 0,05-0,4; Te 0,005-0,1, а также Ag 1-5 кг/т, Au 1-50 г/т, шлакообразующие компоненты 0,3-0,8 % и сера 0,1-0,3 %.
- **Шлаки** свинцовой восстановительной плавки многокомпонентный оксидный расплав, основу которого составляет трехкомпонентная система FeO–CaO–SiO₂ (80-85 % от массы шлака).
- Ввиду дополнительного присутствия в шлаках ZnO, Al₂O₃, MgO, Na₂O и др. заводские шлаки не имеют точно определенной температуры плавления. На практике температуру, при которой шлак переходит из твердого в гетерогенно-текучее состояние или при которой происходит кристаллизация и загустевание жидкого шлака, называют температурой плавления шлака.
- Шлак свинцовой плавки должен отвечать следующим требованиям:
- 1) быть легкоплавким (температура плавления шлака 1050-1150 °C) и обладать достаточной жидкотекучестью (вязкость 0,5-1,0 Па•с);
- 2) не требовать большого расхода кокса на плавку, обеспечивать максимальную производительность печи;

Продукты шахтной плавки

- 3) требовать для своего образования небольшого количества флюсов, то есть иметь небольшой выход от плавления;
- 4) содержать минимальное количество извлекаемых металлов (содержание свинца в шлаке не более 1,0-1,5 %);
- 5) шлак должен иметь невысокую плотность, чтобы хорошо отделяться от металла и штейна при отстаивании. Разница в плотностях шлака и штейна должна быть не менее 1 г/см³ (плотность шлака 3,5-4,0 г/см³).
- •Состав заводских шлаков (малоцинковистых): 25-35 % SiO₂, 20-50 % FeO, 5 20 % CaO, прочих 10-15 %.
- •Штейны. Основой штейнов является сульфид железа. Одновременно в штейне свинцовой плавки содержатся сульфиды меди и свинца, а также сульфиды цинка, серебра, сурьмы. В штейне имеются также растворенные металлы: железо, медь, свинец, золото.

Свинца в штейне тем больше, чем меньше в штейне сульфида меди и больше сульфида железа, то есть сульфид свинца больше растворим в сульфиде железа, чем в сульфиде меди.

•В заводских штейнах содержится, %: Cu 5-40, Pb 10-35, Zn 2-8, Fe 15-50, S 15-26 (в среднем 20).

Продукты шахтной плавки

 Шпейза – продукт плавки, состоящий из арсенидов и антимонидов металлов – Me_nAs_m, Me_xSb_y (в основном железа).

В шпейзе присутствуют также арсениды и антимониды свинца и меди, благородные металлы.

Получение шпейзы при шахтной плавке нежелательно из-за «размазывания» металлов по продуктам плавки, ее агрессивности к конструкционным материалам печи и трудностей переработки.

- **Газы и пыль**. Полученная при плавки пылегазовая смесь подвергается сепарации.
- **Очищенные газы**, не имеющие ценности и не содержащие токсичных веществ, выбрасывается в атмосферу, а уловленная пыль, подразделяемая на **грубую** и **тонкую**, направляется на переработку.
- **Грубая пыль** улавливается в циклонах или пылевых камерах и по составу мало отличается от состава исходной шихты. Она содержит, %: 55-65 Pb, 12-20 Zn, 6-8 S, 0,1-1,5 Fe и 0,5 As. Грубую пыль направляют в оборот в шихту агломерации.
- Тонкая пыль улавливается в рукавных фильтрах или электрофильтрах, содержит заметное количество возгонов соединений редких и рассеянных элементов и содержит, %: 50-60 Pb; 2-20 Zn; 0,3-4,5 Cd; 0,005-0,13 Tl; 0,002-0,01 ln; 0,03-1,3 Se; 0,015 Te; 0,3-7,0 As. Эта пыль служит исходным сырьем для извлечения редких и рассеянных элементов и поэтому направляется на отдельную переработку.

Недостатки традиционной технологической схемы

- проведение перед шахтной плавкой дорогостоящего и трудоемкого процесса агломерирующего обжига
- необходимость разбавления богатого свинцового концентрата флюсами, что увеличивает выход шлака при плавке и, соответственно, снижает прямое извлечение свинца в черновой металл
- использование дорогостоящего кокса на процессы плавления агломерата
- низкое извлечение серы из технологических газов комплекса агломерация шахтная плавка, что наносит экологический ущерб окружающей среде.

Автогенные способы переработки свинцовых концентратов

Прямые методы (автогенные способы) выплавки свинца из сульфидных концентратов (без агломерации), обладают неоспоримыми преимуществами перед традиционной схемой.

К способам прямого получения свинца из сульфидных концентратов, нашедшим промышленное применение или промышленно апробированных, относятся:

- •реакционные плавки в отражательных печах, горнах и короткобарабанных печах;
- •технология «Кальдо»;
- •процесс КИВЦЭТ-ЦС;
- •процесс «Isasmelt»;
- •процесс «Q-S-L»;
- •процесс Ванюкова (ПВ)



Реакционная плавка в отражательных печах

- Применима для получения свинца только из очень богатых концентратов, содержащих не менее 65-70 % Pb.
- Процесс характеризуется большим расходом топлива (до 50 % от массы материала).
- Требует для обслуживания больших затрат ручного труда.

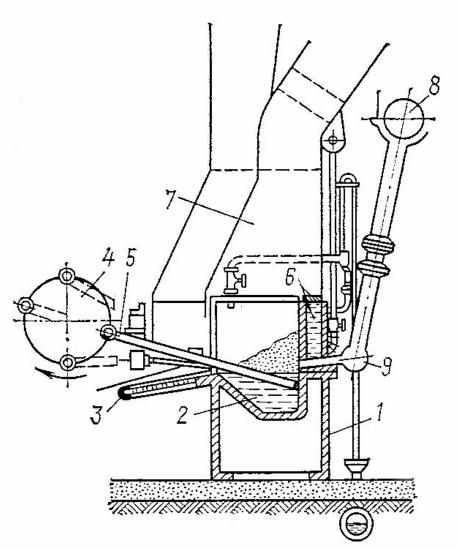
Процесс состоял из двух стадий: частичного обжига концентрата и последующей реакционной плавки.

- Для обжига свинцовый (штуфной) концентрат крупностью 5-6 мм загружали тонким слоем на подину печи. В печи поднимали температуру до 500-600 °C (за счет сжигания углеродистого топлива) и обжигали материал, периодически перегребая, в течение 2-3 ч. При обжиге окислялась только часть галенита до глета и сульфата свинца, значительная часть сульфида свинца оставалась без изменений.
- Вторая стадия (**реакционная плавка**) проводилась при температуре 850 °C в течение 2-4 ч. PbS + 2PbO = 3Pb + SO $_2$, PbS + PbSO $_4$ = 2Pb + 2SO $_2$
- Для более полного извлечения свинца процесс частичного обжига и последующей реакционной плавки повторялся несколько раз.

