

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ

Запорожская государственная инженерная академия

Для виробництва міді високої якості застосовують різноманітні методи рафінування. У роботі аналізуються методи рафінування розплаву міді, які були розроблені в останні роки – прецизійне рафінування, дія електромагнітного поля у міксеро-дозаторах і вакуумно-плазмова обробка.

Для производства меди высокого качества применяют разнообразные методы рафинирования. В работе анализируются методы рафинирования расплава меди, которые были разработаны в последнее время – прецизионное рафинирование, электромагнитное воздействие в миксерах-дозаторах и вакуумно-плазменная обработка.

Введение. При производстве меди из вторичного сырья возникают задачи, связанные с повышением производительности труда, применением энергосберегающих технологий и охраной окружающей среды [1,2]. Такие задачи не могут быть решены только за счет увеличения тоннажа единицы металлургического оборудования. Необходимы разработка и внедрение на практике технологий глубокого рафинирования расплава меди с дальнейшим использованием ее в жидком состоянии, что позволит уменьшить объемы черновой меди, поступающей на электролитическое рафинирование согласно традиционной схеме получения рафинированной меди.

Цель работы. Работа посвящена анализу эффективности существующих и альтернативных технологий рафинирования расплава меди, которые позволяют значительно повысить степень рафинирования.

Основная часть. Согласно традиционной схеме производства рафинированной меди (рис. 1) после операции огневого рафинирования следует стадия электролитического рафинирования меди в водном растворе. Электролитическое рафинирование меди преследует две цели:

- получение меди высокой чистоты, удовлетворяющей требованиям большинства потребителей;
- извлечение, попутно с рафинированием меди, благородных и других ценных компонентов (селена, теллура, никеля, висмута и др.).

Следует отметить, что чем выше в исходной меди содержание благородных металлов, тем ниже будет себестоимость электролитной меди. Поэтому производство меди из вторичного сырья в сравнении с производством меди из рудного сырья является менее рентабельным из-за очень низкого содержания или вообще отсутствия благородных металлов.

Для осуществления электролитического рафинирования меди аноды, отлитые после огневого рафинирования, помещают в электролизные ванны, заполненные сернокислым электролитом (150...200 г/л серной кислоты, 40...55 г/л меди). Между анодами располагаются тонкие медные листы – катодные основы. Для улучшения качества катодной поверхности в электролиты для рафинирования меди обязательно вводят разнообразные поверхностно-активные добавки: клей (чаще столярный), желатин, сульфитный щелок, тиомочевину. При пропускании постоянного тока анод растворяется, медь переходит в раствор, а на катодах разряжаются ионы меди, осаждаюсь

на них слоем чистой меди. Расход электроэнергии на одну тонну катодной меди составляет 200...300 кВт·ч.

