

С.Г. АГБАЛЯН, В.А. МАРТИРОСЯН, М.Э. САСУНЦЯН, А.С. АГБАЛЯН

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНОГО ПОРОШКА ИЗ ПРОКАТНОЙ МЕДНОЙ ОКАЛИНЫ

Տնօրոշվել են առաջադրությունները կապում վրա մշակելի և մաղխոսողին արտադրության ընթացքում կիրառված մեթոդի պղծազատում ստացման փորձառորոտորական օժտվածությունը: Ստացված է են գրանուց կիրառվածների քայլին և բաժանել ապագահանման գործընթացները և ընտրվել լավագույնը ռեժիմներ: Ստացված փոշին իր բնական և ֆիզիկաքիմիական հատկություններով համապատասխանում է պղծազտուրե ГОСТ 4960-75 արժեքներին և բնորոշվում է կառուց հատկություններով:

Разработана опытно-промышленная технология получения медного порошка из отходов кабельного производства. Исследованы процессы комбинированного восстановления гранулированной шихты в опытно-промышленных условиях. Изучены процессы водного и солянокислого выщелачивания прокатной окалины, выбраны оптимальные режимы. По химическим и физико-технологическим свойствам полученные порошки отличаются стабильностью и отвечают требованиям ГОСТ 4960-75 на медные порошки. Чистота медного порошка находится в пределах 99,8-99,9%.

Табл. 4. Библиогр.: 6 назв.

Pilot-manufacturing technology for obtaining copper powder from cable production waste has been developed. Processes for combined restoration of granulated mixture in pilot-manufacturing conditions have been investigated. Water and hydrochloric mill scale leaching processes are studied and optimum conditions are chosen. By their chemical and physico-technological properties the powders obtained differ in property stability and meet the requirements of State Standard 4960-75 for copper powders. Copper powder purity is within the limits of 99.8-99.9%.

Tables 4. Ref. 6.

При производстве кабельных изделий горячей прокаткой образуется 2,5-3,0% окалины в результате переработки медных вайербаров. До 1990 г. в республике утилизация прокатной окалины осуществлялась на Алавердском горно-металлургическом комбинате при конверторном переделе. Общие потери при переработке ее на черновую медь составляли 10-15%.

Пирометаллургия по сравнению с пирометаллургией является более эффективным способом переработки медной прокатной окалины (табл. 1). Кроме того, медный порошок как продукт более ценен, чем питая медь.

Таблица 1

Химический состав прокатной окалины (после сушки и обжига при 550-600 °С), %								
Cu ₂ O-CuO	Cu	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O
40,10	55,07	1,19	2,21	0,31	1,15	0,10	0,04	0,01

Соотношение Cu₂O:CuO=1:4; суммарно 31,07%, с учетом металлической - 86,14%.

Целью исследования является разработка технологии получения медного порошка из прокатной медной окалины методами восстановления и содового рафинирования.

Так как загрязнение указанного отхода происходит механическим путем в результате проведения основных технологических процессов, а также при сборе, хранении и транспортировке, примеси преимущественно находятся в свободном состоянии. Это позволяет перерабатывать исходные сырьевые материалы химико-металлургическим содовым методом, разработанным ЦНИИЧМет [1] и ГИУА [2, 3]. Эффективность содового процесса апробирована на железорудных концентратах и заключается не только в удалении примесей, но и в ускорении реакций восстановления [4, 5].

Предварительный поиск позволил предложить рациональную технологическую схему, сущность которой заключается в том, что медную окалину после обжига ($550\text{--}600^\circ\text{C}$, продолжительность - $1,5\text{--}2,4$) смешивают с коксом и размалывают в шаровой мельнице до 100 мкм . Сегрегация шихты исключается благодаря незначительному различию насыпных плотностей компонентов (окалина - $3,4\text{ г/см}^3$, сода - $2,5\text{ г/см}^3$, кокс - 2 г/см^3). Шихту смешивают с водным раствором соды, гранулируют, после сушки подвергают восстановлению, спекшуюся губку - мокрому измельчению, а затем водной и кислотной обработке. Полученный продукт (медный порошок) размалывают, обезвоживают, сушат и довосстанавливают.

Приготовление шихты совмещали с процессом размола. Соотношение веса шихты и шаров мельницы принимали равным 1:6 [6].