Плавка в горнах

- При горновой плавке смесь богатой малокремнистой свинцовой сульфидной руды (штуфного концентрата) или флотационного концентрата (не менее 65-70 % Pb) с твердым топливом обрабатывают струей сжатого воздуха. Топливом служит древесный уголь, антрацит или кокс.
- Процесс аналогичен отражательной плавке и отличается тем, что обжиг и реакционная плавка проводятся одновременно. Кроме того, часть оксида свинца восстанавливается за счет углерода топлива.
- Процесс ведут при температуре 800-850 °C, по существу **вытапливая металлический свинец**, чтобы шихта не расплавлялась и сохраняла тестообразное состояние.
- Продуктами плавки являются черновой свинец, пыль, серые шлаки и отходящие газы, содержащие 4-5 % SO₂.
- Горновая плавка также как и отражательная плавка является старинным способом, но все, же применяется и в настоящее время (примерно 0,5 % от мирового объема производства свинца из природного сырья). В России горновая плавка до недавнего времени осуществлялась в малом масштабе на свинцовом заводе ОАО «ГМК «Дальполиметалл».

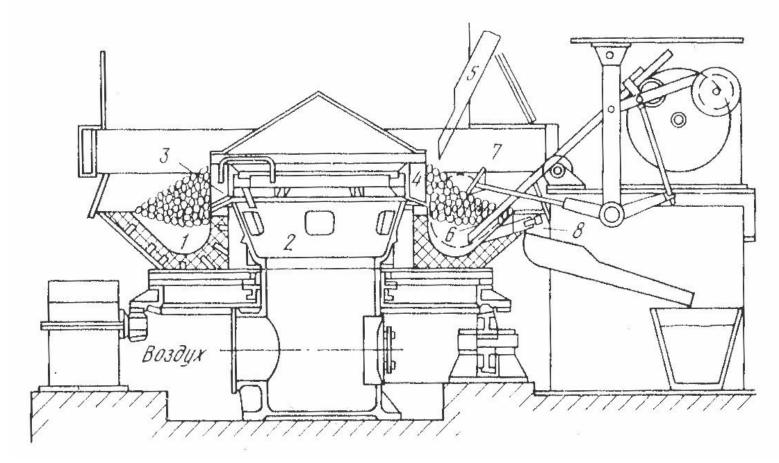
Современный горн для выплавки свинца реакционным способом



- 1 станина;
- 2 ванна;
- 3 шихторазборочная плита;
- 4- перегребающий механизм;
- 5 -ломик;
- 6 кессон;
- 7 вытяжной колпак;
- 8 дутьевой коллектор;
- 9 фурма



Кольцевой горн с вращающимся подом



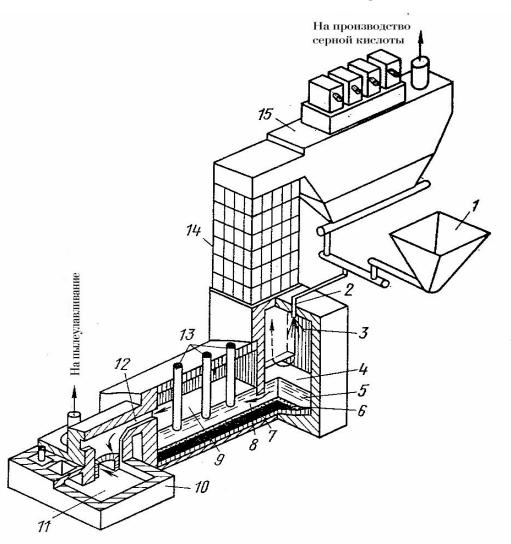
- 1 кольцеобразный футерованный желоб; 2 воздушная камера;
- 3 кессонированная стенка; 4 фурмы; 5 загрузочная воронка;
- 6 ломик перегревателя; 7 механическая лопата; 8 выпускное отверстие МИСиС

Плавка в короткобарабанных печах

- Плавка осуществляется периодически, каждый цикл длится около 4 ч.
- Загрузив несколько тонн шихты (полуобожженный агломерат, оборотная пыль, 3-4 % кокса), короткобарабанную печь вращают со скоростью 0,5-1,0 об/мин и энергично подогревают сжигаемой угольной пылью до температуры интенсивного протекания реакции (1100 °C).
- Благодаря вращению печи осуществляется хороший контакт между сульфидами и оксидами свинца. Топочные газы охлаждаются в котле-утилизаторе и очищаются от пыли в рукавных фильтрах. Продолжительность плавки 1,5-2 часа.
- После завершения основных реакций плавки вращение печи прекращают и в течение 0,5-1 часа дают отстояться жидким продуктам плавки.
- Продукты реакции (свинец, штейн, шлак) хорошо разделяются и выпускаются из печи раздельно.
- Применяется на заводах Германии и Польши.



Общий вид агрегата КИВЦЕТ-ЦС



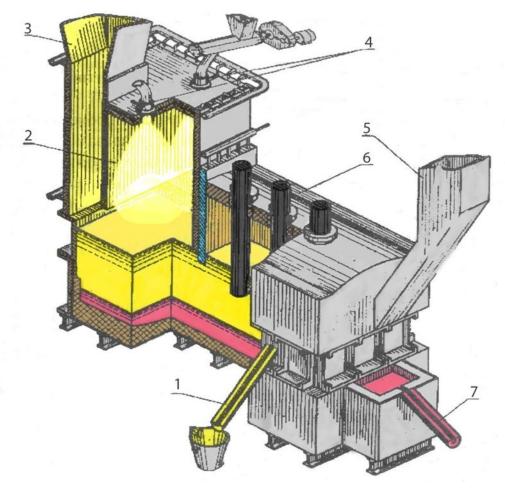
$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$
1)
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$

$$2ZnS + 3O_2 = 2(ZnO) + 2SO_2$$

- 2) (PbO) + C = Pb + CO $(ZnO) + C = Zn_r + CO$
- 1-бункер для шихты;
- 2-горелка;
- 3-факел:
- 4-обжигово-плавильная камера;
- 5-шлак;
- 6-штейн:
- 7-черновой свинец;
- 8-сифон, соединяющий
- обжигово-плавильную камеру
- с электротермической печью;
- 9-электротермическая печь;
- 10-конденсатор;
- 11-черновой цинк;
- 12-газоход;
- 13-электроды;
- 14-газоохладительный стояк;
- 15-электрофильтр ЭВС-7;