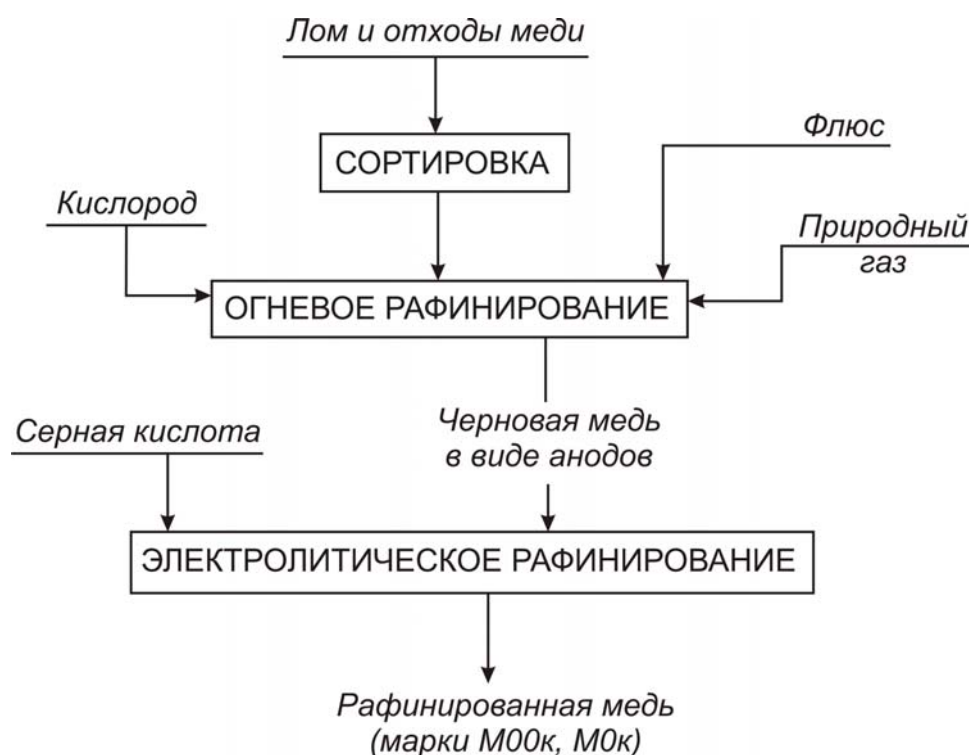


Рисунок 1 – Схема производства рафинированной меди по стандартной технологии

Эта стадия позволяет получить высококачественную электротехническую медь марок М00к и М0к, однако имеет два существенных недостатка – большой расход электроэнергии и образование кислых сточных вод, которые необходимо нейтрализовать или дополнительно перерабатывать. Оптимизация электролитического рафинирования меди направлена на снижение энергозатрат и уменьшение образования сточных вод. Идеальным вариантом может быть технологическая схема получения рафинированной меди без применения электролитического рафинирования.

Значительно повысить качество производимой меди могут следующие методы: прецизионное рафинирование расплава флюсами, магнитодинамическое воздействие на расплав и вакуумно-плазменная обработка.

Технология прецизионного рафинирования была разработана Донецким государственным научно-исследовательским и проектным институтом цветных металлов и включает в себя операции поочередной загрузки флюсов на зеркало расплава и реакционный период с последующим снятием образующегося шлака [3-5]. В качестве флюсов применяют гексаметафосфат натрия, карбонаты кальция и магния. После окислительного периода огневого рафинирования и снятия шлака с поверхности расплава проводят первую стадию рафинирования путем добавления гексаметафосфата натрия. Флюс должен быть равномерно распределен по поверхности расплава. Добавка гексаметафосфата способствует снижению активности продуктов реакции окисления вредных примесей и позволяет в 2...3 раза увеличить степень удаления свинца (до 77...82%), олова (до 75...80%), железа (до 65...70%), кадмия (до 70...75%) и серы (до 46...50%).

Вторая стадия рафинирования расплава меди включает добавление флюса, в состав которого входит фосфид меди. Обработка расплава фосфидом меди позволяет

сформировать кислый рафинировочный шлак на основе пентаоксида фосфора. В результате химического взаимодействия шлака с основными оксидами возрастает степень рафинирования расплава. На этой стадии рафинирования удаляется кадмий (на 90...100%), железо (на 94...98%), цинк (на 85...90%), свинец (на 80...85%) и частично никель (на 40...45%).

На третьей стадии рафинирования расплав обрабатывают карбонатом кальция с целью создания основного рафинировочного шлака. Вступая в химическое взаимодействие с кислыми оксидами, шлак увеличивает степень рафинирования от олова (90...95%), сурьмы (80...85%), мышьяка (90...100%) и серы (60...65%).

При необходимости более глубокого рафинирования расплава меди от никеля осуществляется его обработка флюсом на основе карбоната магния. Степень удаления никеля в этом случае составляет 55...65%.

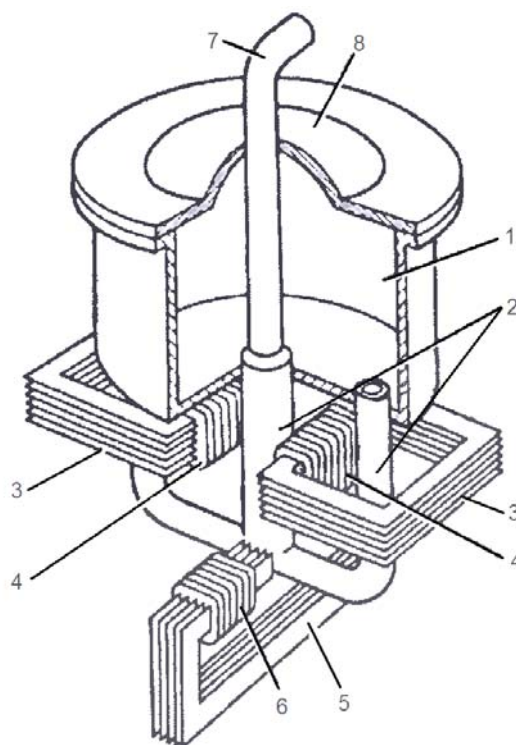
После выполнения операций прецизионного рафинирования расплава осуществляют его восстановление природным газом с целью снижения концентрации кислорода в меди. Таким образом, операции прецизионного рафинирования расплава позволяют повысить степень рафинирования меди от цинка, железа, олова и свинца с 85...95% при рафинировании под первичным печным шлаком до 98...100%, а серы, сурьмы и никеля с 44...58 до 79...90%. Примерный химический состав меди после операций прецизионного рафинирования представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Ориентировочный химический состав рафинированной меди

