

## ЛИТЕРАТУРА

1. Томленов А.Д. Теория пластического деформирования металлов. - М.: Металлургия, 1972. - 408 с.
2. Чхартишвили И.В., Овчинников В.И., Мхоян Л.М., Торосян Ф.С. Пластическое напряженное состояние при прошивке заготовок на трехвалковых станах поперечно-винтовой прокатки. ИЛ. Сер. Металлургия /ГрузНИИНТИ - Тбилиси, 1985. - № 2. - С.
3. Голубев Т.М., Зайков М.А. Коэффициент трения при горячей прокатке // Сталь. - 1950. - № 3. - С. 237-241.
4. Остроушкин Г.П. Особенности пластического напряженного состояния при раскатке колец // Кузнечно-штамповочное производство. - М.: Машиностроение, 1973. - № 4. - С. 5-8.

Гюмрийский образовательный  
комплекс ГИУА

05.01.1998

Изв. НАН и ГИУ Армении (сер. ТН), т. 1.11, № 3, 1999, с. 321-328

УДК 622.75; 621.762

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Н.В. МАНУКЯН, А.Н. КАЗАРЯН, В.Л. КАСЬЯН,  
Г.А. ТУМАНЯН, М.К. ЗУРНАЧЯН, Г.Г. МКРТЧЯН

### ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Տեխնոլոգիաներով 1 պղնձի գոտեմաթերից պղնձի, երկաթի և այլ անկարգի մետաղների կարգման նպատակահարմարությունը էկոնոմետալուրգիական գոտեմաթ-Սլոնարաներային սոխնորոգիայի էությունը հետևապես 1 պղնձի խտանությունը ենթարկվում են օքսիդացնող քրճման, այնուհետև վերականգնվում են էրկաթի (տաղիքական թագ գոտեմաթ) և պղնձի (էլեկտրոլիզով) հետագա կարգմամբ: Աստղծամ արգոմիայի որակը կախվածությունում 1 ստանդարտի գումարից:

Обосновывается целесообразность гидрометаллургического передела медных концентратов с извлечением меди, железа и других драгоценных металлов. Сущность альтернативной технологии заключается в следующем: медные концентраты подвергаются окислительному обжигу, затем восстановлению с последующим извлечением железа путем магнитной мокрой сепарации и меди - электролизом. Полученные продукты по качеству отвечают требованиям стандарта.

Ил 3 Табл. 3. Библиогр. 13 назв.

Hydrometallurgy process stage of copper concentrates with extraction of copper, iron and other precious metals is grounded. Alternative technology is due to the fact that copper concentrates are subjected to oxidizing roasting, then to restoration with afterextraction of iron by magnetic wet separation and copper - by electrolysis. The materials obtained meet the standard requirements by quality.

Ил. 3. Tables 3. Ref. 13.

Становление металлургического производства в Армении на основе использования местного сырья имеет особое значение. В

этой связи нужны нетрадиционные, т.е. альтернативные технологические решения, которые смогли бы реализовать имеющиеся в республике возможности.