Агрегат КИВЦЕТ-ЦС



$$2PbS + 3O_{2} = 2PbO + 2SO_{2}$$
1) PbS + 2PbO = 3Pb + SO₂

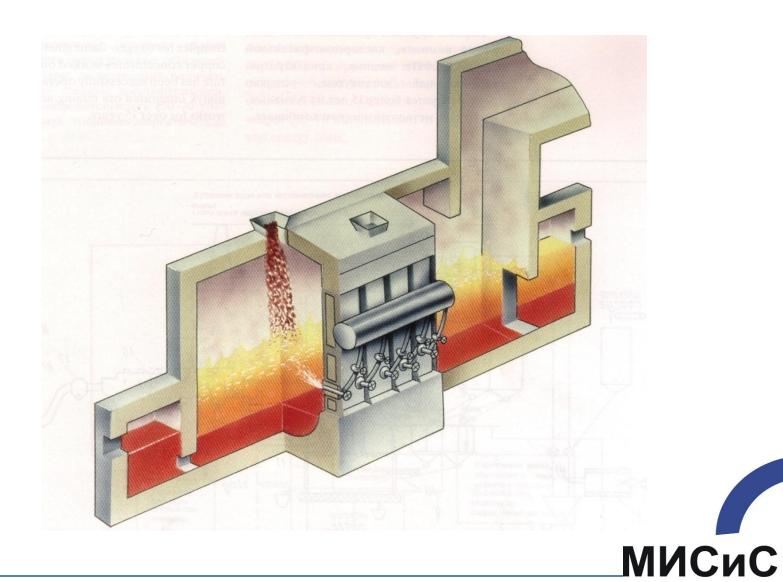
$$2ZnS + 3O_{2} = 2(ZnO) + 2SO_{2}$$

2) (PbO) + C = Pb + CO

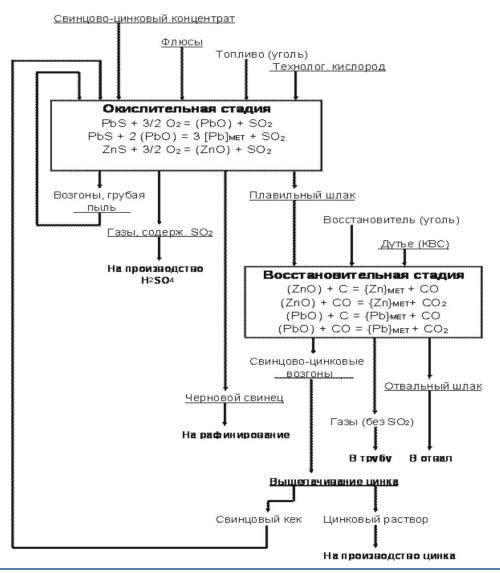
- 1 выпуск шлака;
- 2 плавильная шахта;
- 3 котел-утилизатор;
- 4 шихтово-кислородные горелки;
- 5 –газоход;
- 6 электротермическая часть;
- 7 сифонный выпуск свинца.



Процесс Ванюкова



Технологическая схема переработки свинцово-цинкового концентрата методом Ванюкова





Рафинирование чернового свинца

Черновой свинец содержит от 93 до 98 % металлического свинца. Примеси, присутствующие в черновом свинце, содержатся в пределах, %: Cu - 1,0-5,0; Sb - 0,5-2,0; As - 0,2-2,0; Sn - 0,1-0,2; Bi - 0,05-0,4; Te - 0,005-0,1, а также Ag 1-5 кг/т, Au 1-50 г/т, шлакообразующие компоненты 0,3-0,8 % и сера 0,1-0,3 %.

Рафинирование чернового свинца от примесей проводят по одному из двух методов:

- •пирометаллургическим или огневым (с применением периодических или непрерывных технологических процессов);
- •электролитическим (по существу, комбинированным: огневое обезмеживание и удаление олова с последующим электролитическим рафинированием частично очищенного свинца в водных растворах).

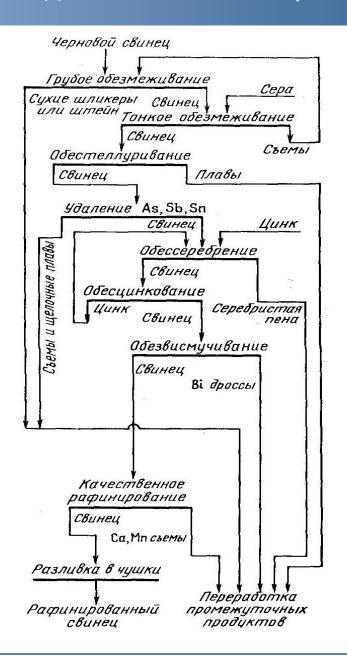


Технологическая схема рафинирования чернового свинца пирометаллургическим (огневым) способом

Технологическая схема рафинирования чернового свинца включает ряд операций, порядок осуществления которых зависит от свойств примесей и образующихся соединений:

- **1.обезмеживание** ликвацией (грубое обезмеживание) и элементарной серой (тонкое обезмеживание);
- 2.обестеллуривание;
- 3.очистка от олова, мышьяка и сурьмы (смягчение свинца);
- 4.обессеребрение (удаляют серебро и золото);
- 5.обесцинкование;
- 6.обезвисмучивание;
- 7. качественное рафинирование;
- 8.разливка мягкого свинца (в чушки или блоки).