Массовая доля элемента, %						
свинец	железо	олово	кремний	сурьма	мышьяк	никель
0,0033	0,0000	0,0028	0,0000	0,0024	0,0003	0,0110
Массовая доля элемента, %						
цинк	висмут	фосфор	сера	хром	кислород	медь
0,0004	0,0003	0,0006	0,0007	0,0002	0,0152	99,961

Для интенсификации процессов обработки металлических расплавов, в том числе и для прецизионного рафинирования, основной задачей является управляемая подача реагирующих веществ заданного состава в зону реакции и отвод продуктов реакции. При этом целесообразно обеспечивать перемешивание расплава металла с вводимыми реагентами с целью увеличения площади их контакта и уменьшения толщины пограничного слоя на межфазной границе. Перечисленным требованиям отвечают миксеры-дозаторы магнитодинамического типа [6-8]. Эти установки обладают функциональными возможностями индукционных канальных печей и электромагнитного насоса. Схема магнитодинамического миксера-дозатора приведена на рис. 2.

В данном металлургическом агрегате тигель 1 объединен с Ш-образным каналом 2, по которому под действием электромагнитных сил движется расплав. В зависимости от направления токов, которые возникают в расплаве для различных вариантов включения индукторов 5 и 6, могут быть реализованы различные течения расплава (рис. 3).