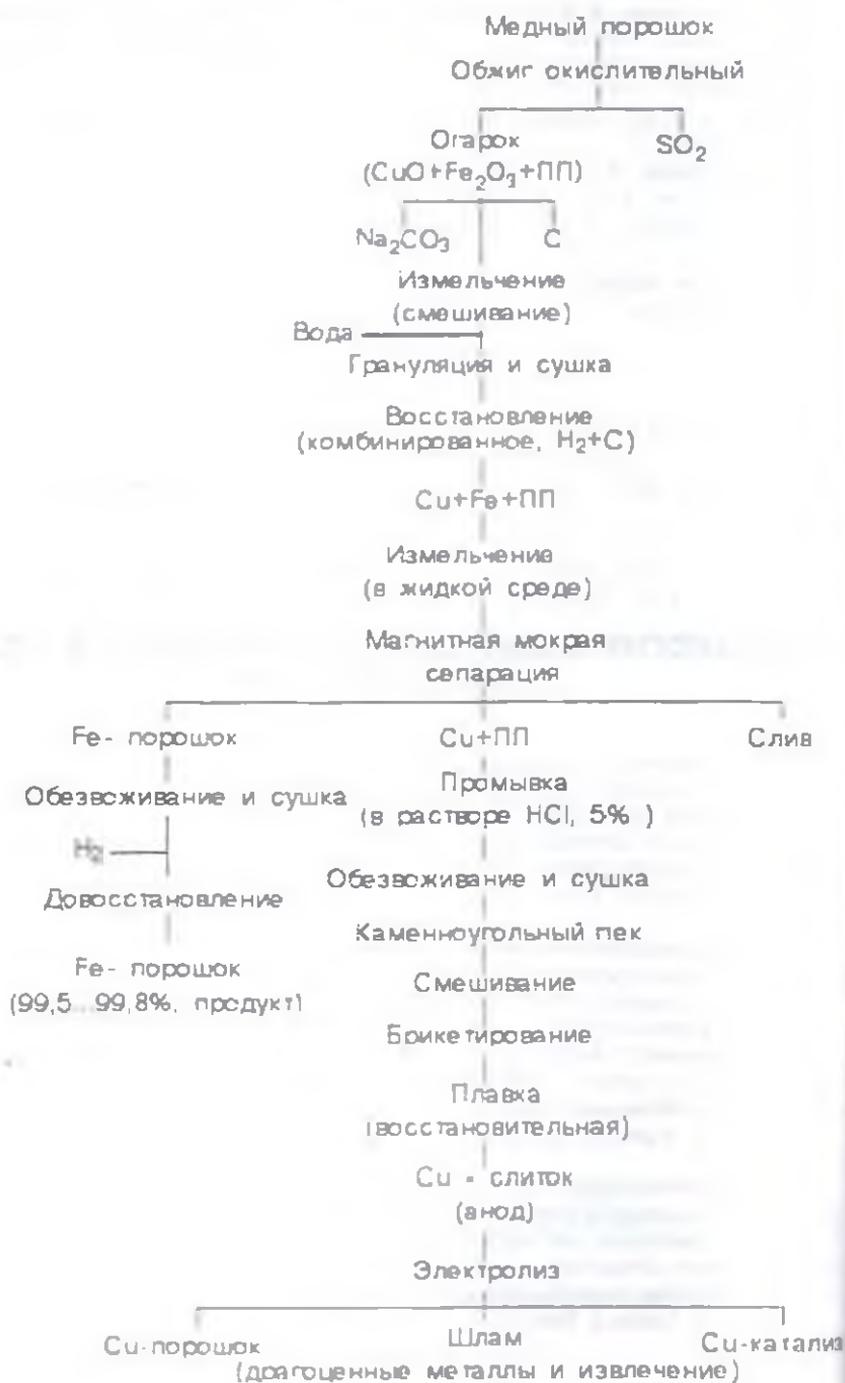


Рис. 1

По прогнозным данным [1-3], медь по-прежнему будут извлекать в основном из сульфидных полиметаллических руд. Это повышает требования к флотационному обогащению. Пирометаллургические процессы сохраняют доминирующую роль в производстве меди.

Интенсификация процессов конвертирования за счет применения дутья, обогащенного кислородом, создает возможность использования штейнов, богатых медью. Вывод конвертерного шлака из медеплавильного цикла является одной из задач в металлургии меди. В зависимости от состава шлака его можно подвергать флотационной и электротермической обработке с получением оборотного медистого сплава (сырья) для нужд черной металлургии.

Развитие гидрометаллургии меди базируется на использовании сорбционно-экстракционных и автоклавных процессов, а также применении хлоридных, азотнокислых, цианистых и органических растворителей. При этом предусматривается их полная регенерация. Сорбционно-экстракционные процессы весьма перспективны для переработки многокомпонентных растворов или селективного извлечения ценных элементов. Значительно расширится производство меди в результате внедрения кучного и подземного выщелачивания [4, 5].