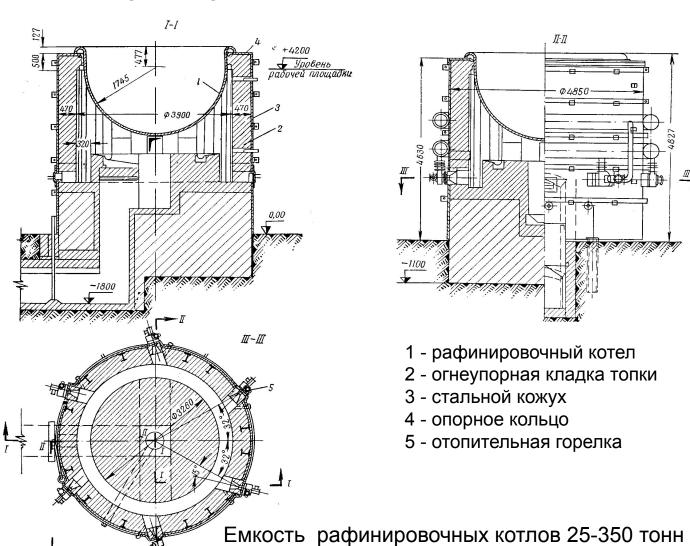




Технологическая схема рафинирования чернового свинца огневым способом

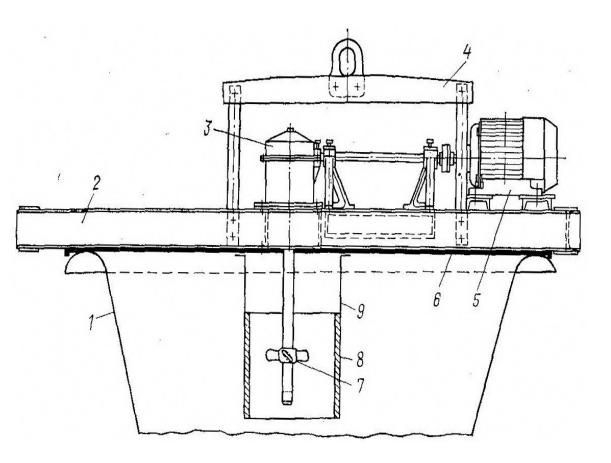


Рафинировочный котел с топкой



МИСиС

Съемная механическая мешалка



- 1 рафинировочный котел;
- 2 рама;
- 3 редуктор;
- 4 подъемное коромысло;
- 5 электродвигатель;
- 6 колпак;
- 7 пропеллер;
- 8 направляющий цилиндр;
- 9 крепление цилиндра

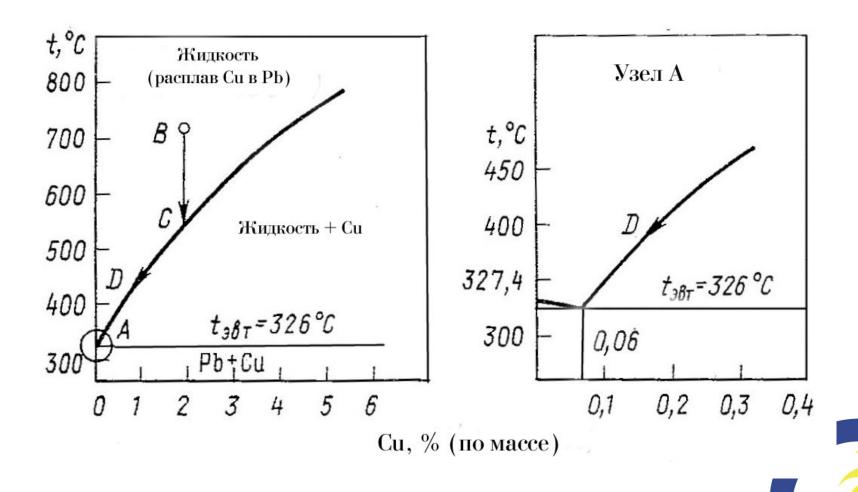
Скорость вращения мешалки 100-160 об/мин

1. Обезмеживание чернового свинца

Ликвационное (**грубое**) **обезмеживание** свинца основано на малой растворимости меди (никеля, кобальта) в свинце при низких температурах. При охлаждении свинца выкристаллизовывается медь и ее соединения с мышьяком и сурьмой плотностью около 9 г/см³. Эти кристаллы, как более легкие, всплывают на поверхность ванны, образуя **медные шликеры**.

- Теоретически ликвацией медь можно удалить до эвтектического содержания, так как эвтектика затвердевает при 326 °C и содержит 0,064 % меди. Практически в свинце после ликвации содержится около 0,2-0,4 % меди.
- Мышьяк и сурьма образуют с медью тугоплавкие химические соединения, переходящие в медные шликеры. При высоком содержании мышьяка и сурьмы в черновом свинце содержание меди в отликвированном свинце понижается до 0,02-0,03 % (ниже эвтектического).
- В жирных шликерах (2-5 % Cu, 85-92 % Pb), снятых при низкой температуре (330-340 °C) в конце ликвации, свинца запутывается больше, чем в сухих шликерах (10-15 % Cu, 10-20 % Pb), снятых при более высокой температуре (500-600 °C) в начале операции.
- Выход сухих шликеров достигает 18-25 % от массы чернового свинца, а жирных 2-3 ‰

Фрагмент диаграммы состояния свинец-медь



МИСиС

Тонкое обезмеживание проводят с помощью элементарной серы, которая вмешивается в свинцовую ванну при температуре 330-340 °C.

Химизм процесса:

$$[Pb]_{Pb} + S_{x} = [PbS]_{Pb}$$
 (растворяется до 0,7-0,8 %)

$$[PbS]_{Pb} + 2[Cu]_{Pb} \leftrightarrow Cu_2S_{TB} + [Pb]_{Pb}$$

избыточная сера реагирует с медью по реакции

$$[Cu]_{Pb} + S_{x} = CuS_{TB}$$
 (предел растворимости CuS 1,6×10⁻⁶ %)

$$CuS_{TB} + [Cu]_{Pb} = Cu_2S_{TB}$$

$$2CuS_{TB} + [Pb]_{Pb} = Cu_2S_{TB} + PbS_{TB}$$

остаточное (равновесное) содержание меди в жидком свинце составляет 0,047 %

•Присутствующие в свинце серебро и олово образуют на поверхности частиц CuS твердые корки, замедляющие обратный переход меди в жидкий свинец, что позволяет снизить содержание меди в свинце до 0,0005-0,005 %.

Сульфиды меди имеют плотность 5,6 г/см³ и при температуре процесса образуют на поверхности ванны твердые **сульфидные шликеры** (1-5 % Cu, 3-4 % S, выход 2-5 %).

2. Обестеллуривание чернового свинца

Обестеллуривание свинца проводят по методу Гарбузова введением натрия при температуре 400-450 °C с выделением хорошо ликвирующегося соединения Na₂Te (температура плавления 953 °C).

- •Натрий вводят виде свинцово-натриевого сплава (лигатуры с 3 % натрия), из расчета 1 кг натрия на 1 кг теллура. При температуре 350-450 °C свинец перемешивают в течение 10-15 мин.
- После этого ванну обрабатывают в течение одного часа едким натром (расход 0,02-0,06 %) для растворения в нем теллурида натрия. Съемы содержат 15-30 % теллура, 0,5-1,0 % селена и 70-80 % свинца.
- •Плав переплавляют (при 340-370 °C), свинец ликвируют и возвращают на обестеллуривание, а обедненный по свинцу плав направляют на гидрометаллургическую переработку.

Извлечение теллура в плав составляет 91-98 %. Продолжительность процесса 30-45 минут.