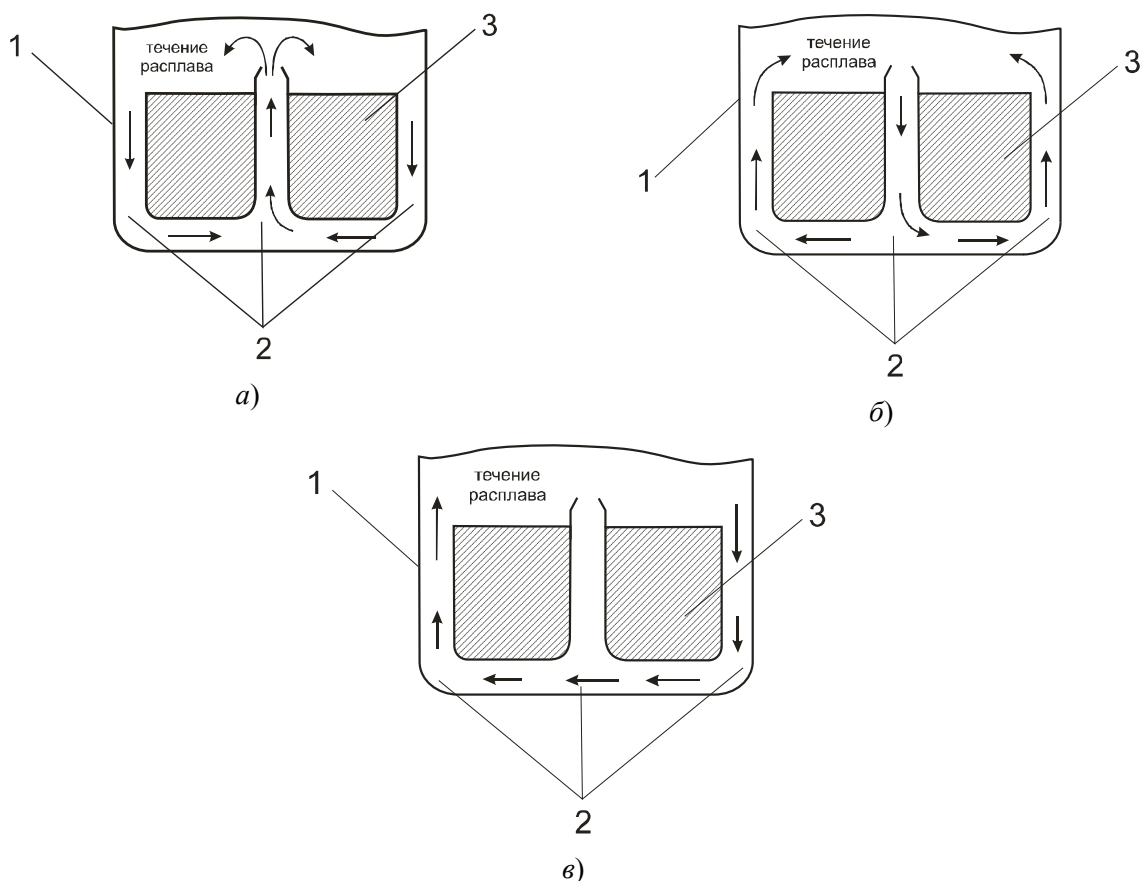


1 - тигель; 2 - Ш-образный канал; 3 - магнитопровод индуктора; 4 - обмотка индуктора; 5 - магнитопровод электромагнита; 6 - обмотка электромагнита; 7 - съемный металлопровод; 8 - крышка тигля

Рисунок 2 – Магнитодинамический миксер-дозатор [9]

Таким образом, в магнитодинамическом миксере-дозаторе можно независимо управлять тепловым полем и гидродинамическими потоками. В данном случае циркуляция расплава осуществляется в замкнутом контуре, и расплав может проходить через реакционную зону или фильтры, установленные в каналах, неоднократно. Возникающие по бокам рабочей зоны вихревые структуры создают условия для удаления газовых включений, а магнитодинамические эффекты способствуют очистке расплава от неметаллических включений. При использовании флюсов и обеспечении движения расплава согласно схемам, приведенным на рис. 3, удастся удалить до 75% водорода и 65% оксидных включений [10-13]. Применение магнитодинамической установки во время дистилляции позволяет сократить время этой операции с 8 до 3...4 ч [14,15]. Кроме того, после окончания обработки расплава магнитодинамический миксер-дозатор обеспечивает управляемую безокислительную электромагнитную разливку расплава в разнообразные металлоприемники без дополнительных переливаний.

Существующие и рассмотренные выше методы обработки расплава меди существенно отличаются по своему аппаратному оформлению, энергозатратам и влиянию на качество выплавляемого металла. Одни из них позволяют хорошо рафинировать от газовых включений, а другие – от неметаллических включений. Однако большое количество агрегатов рафинирования увеличивает общее время производства металла и увеличивает его механические потери. Поэтому целесообразно производить все операции рафинирования в одном металлургическом агрегате.



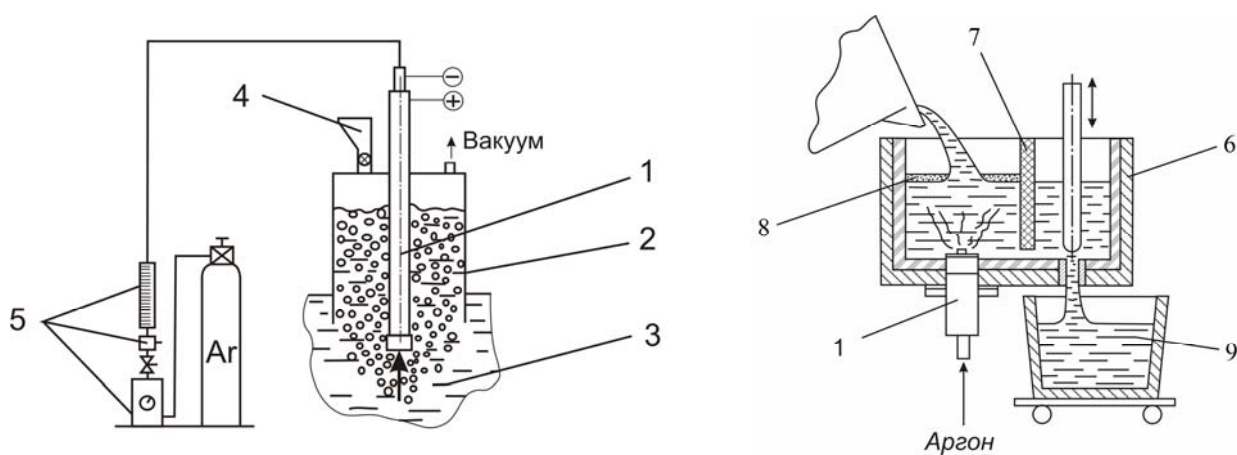
1 - тигель; 2 - Ш-образный канал; 3 - индуктор