Краткий анализ показывает, что возврат к традиционным технологиям, в частности к пирометаллургии (АГМК), связан с большими капитальными вложениями. В этой связи альтернативными являются автоклавный процесс (основан на восстановлении меди в виде порошка) и сульфатизирующий обжиг, разработанные ГИИцветмет и АРМНИИцветмет [5,6]. Автоклавный процесс в аппаратурном отношении сложен, и вряд ли его можно осуществить в условиях локального производства. В техническом исполнении предпочтителен сульфатизирующий обжиг, хотя и он не лишен недостатков.

По результатам анализа состояния и перспективы развития цветной металлургии в Армении предлагается нетрадиционное решение. В частности, рекомендуется переработку медных концентратов осуществить методами порошковой металлургии (рис.1). В качестве исходного сырья брали шихту, состоящую из 75% каджаранского и 25% капанского концентратов (такие соотношения применялись на АГМК). Усредненный химический состав шихты приведен в табл. 1.

По предлагаемой технологии (рис.1) медные концентраты подвергают полному обжигу [1,4,7] в печах стационарного и кипящего слоя. На рис. 2а,б показаны результаты обжига исследуемой шихты (табл. 1) в сравнении с минералами  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}_2$ , входящими в состав халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ). Как и следовало ожидать, обжиг в кипящем слое протекает более интенсивно, чем в стационарном. При обжиге в кипящем слое газовый поток близок к турбулентному, вследствие чего ускоряется диффузия кислорода к поверхности частиц, находящихся во взвешенном состоянии. С повышением температуры обжига и концентрации кислорода скорость окисления сульфидов возрастает. Установлен оптимальный температурный интервал окислительного обжига, который составляет 850...900°C. В этом интервале степень окисления  $\alpha$  увеличивается в

1.5...2,0 раза. В результате обжига сульфиды переходят в оксиды, т.е. продуктами являются  $\text{CuO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1  
Рациональный состав концентратов (75% каджаранского и 25% капанского)

Минералы	Элементы, %								
	Cu	Fe	Zn	Pb	As	S	$\text{SiO}_2$	Ост.	$\Sigma$
$\text{CuS}_2$	4,52					1,14			5,66
$\text{CuFeS}_2$	13,58	11,94				13,67			39,18
$\text{FeS}_2$		16,18				18,55			34,37
$\text{ZnS}$			0,33			0,16			0,49
$\text{PbS}$				0,12		0,02			0,14
$\text{Al}_2\text{S}_3$					0,19	0,12			0,31
$\text{SiO}_2$							9,00		9,00
Ост.								10,48	10,48
Итого	18,10	28,12	0,33	0,12	0,19	33,66	9,00	10,48	100,00

Для восстановления  $\text{CuO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  огарок смешивают с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и С и измельчают до фракции -150 мкм. Назначение соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) исследовано в работах [8,9].  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  снижает температуру восстановления на 100...150°C, разлагает сложные оксиды, взаимодействует с ними, образуя растворимые и нерастворимые алюмосиликатные соединения:



Введение в шихту углерода (графит, сажа, нефтяной кокс и др.) обеспечивает с водородом комбинированное восстановление, которое лучше, чем раздельное восстановление углеродом или водородом. Именно комбинированное восстановление в присутствии соды обеспечивает получение металлических порошков  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  при температуре 900...950°C, т.е. ниже температуры плавления меди (1083°C). Что же касается продолжительности восстановления, то она колеблется в пределах 2,0...2,5 ч.

Восстановленную шихту измельчают в жидкой (водной) среде и подвергают магнитной мокрой сепарации. В результате такой обработки значительная часть неметаллических примесей выщелачивается и уходит в слив. Магнитную фракцию ( $\text{Fe}$ -порошок) обезвоживают, сушат и довосстанавливают при температурах 800...850°C и продолжительности 1,0...1,5 ч. Чистота железного порошка находится в пределах 99,5...99,8%  $\text{Fe}$ , что отвечает лучшим сортам по стандартным требованиям.

Немагнитную фракцию (Cu-ПП, где ПП-пустая порода) обрабатывают слабым (5%-ным) раствором соляной кислоты, выщелачивая таким образом следы Fe, затем обезвоживают и сушат.