3. Рафинирование свинца от мышьяка, сурьмы и олова

Операцию можно проводить двумя способами:

- 1) окислительное рафинирование (кислородом воздуха);
- 2) **щелочное рафинирование** (кислородом воздуха и селитрой):
- •с получением жидких плавов (способ Гарриса);
- •с получением твердых плавов.

Окислительное рафинирование чернового свинца производят в отражательной печи (садка до 300 т) при температуре $800-900\,^{\circ}$ С и окислении расплавленного свинца воздушным дутьем. Примеси окисляются с образованием: станнатов, арсенитов (As^{3+}) и антимонитов (Sb^{3+}) по реакциям:

```
Sn + 3PbO = PbO \times SnO_2 + 2Pb

2As + 6PbO = 3PbO \times As_2O_3 + 3Pb

2Sb + 4PbO = PbO \times Sb_2O_3 + 3Pb
```

При рафинировании соблюдается некоторая последовательность окисления примесей. Вначале образуется оловянный шлак, затем мышьяковистый и сурьмянистый.

Продолжительность процесса зависит от содержания примесей в свинце, температуры процесса, емкости печи и способа окисления и может быть от 12-24 ч (при 1-1,5 % примесей) до нескольких суток.

Выход рафинированного свинца не превышает 90-92 %, выход всех шлаков – 5-8 %, выход пыли – 5-7 %. Расход топлива – 3-8 %. Степень очистки свинца от примесей высокая. Этот процесс несовершенный и в России не применяется.

3. Рафинирование свинца от мышьяка, сурьмы и олова

Щелочное рафинирование с получением жидких плавов (по способу Гарриса) на больших заводах осуществляют с предварительным подогревом свинца до 380-400 °C с помощью специального аппарата, устанавливаемого на рафинировочный котел. В качестве реагентов используют натриевую селитру, едкий натр и хлористый натрий. Сущность заключается в многократном пропускании через солевой расплав (смеси NaOH и NaCI) загрязненного свинца окисляющегося кислородом воздуха и натриевой селитрой.

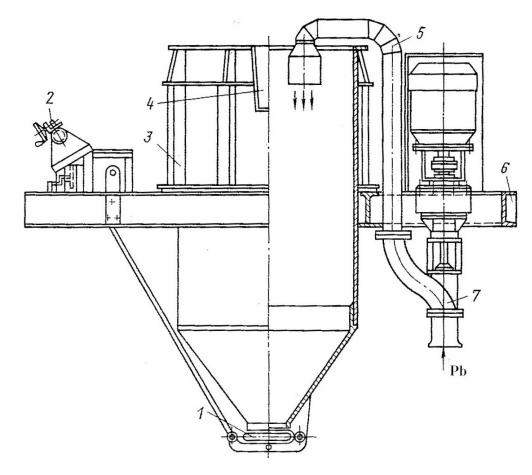
Примеси окисляются в следующем порядке: **мышьяк, олово, сурьма**, и образуют станнаты, арсенаты (As⁵⁺), антимонаты (Sb⁵⁺) натрия по реакциям:

$$\begin{aligned} &5 \text{Pb} + 2 \text{NaNO}_3 = \text{Na}_2 \text{O} + 5 \text{PbO} + \text{N}_2 \\ &\text{PbO} + \text{Na}_2 \text{O} = \text{Na}_2 \text{PbO}_2 \\ &\text{Sn} + 2 \text{Na}_2 \text{PbO}_2 + \text{H}_2 \text{O} = \text{Na}_2 \text{SnO}_3 + 2 \text{NaOH} + 2 \text{Pb} \\ &2 \text{As} + 5 \text{Na}_2 \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} = 2 \text{Na}_3 \text{AsO}_4 + 4 \text{NaOH} + 5 \text{Pb} \\ &2 \text{Sb} + 5 \text{Na}_2 \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} = 2 \text{Na}_3 \text{SbO}_4 + 4 \text{NaOH} + 5 \text{Pb} \end{aligned}$$

Плавы направляют на гидрометаллургическую переработку с извлечением свинца, щелочи и получением полупродуктов, содержащих сурьму и олово, из которых эти металлы извлекают, и мышьяково-кальциевого кека.

На малых заводах проводят щелочное рафинирование в рафинировочных котлах с получением твердых щелочных плавов.

Аппарат для щелочного рафинирования



1-клапан;2-механизм управления клапаном;3-реакционный цилиндр;

4-желоб для слива сплава;5-нагнетательные трубы;6-рама;7-насос;

4. Обессеребрение свинца

Обессеребрение свинца проводят с введением металлического цинка (метод Паркеса) в расплавленный свинец, образующего с благородными металлами интерметаллиды и твердые растворы, всплывающие на поверхность свинца.

Процесс обессеребрения описывается обратимой реакцией:

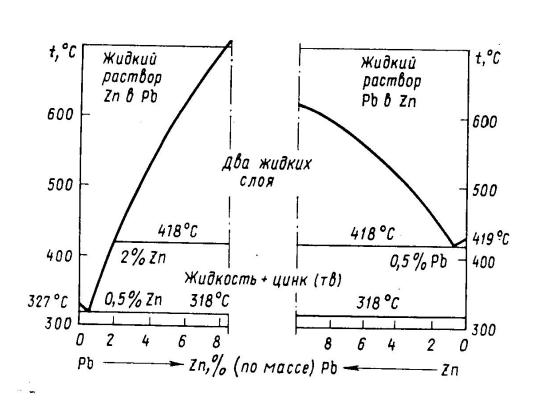
$$Ag + aZn = AgZn_a + Q,$$

где «а» изменяется от 1,7 до 9,3 (на практике а~3-4)

Распределение примесей при обессеребрении свинца:

- **Au** образует с цинком интерметаллические соединения AuZn, AuZn $_3$ и AuZn $_5$, и твердые растворы;
- Cu образует с цинком интерметаллические соединения, переходящие в цинковую пену;
- Fe, Ni, Co также переходят в пену в виде интерметаллидов;
- Sb и Sn образуют с цинком легкоплавкие эвтектики и остаются в свинце, при значительном содержании они затрудняют отделение пены от свинца;
- As и Te с цинком также образуют соединения, переходящие в пену и затрудняющие ее отделение от свинца;
- Ві не вступает во взаимодействие с цинком и остается в свинце.
- •Для предотвращения трудностей и излишнего расхода цинка при обессеребрении свинца процесс проводят после обезмеживания, обестеллуривания и смягчения свинца.