а) «согласованном» включении обмоток индукторов и включении электромагнита в режиме «нагнетания»; б) «согласованном» включении обмоток индукторов и включении электромагнита в режиме «торможения»; в) «встречном» включении обмоток индукторов и выключенном электромагните

Рисунок 3 – Схема движения расплава в «контуре тигель – Ш-образный канал магнитодинамического миксера-дозатора» при:

Для эффективного рафинирования металлических расплавов в Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины под руководством академика В.Л. Найдека был разработан метод вакуумно-плазменной обработки [16-19]. Новый метод позволяет проводить вакуумно-плазменную обработку расплавов при дозированном и непрерывном режимах разлива металла, а также поддерживать заданную температуру расплава во время рафинирования (рис. 4,а).

Вакуумно-плазменную обработку расплава можно проводить в ковше или в печи по схеме, показанной на рис. 4,б. Плазмотрон вместе с камерой погружают в расплав и создают вакуум. При этом расплав поднимается на определенную высоту, зависящую от остаточного давления в камере. Диаметр камеры и расположение сопла плазмотрона подбирают таким образом, чтобы все пузыри газа при продувке попадали в камеру. Необходимые для рафинирования реагенты загружают в дозатор и подают непосредственно в расплав во время рафинирования. Реагенты смешиваются в верхних слоях расплава, где при продувке достигается максимальная интенсивность массообмена, и равномерно распределяются в расплаве.



1 - плазмотрон; 2 - камера; 3 - расплав; 4 - дозатор;
 5 - система подачи газа в плазмотрон; 6 - печь с промежуточной камерой;
 7 - графитовая перегородка; 8 - защитный флюс; 9 - ковш с расплавом

Рисунок 4 – Схема метода вакуумно-плазменной обработки (а) и пример применения вакуумно-плазменной обработки расплава в печи (б)

После продувки расплава струей плазмы уменьшаются размеры структурных составляющих в сплаве и повышаются его прочностные характеристики. Дробление первичных, кристаллизующихся в сплаве фаз при плазменной обработке объясняется влиянием высокотемпературной струи на расплав, перемешиванием его нагретым газом, а также испарением компонентов сплава. Таким образом, наряду с рафинированием, осуществляется и модифицирование металла без применения модификаторов.

Метод вакуумно-плазменной обработки позволяет нагревать расплав в процессе его обработки, уменьшить содержание газовых включений в расплаве на 70...80%, неметаллических включений – в 2,0...2,3 раза, снизить в 3...4 раза количество используемых флюсов. Кроме того, плазменная обработка уменьшает влияние наследственности шихтовых материалов на структуру и свойства литого металла, что значительно повышает эксплуатационные характеристики металлопродукции (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние плазменной обработки расплава на электросопротивление меди

Показатель	Вид шихты			
	Катодная медь	Прокат после обжига	Обычный прокат	Обычный прокат
Способ обработки	Плазма	Плазма	Плазма	Фосфид меди
Остаточное содержание фосфора, %	0,036	0,029	0,031	0,053
Уд. электросопротивление, Ом·мм ² /м	0,0194	0,0183	0,0190	0,0220