Извлечение меди (Cu) можно осуществить либо непосредственно электролизом (с диафрагмой, чтобы изолировать ПП от электролита), либо путем восстановительной плавки (получая таким образом анодную медь) и последующего электролиза. Причем продукцией электролиза могут быть либо медный порошок, либо бескислородная анодная медь. В этом случае извлекается шлам, содержащий драгоценные металлы. Электролиз с диафрагмой утрачивает этот ценный продукт. Тем не менее в отдельных случаях этим можно пренебречь, так как, минуя плавку, сильно упрощается технология. Целесообразно идти на это при получении медного порошка.

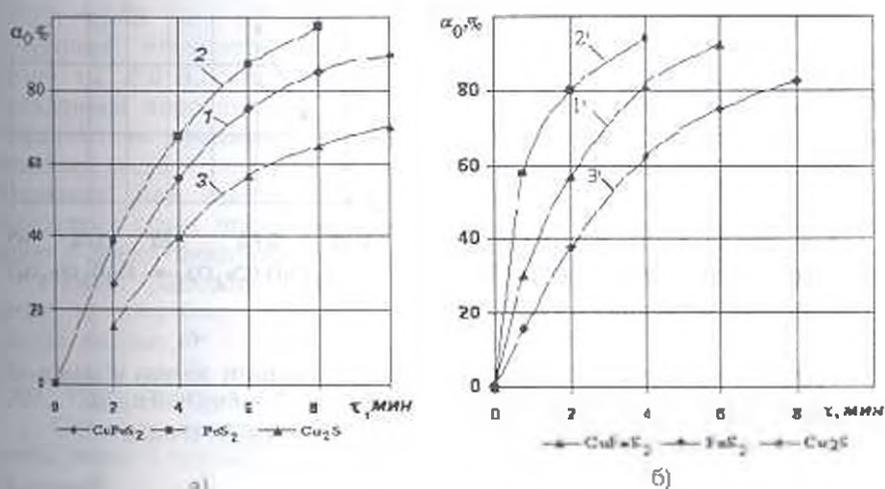


Рис 2 Влияние продолжительности обжига на степень окисления сульфидов металлов: а - в стационарном слое при 700 C: 1 -  $\text{CuFeS}_2$ , 2 -  $\text{FeS}_2$ , 3 -  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; б - в кипящем слое при 700 C: 1' -  $\text{CuFeS}_2$ , 2' -  $\text{FeS}_2$ , 3' -  $\text{Cu}_2\text{S}$

Представляют интерес результаты комбинированного восстановления гранулированной ( $\varnothing 15, 20 \text{ мм}$ ) шихты. Как видно из рис. 3а, б, процессы восстановления протекают в кинетической и диффузионной областях (завершающий этап). На кривых 1 и 2 не просматриваются эффекты кристаллохимических превращений, связанных с переходами  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ . Это объясняется активностью процессов восстановления, высокие скорости которых не позволяли зафиксировать их при несовершенстве контрольно-измерительной аппаратуры, применяемой в экспериментах. Анализ полученных данных (рис. 3а, б) показывает, что для полного восстановления  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) достаточны:  $T=600 \text{ C}$  и  $\tau=1,5 \text{ ч.}$ ; для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) -  $T=900 \text{ C}$  и  $\tau=1,5 \text{ ч}$  (рис. 3а). Тем не менее для промышленного производства приемлемы следующие режимы:  $T=900 \dots 950 \text{ C}$ ,  $\tau=2,0 \dots 2,5 \text{ ч.}$

В табл. 2 приведен материальный баланс концентрата, подвергнувшегося окислительному обжигу, восстановлению и магнитной мокрой сепарации (без использования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и солянокислотного выщелачивания). Как видно, немагнитную фракцию (Cu+ПП) составляют: Cu-48,17%, ПП-51,83%. Применяя содовое рафинирование и кислотное выщелачивание, удастся существенно снизить количество примесей (ПП), а следовательно, повысить содержание Cu (расчетно до 70%).