Фрагмент диаграммы состояния свинец-цинк



Свинец с цинком при температурах свыше 418 °C образуют два несмешивающихся жидких слоя: раствор цинка в свинце (нижний слой) и раствор свинца в цинке (верхний слой). При снижения температуры состав слоев изменяется в соответствии с линиями ликвидуса, и при 418 °C цинковый слой содержит 0,5 % свинца, а свинцовый – 2,0 % цинка. При дальнейшем снижении температуры системы цинковый слой кристаллизуется, а концентрация цинка в жидком свинцовом слое снижается до 0,55 % при 318 °C.



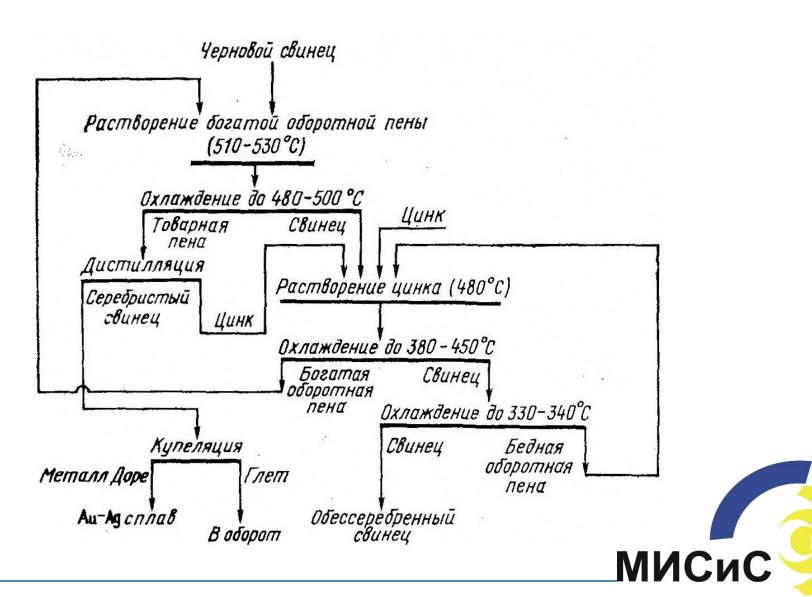
Технология обессеребрения свинца цинком

- •В котел перекачивают насосом предварительно отрафинированный свинец и нагревают его до 450-500 °C.
- •Цинк вмешивают в ванну в два приема. В первый прием в свинец загружают около 2/3 необходимого для процесса цинка и вторую (оборотную) пену от предыдущей операции. Все это расплавляют.
- •Затем в котел погружают мешалку и в течение 5-10 мин интенсивно перемешивают, при этом на поверхность свинца всплывает серебристая пена, называемая богатой. В богатую пену переходит до 90 % серебра, концентрация которого увеличивается в 20 раз по сравнению с исходным свинцом. Богатая пена содержит, %: серебра 5-10, цинка 25-30, меди 1-2 и свинца 60-70.
- •Затем дают вторую присадку цинка, перемешивают и охлаждают до 350 °C это способствует лучшему отделению пены от свинца и уменьшению растворимости в свинце цинка. Снимают вторую пену и очищают стенки котла от пены. При содержании серебра до 3 г/т свинца процесс обессеребрения считают законченным. Во второй пене серебра содержится менее 0,5 % серебра и много металлического цинка, поэтому она является оборотной и вместе с первой присадкой цинка задается на следующую операцию обессеребрения.

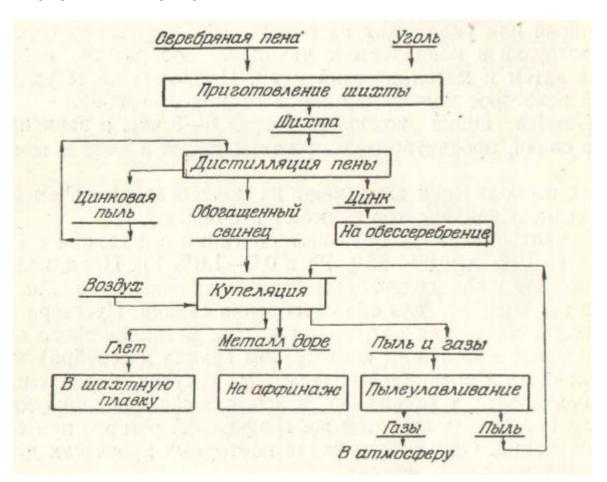
Процесс обессеребрения свинца в котле большой емкости длится 18-20 часов.



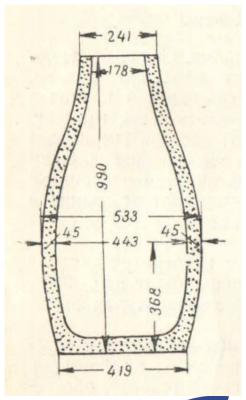
Принципиальная технологическая схема обессеребрения свинца цинком



Переработка серебристой пены

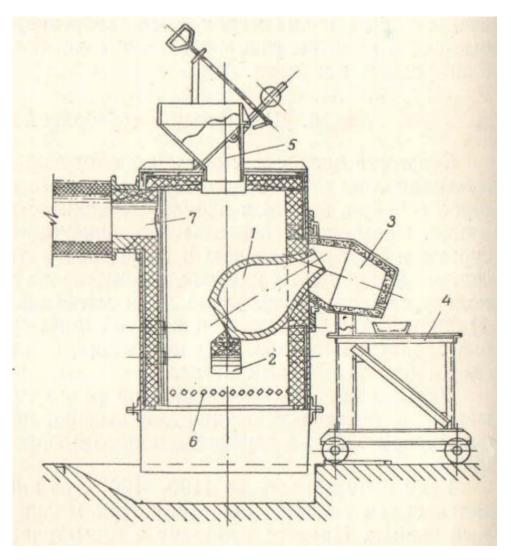


Графитовая реторта





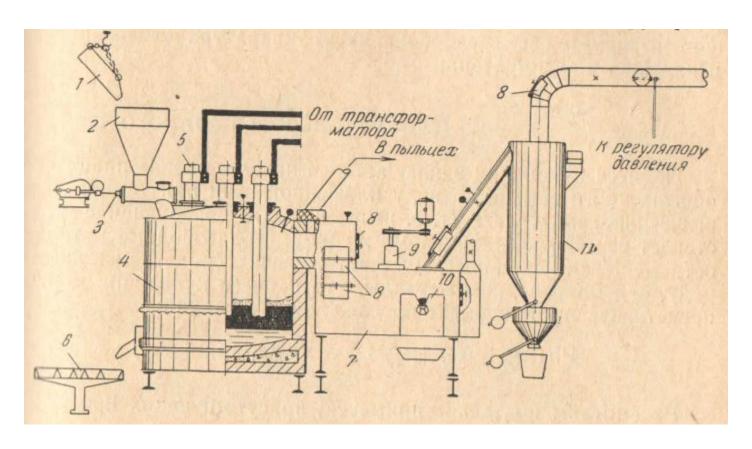
Дистилляционная печь



- 1 графитовая реторта;
- 2 опорный сводик;
- 3 конденсатор;
- 4 опорный стол с изложницей;
- 5 бункер для загрузки кокса (угля);
- 6 колосники;
- 7 -газоход