Выводы. Проведенный анализ некоторых методов рафинирования расплава меди показал их высокую эффективность при относительной простоте конструкции аппаратов. Качество получаемой при этом рафинированной меди приближается к качеству электротехнической меди. Дальнейшее усовершенствование методов прецизионного рафинирования, электромагнитного и вакуумно-плазменного воздействий, а также их совместное применение, возможно, позволит отказаться от энергозатратной операции электролитического рафинирования меди в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кожанов В. А.* Перспективы развития металлургии вторичных цветных металлов Украины / В. А. Кожанов, В. М. Чернобаев, В. А. Попов // Рынок вторичных металлов. – 2006. – № 4/36. – С. 35-39.
2. *Кожанов В.А.* Состояние и совершенствование сырьевой базы для производства отливок из меди и ее сплавов / В. А. Кожанов // Литье Украины. – 2006. – № 1. – С. 6-13.
3. *Савенков Ю. Д.* Исследование возможности глубокого огневого рафинирования лома и отходов меди / Ю. Д. Савенков, В. А. Шпаковский, В. А. Кожанов // Металл и литье Украины. – 2007. – № 3. – С. 45-47.
4. Интенсификация процесса огневого рафинирования расплава меди / В. А. Шпаковский, В. Я. Иванченко, И. О. Ошеров, В. А. Кожанов // Металлы. – 2007. – № 3. – С. 54-55.
5. *Кожанов В. А.* Термодинамические предпосылки прецизионного огневого рафинирования меди из лома и отходов / В. А. Кожанов, Ю. Д. Савенков, В. А. Шпаковский // Металл и литье Украины. – 2007. – № 8. – С. 34-37.
6. Индукционная канальная печь с электромагнитной заливкой металла / В. П. Полищук, М. Р. Цин, В. И. Дубоделов, В. А. Трефняк // Литейное производство. – 1970. – № 11. – С. 13-14.
7. Современные литейные технологии и оборудование для внепечной обработки и разлива сплавов цветных и черных металлов с применением МГД-техники / В. И. Дубоделов, В. Н. Фиксен, В. К. Погорский, М. С. Горюк // Процессы литья. – 2007. – № 1-2. – С. 54-61.
8. *Дубоделов В. И.* Магнитодинамические насосы и установки для литейных и металлургических технологий / В. И. Дубоделов // Металл и литье Украины. – 1998. – № 9. – С. 27-30.
9. Магнитодинамические насосы для жидких металлов / В. П. Полищук, М. Р. Цин, Р. К. Горн [и др.] – Киев: Наукова думка, 1989. – 256 с.
10. Влияние гидродинамического фактора на растворение твердых металлов в жидких / Н. М. Кочегура, В. И. Дубоделов, С. П. Казачков, Е. А. Марковский // Физико-химическая механика материалов. – 1972. – № 3. – С. 105-107.
11. *Дубоделов В. И.* Интенсификация процесса растворения модифицирующих и легирующих добавок в магнитодинамической установке при модуляции электромагнитной силы / В. И. Дубоделов, В. Н. Фиксен, Н. А. Слажнев // Литейное производство. – 2003. – № 9. – С. 10-12.
12. *Юдкин С. А.* Рафинирование алюминиевых сплавов в индукционных канальных печах / С. А. Юдкин, В. И. Дубоделов, В. П. Полищук // Цветные металлы. – 1973. – № 8. – С.45-47.
13. *Юдкин С. А.* Капельная фильтрация алюминиевых сплавов через слой флюса / С. А. Юдкин, В. И. Дубоделов // Литейное производство. – 1974. – № 3. – С. 13-14.
14. *Пужайло Л. П.* Магнитодинамическая установка для циркуляционного вакуумирования / Л. П. Пужайло, В. П. Полищук // Литейное производство. – 1972. – № 4. – С. 15-16.
15. *Полищук В. П.* Индукционная канальная печь-насос для вакуумирования и разлива жидких металлов / В. П. Полищук, Л. П. Пужайло // Электротехническая промышленность. . – 1973. – Вып. 6 (130). – С. 53-55 (Сер. «Электротермия»).
16. *Найдек В. Л.* Технологический процесс вакуум-плазменной обработки металлических расплавов / В. Л. Найдек, А. В. Наривский // Современная электрометаллургия. – 2005. – № 1. – С.33-34.
17. *Наривский А. В.* Повышение качества медных сплавов путем глубинной обработки расплава плазменной струей / А. В. Наривский // Металл и литье Украины. – 1997. – № 5. – С. 15-17.
18. *Наривский А. В.* Влияние плазмореагентной обработки расплава на структуру и свойства сплавов / А. В. Наривский // Процессы литья. – 1997. – № 2. – С.21-25.
19. *Найдек В. Л.* Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмой

реагентной обработкой их расплавов / В. Л. Найдек, А. В. Наривский. – Киев: Наукова думка, 2008. – 182 с.

Стаття надійшла до редакції 02.07.2009 р.
Рецензент – проф. І.Ф. Червоний