Как известно [2], грануляция шихты способствует эффективному протеканию процесса восстановления. При этом не наблюдается "пылевых вихрей", торможения диффузионных процессов, прочного припекания губки к противням, образования трудноизмельчаемой губки и других нежелательных явлений, присущих восстановлению порошкообразной шихты. Кроме того, введение соды в шихту в виде водного раствора обеспечивает равномерное распределение тонкодисперсных частиц соды по поверхности неметаллических включений шихты, а также кокса и окиси меди, вследствие чего ее активность при комбинированном восстановлении резко возрастает.

Окомкование шихты производилось на лабораторном грануляторе. Экспериментально установлено, что получение качественных гранул и полное растворение соды достигается при добавке воды с содержанием $12\text{--}14\%$ и продолжительности окатывания $10\text{--}15\text{ мин}$. В процессе грануляции получали окатыши диаметром $10\text{--}15\text{ мм}$, которые после сушки приобретали достаточную прочность (в основном за счет связующих - соды и извести). Использование мелких окатышей ($3\text{--}5\text{ мм}$), как известно [5], для восстановительных процессов в слое неэффективно. Что же касается окатышей больших размеров ($\geq 20\text{ мм}$), то прочность их резко падает (до $15\text{--}20\text{ Н/гранул}$). Оптимальной температурой сушки можно считать 300°C (табл. 2). При температурах 400°C и выше наблюдается растрескивание корочки на поверхностях гранул, что объясняется увеличением сил сцепления между частицами.

Таблица 2
 Результаты испытаний прочности окатышей (после сушки
 в течение 30 минут)

Температура сушки, °С	Нагрузка, N гранул. при среднем диаметре гранул					
	13 мм		15 мм		10 мм	
100	24		20		19	
200	33		26		20	
300	54		45		34	
400	55		46		35	
500	55		46		35	

Опыты по восстановлению шихты производились в печи Г-30. В качестве восстановителя использовали конвертированный природный газ следующего состава (%) $H_2=74$, 76 , $CO=22$, 24 , $CH_4<0,4$, $N_2<1,0$; $H_2O=1,0$... $1,5$. Исследования проводили при температуре 750, 850 °С, которая является оптимальной для комбинированного восстановления. Для всех составов с увеличением содержания соды и продолжительности степень восстановления возрастает (табл. 3). При этом количественные соотношения хорошо согласуются с результатами дериватографических и термогравиметрических исследований, что подтверждает достоверность комплекса исследований в целом. Для составов 3-5 практически полное восстановление достигается при двухчасовой выдержке.

Таблица 3
 Степень восстановления шихты в зависимости от содержания соды,
 температуры и продолжительности (содержание кокса 9%)

Номер состава шихты	Температура восстановления, °С	Степень восстановления, %, при продолжительности восстановления, ч		
		1,0	1,5	2,0
1 (без соды)	750	70,3	75,8	81,0
2 (3% соды)		75,6	82,1	86,7
3 (6% соды)		81,4	87,0	91,0
4 (9% соды)		85,3	91,1	96,5
5 (12% соды)		87,1	92,5	97,3
1 (без соды)	800	76,9	85,2	90,1
2 (3% соды)		82,0	91,0	94,0
3 (6% соды)		87,1	94,7	100,0
4 (9% соды)		91,2	98,0	100,0
5 (12% соды)		93,8	99,2	100,0
1 (без соды)	850	86,8	91,3	97,4
2 (3% соды)		90,3	95,8	100,0
3 (6% соды)		95,8	98,7	100,0
4 (9% соды)		97,2	100,0	100,0
5 (12% соды)		98,6	100,0	100,0

По восстановительным способностям оптимальным следует считать состав 3 при $T=800...850^{\circ}\text{C}$ и $\tau=2$ ч.

С целью определения рафинирующего действия соды были проведены предварительные опыты на составах 2-4 при температурах восстановления $800...850^{\circ}\text{C}$ и продолжительности 2, 2.5 и 3 ч, обеспечивающих полное восстановление (табл. 4).