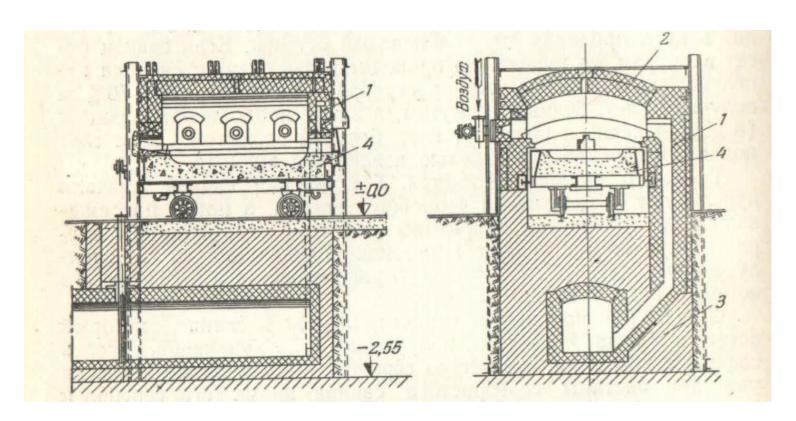


Установка для электротермической переработки серебристой пены



1 – совок; 2 – бункер; 3 – поршневой питатель; 4 – электропечь; 5 – электроды; 6 – изложницы; 7 – конденсатор; 8 – люки для чистки; 9 – разбрызгиватель; 10 – выпуск цинка; 11 – инерционный пылеуловитель

Купеляционная печь



1 – стены печи; 2 – свод печи; 3 – фундамент с газоходом (боровом); 4 – ванна печи (купель);



5. Обесцинкование свинца

Обесцинкование свинца проводится несколькими способами:

- 1) окислительное рафинирование:
 - а) воздухом в отражательных печах,
 - б) водяным паром в котлах,
 - в) воздухом в присутствии щелочи,
- 2) хлорное рафинирование;
- 3) вакуумное рафинирование.

Рафинирование в отражательных печах — окислительное плавление свинца при температуре 900 °C. Цинк окисляется по реакциям:

$$2Zn + O_2 = 2ZnO$$

 $Zn + PbO = ZnO + Pb$

Рафинирование паром в котлах. В свинец при температуре 900 °C, подводят пар(по трубке) , за счет которого цинк интенсивно окисляется:

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

Щелочное рафинирование проводится в том же аппарате и таким же образом, как и удаление олова, мышьяка, сурьмы с той лишь разницей, что данный процесс не требует расхода натриевой селитры. Щелочи прибавляют в размере 100 % и хлорида натрия 175 % от количества цинка в свинце. Температура обесцинкования – 390 °C.

Хлорное рафинирование. Расплавленный свинец хлорируют хлоридом свинца или газообразным хлором. При использовании газообразного хлора получается жидкий расплав, отделяющийся от свинца, за счет протекания следующих реакций:

Pb +
$$Cl_2$$
 = $PbCl_2$
 $Zn + Cl_2$ = $ZnCl_2$
 $PbCl_2$ + Zn = $Pb + ZnCl_2$

Вакуумное обесцинкование. Метод основан на значительном различии давлений паров свинца и цинка. Коэффициент разделения металлов (отношение давления пара цинка и пара свинца над сплавом) составляет 1780 при 500 °C, 960 при 600 °C и 171 при 700 °C.

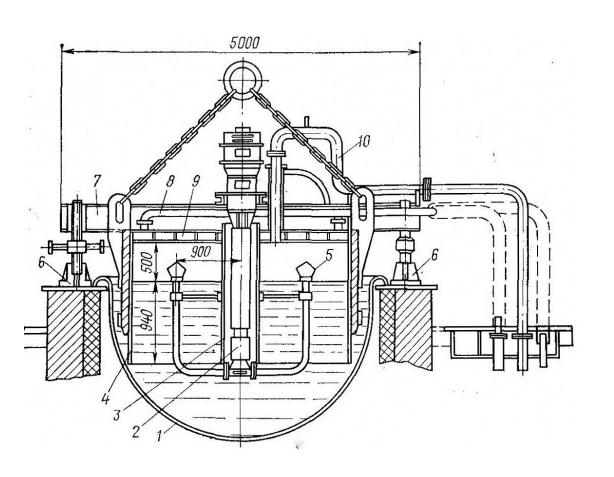
С понижением температуры разделение улучшается, а вакуум ускоряет процесс испарения цинка.

Обессеребренный свинец нагревают до 400-420 °C в котле и снимают дроссы, затем нагревают свинец до 580-620 °C. В нагретый свинец опускают аппарат для рафинирования и откачивают из образовавшегося пространства между поверхностью свинца и сводом крышки воздух. Внутреннее пространство под колоколом в рабочем положении аппарата изолировано от внешней среды гидравлическим затвором, который создает расплавленный свинец. Остаточное давление составляет 2-7 Па. Пары цинка оседают на верхней охлаждаемой части колокола в виде друзов, которые затем сбиваются. Конденсат содержит 80-90 % цинка и 10-20 % свинца.

Продолжительность рафинирования 6-5 ч. Удаляется 90-95 % цинка (в свинце остается 0,03-0,05 % цинка). Для окончательного обесцинкования применяется дополнительное щелочное рафинирование.



Аппарат для вакуумного рафинирования свинца от цинка



- 1 рафинировочный котел;
- 2 центробежный насос;
- 3 защитная труба;
- 4 цилиндр;
- 5 разбрызгиватели;
- 6 домкраты;
- 7 балки;
- 8 трубы водяного охлаждения;
- 9 конденсатор;
- 10 вакуум-подводящий патрубок



6. Обезвисмучивание свинца

Удаление висмута из свинца может быть осуществлено **пирометаллургическим** и **электролитическим** методами.