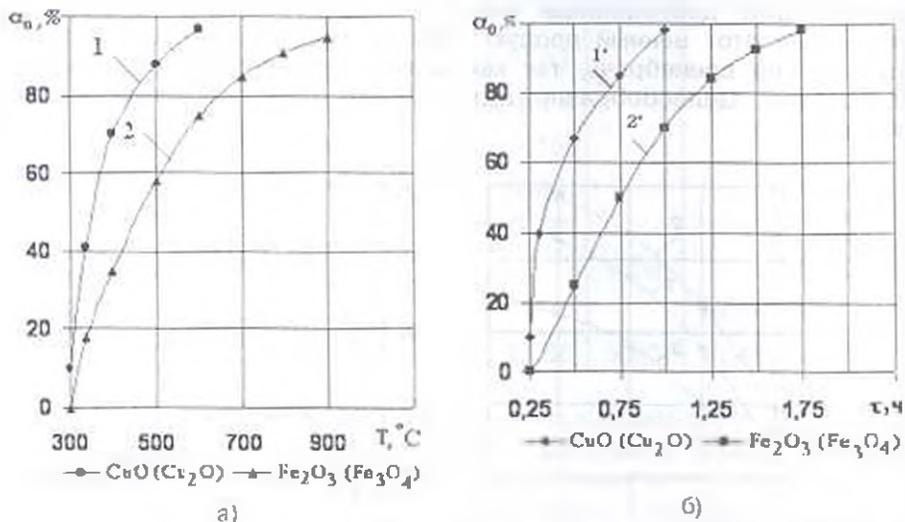


Рис. 3. Кинетика восстановления оксидов меди и железа в зависимости от: а - температуры: 1 -  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); 2 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), б - продолжительности: 1' -  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 2' -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Таблица 2  
Материальный баланс концентратов в процессе пооперационной обработки

Операция	Элементы								
	Cu	Fe	Zn	Pb	As	S	$\text{SiO}_2$	Ост.	$\Sigma$
Концентрат	18,10	28,12	0,33	0,12	0,19	33,66	9,00	10,48	100,00
После окислительного обжига	$\text{CuO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	9,00 г	10,48 г	82,27 г
	27,50%	48,33%	-	-	-	-	10,93%	12,74%	100,00%
После комбинированного восстановления	Cu	Fe	-	-	-	-	10,93 г	12,74 г	79,85 г
	27,55%	42,81%	-	-	-	-	13,69%	15,95%	100,00%
После магнитной мокрой сепарации	Cu	Fe	-	-	-	-	13,69 г	15,95 г	57,19 г
	48,17%	-	-	-	-	-	23,94%	27,89%	100,00%

Получение медных порошков электролизом осуществляется при высокой плотности тока и низкой концентрации меди в электролите, что связано с обеспечением большой скорости разряда ионов меди на катоде по сравнению со скоростью их поступления в зону реакции [10,11].

Рафинированную медь разрезают на пластины размерами 0,45×0,50 м и подвешивают к анодной штанге. Катоды для осаждения медного порошка можно изготавливать не только из меди, но и из других материалов. Проще всего медный порошок снимается с сурьмянисто-свинцового катода, однако в этом случае плотность тока должна быть не больше 700...900 А/м<sup>2</sup>, чтобы избежать загрязнения. Электролиз проводят в ванне (3,5×0,6×0,7 м), в которую устанавливают 23 анода и 22 катода (с интервалом 100...110 мм), после чего заполняют электролитом, содержащим в г/л: 10...13 Cu, 130...170 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,10...0,25 Fe, 0,01...0,005 As, 0,002...0,006 Sb, 0,7...1,3 мг/л Se. Параметры электролиза следующие: плотность тока - 1000...2000 А/м<sup>2</sup>, напряжение на ванне - 1,2...2,0 В, скорость циркуляции электролита - 20...40 л/мин. Осажденный порошок счищают с катодов, выгружают из ванны и направляют на промывку. С целью защиты от окисления в процессе промывки медный порошок обрабатывают раствором винной кислоты (Германия) или мылонафтом (Россия). В США и ряде других зарубежных стран после промывки медный порошок обезвоживают, сушат и довосстанавливают в среде водорода.