Таблица 4

Степень рафинирования губки в зависимости от содержания соды (выщелачивание водное, $T/J=1/5$, продолжительность 2 ч, температура воды 20°C)

Продолжительность восстановления, ч	Остаток примесей в губке, %		Удаление примесей, %	
	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2
Состав 2 (9% кокса +3% соды)				
2	0.65	0.73	45.38	67.00
2.5	0.53	0.62	55.46	72.00
3	0.50	0.58	58.00	73.76
Состав 3 (9% кокса +6% соды)				
2	0.25	0.30	79.00	86.43
2.5	0.15	0.20	87.40	90.95
3	0.10	0.13	91.60	94.12
Состав 4 (9% кокса +9% соды)				
2	0.20	0.25	83.20	88.69
2.5	0.13	0.17	89.10	92.30
3	0.08	0.10	93.28	95.48

Из табл. 4 видно, что максимальное удаление примесей достигается для составов 3 и 4. Более предпочтительным является состав 3 с продолжительностью восстановления 3 ч.

В процессе восстановления образуются легкорастворимые в воде алюминаты и силикаты натрия. Для перевода этих примесей, а также непрореагировавших (избытка) соды и кокса в раствор восстановления губка подвергалась мокрому измельчению и водному выщелачиванию. Результаты мокрого измельчения губки показывают, что при соотношении "твердое тело - жидкое тело" $T/J=1/5$ и продолжительности выщелачивания $\tau=3$ ч достигается максимальное удаление примесей, а содержание меди в продукте равно 98.32%.

Расчетное количество кислоты, требуемое для полной очистки продукта, составляет около 2% при ее 100%-ой концентрации. Принимаем расход кислоты в количестве 3%, что составляет 8 г HCl при 37%-ой концентрации. При выбранных режимах выщелачивания обеспечивается практически полное удаление примесей. Оптимальным является $T/J=1/7$.

После кислотного выщелачивания медный порошок осаждают, а раствор декантируют и нейтрализуют. Далее медный порошок промывают сначала горячей водой ($40...50^{\circ}\text{C}$), затем холодной и обезвоживают с помощью вакуум-фильтров. Влажный порошок

(6...8%) подвергают окончательной сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100...150°C. Процесс сушки может быть осуществлен в защитной среде или совмещен с восстановлением.

В процессе мокрого измельчения губки, водного и кислотного выщелачивания, а также фильтрации, обезвоживания и сушки медный порошок подвергается наклепу и частичному (5,1...6,2%) окислению. Малая степень окисления объясняется пассивацией поверхности частиц в щелочных средах и высокой химической чистотой порошка. Для удаления окисных пленок и снятия наклепа производится довосстановление полученного медного порошка. Эксперименты показали, что для этого достаточны температурный интервал 400...450°C и выдержка в течение 1,0...1,5 ч; восстановитель - водород.

Химические и физико-технологические свойства полученных медных порошков соответствуют требованиям ГОСТ 4960-75 (марки порошка ПМС-В). Осколочная форма частиц улучшает текучесть порошка (3,8 г/с) и повышает насыпную плотность (3,4...3,6 г/см³). При этом удельная поверхность уменьшается до 0,06 м²/г. Высокая пикнометрическая плотность (8,76...8,80 г/см³) свидетельствует о малом отклонении от теоретической плотности (8,96 г/см³), т.е. подтверждает чистоту порошка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борок Б.А., Тепленко В.Г., Соловьева З.В. Получение чистого железного порошка химико-металлургическим способом // Порошковая металлургия. - Киев, 1968. - № 9. - С.
2. Манукян Н.В., Андреасян А.А. Получение железного порошка методом восстановления на основе содового рафинирования // Металлокерамические материалы и изделия: Тр. 5-го респ. научн.-техн. сем. - Ереван, 1969. - С. 73 - 80.
3. Андреасян А.А. Разработка и исследование технологии получения железного порошка из руд Разданского месторождения методом восстановления. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук - Минск, 1969. - 18 с.
4. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Бальченко В.Г., Яковенка А.И. Механизм и кинетика восстановления металлов. - М. Металлургия, 1970. - с.
5. Порошковая металлургия /Под ред. Н.В. Манукяна. - Ереван: Тр. ЕрПИ, 1971. - Т. 35 - 215 с.
6. Вязников Н.Ф., Ермаков С.С. Применение изделий порошковой металлургии в промышленности. - М., - Л. Машгиз, 1960. - 128 с.