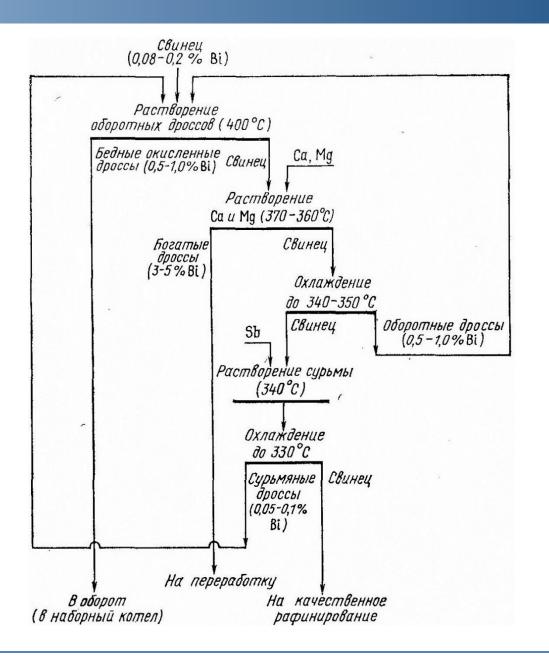
Пирометаллургический метод (способ Кролля-Беттертона) основан на способности кальция и магния образовывать сравнительно тугоплавкие соединения с висмутом, которые не растворяются в свинце, и, обладая меньшей плотностью, чем свинец, всплывают на поверхность ванны в виде висмутовой пены (дроссов).

При вмешивании в жидкий свинец кальция и магния при температуре 370-380 °C образуются тугоплавкие соединения типа ${\rm Bi_2Ca_3}$, ${\rm Bi_2Mg_3}$, ${\rm Bi_2Ca_3} \times 2{\rm Mg_2Bi_3}$ или двойной, висмутид кальция и магния — ${\rm CaMg_2Bi_2}$. Теоретически висмут можно удалить до сравнительно низкого уровня (0,006-0,007 %) только при очень тщательном осуществлении процесса, что сложно и связано с переходом в пену большого количества свинца.

Присадка к обезвисмученному свинцу **сурьмы**, образующей тугоплавкие интерметаллические соединения Sb_2Mg_3 , Sb_2Ca_3 , а также $Ca_5Mg_{10}Sb_5Bi$, оказывает эффективное действие, облегчая всплытие мелких кристаллов висмутидов на поверхность и их съем.

Для повышения использования кальция в процессе применяют его в виде сплава со свинцом (лигатура от 3 до 5 %) или применяют специальный аппарат. Магний задается в свинцовую ванну в виде металла. Соотношение задаваемых кальция и магния выдерживается в пределах 1:2.

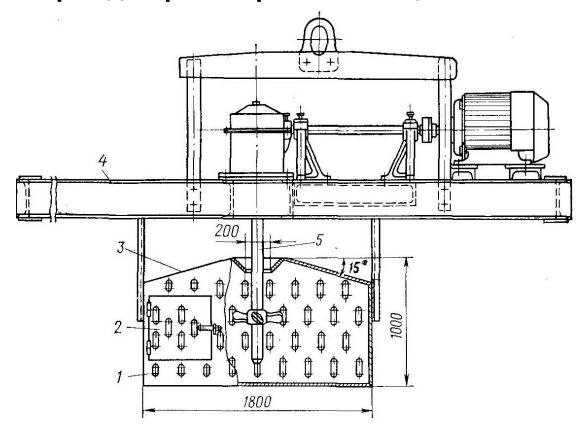
Практика обезвисмучивания свинца на заводах включает две принципиальные схемы: схему с оборотом бедных по висмуту дроссов и схему с выводом всех дроссов на самостоятельную переработку (как богатых, так и бедных).



Принципиальная технологическая схема обезвисмучивания свинца с оборотом бедных по висмуту дроссов



Аппарат для растворения кальция и магния в свинце



- 1 цилиндр-корзина;
- 2 окно для загрузки кальция и магния;
- 3 крышка цилиндра;
- 4 рама аппарата;
- 5 пропеллерная мешалка



7. Качественное рафинирование свинца

Цель качественного рафинирования - очистка свинца от этих **примесей-реагентов**. Для их удаления проводят окончательное рафинирование свинца продувкой его воздухом при 750-800 °C, хлорированием при 400-500 °C или щелочным способом. Чаще применяют последний способ.

- •Свинец разогревают до 400-420 °C и на поверхность расплава при перемешивании загружают едкий натр и селитру. За счет экзотермических реакций окисления примесей и свинца температура ванны поднимается до 600-650 °C.
- •Заводы, производящие совместную очистку от кальция, магния, сурьмы и цинка, расходуют 2,5-3,6 кг щелочи и 1,5-2,8 кг селитры на 1 т свинца. Если до обезвисмучивания свинец очищен от цинка, то расход реагентов снизится на 50-70 %. Продолжительность рафинирования в котлах большой емкости равна 3-4 часам.
- •Плавы получают в виде сыпучих твердых съемов или в виде гранул. Выход плавов 3-5 % от массы свинца, содержание свинца в них 45-55 %. Свинец в плавах находится в основном в виде PbO и Pb3O4 поэтому плавы качественного рафинирования направляются в оборот на агломерацию или непосредственно в шахтную плавку. Самостоятельная переработка плавов нецелесообразна.
- •Полученный после заключительной операции свинец разливают на карусельной машине в чушки массой 30-40 кг (иногда в блоки массой до 2 т), которые являются конечной продукцией завода.



Электролитическое рафинирование свинца

Электролиз свинца является методом не только для обезвисмучивания свинца, но также методом очистки свинца от всех присутствующих в нем примесей, в том числе и благородных металлов.

Нормальный электродный потенциал свинца -0,126 В.

Основными процессами электролиза свинца являются:

```
анодный процесс Pb - 2e = Pb^{2+}, катодный процесс Pb^{2+} + 2e = Pb^{\circ}
```

Электролитом служит смесь водного раствора кремнефтористоводородной кислоты $\rm H_2SiF_6$ (8-10%) и кремнефтористого свинца $\rm PbSiF_6$ (6-8 %). Может применяться борофтористый ($\rm HBF_4$) или сульфаминовый электролит ($\rm HSO_3NH_2$).

Электролиз проводится в бетонных или железобетонных ваннах, футерованных винипластом или кислотоупорной плиткой. Показатели электролиза:

- 1) плотность тока 130-180 A/м²;
- 2) напряжение на ванне 0,4-0,7 В;
- 3) температура электролита 35-50 °C;
- 4) выход по току 90-96 %;
- 5) расход электроэнергии –110-150 кВт•ч/т свинца.

Шлам, содержащий 12-20 % свинца, 4-5 % серебра, 6-15 % меди, до 30 % сурьмы и до 10 % мышьяка, формируется на аноде в виде рыхлой корки. Через 3-6 суток шлам счищают и отправляют на специальную переработку. Аноды срабатываются на 70-80 %.

МИСиС