Нормы расхода основных материальных и энергетических затрат на получение одной тонны медного порошка электролизом: катоды медные, т - 1,60...1,65; серная кислота, т - 0,04...0,06; пар, т - 50...1,50; вода, м<sup>3</sup> - 25,00...30,00; сжатый воздух, м<sup>3</sup> - 1000...1200; электроэнергия, кВт·ч - 3070...3200.

Структура эксплуатационных затрат при производстве одной тонны медного порошка приведена в табл. 3.

Таблица 3

Эксплуатационные расходы на производство одной тонны медного порошка

Наименование	Катодная медь	Медный порошок
Затраты на сырье за вычетом возвратов, % от полной себестоимости	97,3	77,0
Затраты производства, % от стоимости передела:		
материалы	3,0	20,0
энергетические затраты	40,0	20,5
Заработная плата с начислениями, %	16,0	28,6
Цеховые расходы, %	36,0	28,5
Содержание оборудования, %	21,0	15,0

Как видно, основные расходы при электролизном производстве медного порошка приходятся на сырье, заработную плату, энергетические и цеховые затраты. Это объясняется высокой стоимостью сырья, низким извлечением меди в порошок (62...65%), применением ручного труда. Вот почему интенсивно ведется поиск

по подбору более дешевого сырья (концентраты, штейны, лом и др.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Виноградов В.Н.** Комплексное использование сырья в цветной металлургии - М. Металлургия, 1987. - 79 с.
2. **Прокопов И.В.** Проблемы комплексного использования сырья и создание безотходных производств в цветной металлургии // Цветные металлы - 1985 - № 4 - С. 6-10.
3. **Шаньшуров М.И., Яценко Г.А.** Комплексное использование сырья на Среднеуральском медеплавильном заводе // Изв. вузов. Цветная металлургия - 1985 - №10. - С. 34-45.
4. **Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М.** Общая металлургия - М. Металлургия, 1985. - 480 с.
5. **Набойченко С.С., Смирнов В.И.** Гидрометаллургия меди - М. Металлургия, 1974 - 272 с.
6. **Бахчисарайцева С.А., Гукасян Ж.Г., Кочинян А.А. и др.** Переработка медных концентратов методом сульфатизирующего обжига // Сб. науч. тр. АРМНИИпромцветмет - Ереван, 1996. - С. 205-210.
7. **Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н.** Теория металлургических процессов - М.: Металлургия, 1986. - 463 с.
8. **Борок Б.А., Тепленко Б.Г., Соловьева З.В.** Получение чистого железного порошка химико-металлургическим способом // Порошковая металлургия - Киев. - 1968. - № 9. - С. 100-104.
9. **Манукян Н.В., Андреасян А.А.** Технология получения чистых железных порошков из руд на основе содового рафинирования // Труды Всесоюзного семинара - М., 1969. - С. 69-74.
10. **Манукян Н.В.** Технология порошковой металлургии. - Ереван: Айастан, 1986. - 232 с.
11. **Анциферов В.Н., Бобров Г.В. и др.** Порошковая металлургия и покрытия - М. Металлургия, 1987 - 729 с.
12. **Чуфаров Г.И. и др.** Механизм и кинетика восстановления металлов - М. Металлургия, 1970. - 599 с.
13. **Мовсесян С.А.** Закономерности размещения рудных месторождений Армении. - М. Недра, 1979. - 219 с.

ГИУА

20.05.1999

Изв. НАН и ГИУ Армении (сер. ФН), т. III, № 3, 1999, с. 328-334.

УДК 669.43

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН, М.Э. САСУНЦЯН

### МАКРОКИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ

Երկաթի քլորիդի քրածնով վերականգնման ռեակցիայի օրինակով ստիպում է տարվրվիվանքն ռեակցիոնների ակտիվացման և մեխանիզմի վերլուծությունը. Երկրորդ փուլը ազդեցություն ունի ակտիվացման և մեխանիզմի վերլուծության նոր մոտեցումներով որպիսով է ռեակցիայի անալիզի արագությունը: