

В.А. МАРТИРОСЯН, Т.С. АГАМЯН, М.Э. САСУНЦЯН

ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕДИ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНО-ЖЕЛЕЗНЫХ ЛИГАТУР АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Рассматриваются вопросы разработки технологии получения медно-железных лигатур из медных концентратов Капана в сочетании с процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механохимической активации. Показано, что заменой предварительного процесса механохимической активации процессом окислительного обжига можно получить медно-железную лигатуру методом прямого, внепечного алюминотермического восстановления медных сульфидных концентратов.

Ключевые слова: механохимическая активация, медно-железная лигатура, концентрат, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сульфид.

В сфере развития промышленности Республики Армения особое место уделяется вопросам создания материалов с требуемыми качествами и обработки методов их получения передовыми технологиями. Это, в частности, относится к образованию сплавов с новыми структурами, которые отличаются высокой прочностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах. К таким сплавам относятся железные бронзы, легирование которых совершается применением медно-железных лигатур.

Получение таких лигатур традиционными методами - сложный и энергоемкий процесс. Учитывая спрос железных бронз, а также большое содержание меди в медных концентратах РА, целесообразно организовать местное подобное производство. Для такого производства в качестве сырья может служить Капанский сульфидный концентрат, где содержание меди достигает 18...20%. Необходимо отметить, что данные концентраты в настоящее время вывозятся, поэтому организация местного производства комплексной и окончательной обработки сырья обеспечит наибольший экономический эффект. С другой стороны, производство меди по традиционной технологии - сложный процесс, требующий дорогостоящего оборудования и связанный с некоторыми трудностями. До сих пор остаются нерешенными вопросы утилизации SO_2 , а также извлечения железа, содержание которого в отвальных шлаках достигает 38%. С этой точки зрения крайне необходима разработка новой, нетрадиционной технологии переработки сульфидных концентратов, которая, минуя процесс обжига, даст возможность с минимальными затратами извлекать не только медь, но и железо, вплоть до металлического состояния в виде лигатур. В связи с этим большой интерес представляет переработка сульфидных концентратов методом металлотермического восстановления в сочетании с предварительной механохимической

активацией, что способствует процессу получения принципиально нового модифицированного продукта.

Целью данной работы является увеличение реакционной способности сульфидных концентратов меди путем ее тонкого измельчения в вибромельнице как способа интенсификации дальнейших металлургических процессов и этапа, заменяющего процесс обжига, а также разработка технологии получения медно-железных лигатур путем прямого, внепечного алюминотермического способа восстановления предварительно активированных сульфидных концентратов.

В литературе отмечается, что инициирование твердофазных процессов механическими воздействиями способствует образованию релаксации поля напряжения. Последняя имеет два основных принципа: импульсный характер во времени (чередование процессов возникновения релаксации) и локальный характер механического воздействия на вещество. При механической обработке релаксация поля напряжения, возникающая во всем объеме твердой частицы, сопровождается новыми физико-химическими превращениями. Вещество в сверхтонком состоянии подвергается принципиально новым видоизменениям, которые связаны со спецификой физических характеристик конденсированного состояния: характером химической связи, строением, увеличением реакционной поверхности и, следовательно, контактом соприкосновения реагирующих веществ, тепловыми явлениями и т.д. В результате релаксации поля напряжения в структуре твердого тела происходят изменения, связанные с изменением межатомного расстояния, разными электронными переходами, дислокациями, нарушениями в решетке, аморфизацией, разными полиморфными превращениями и т.д. Эти превращения приводят к понижению энергии активации химических реакций и увеличению реакционной способности, протеканию новых специфических реакций и образованию модифицированных продуктов.

Исследован процесс увеличения реакционной способности медно-сульфидных руд в результате механохимической обработки [1-3]. Изучено поведение Капанского медного концентрата, а также отдельных минералов, входящих в состав Капанского медного концентрата, таких как: халькопирит, пирит, халькозин, борнит, ковелин, в вибромельнице марки М-30, в водной среде и в воздухе при дисперсном измельчении продолжительностью 15, 30, 60 мин.

Экспериментальные данные показали, что в результате тонкого измельчения в воздухе и в водной среде как отдельные минералы, так и медный концентрат подвергаются глубоким химическим превращениям. В обоих случаях при измельчении в воздухе продолжительностью 60 мин. получают сульфаты железа и меди, а также оксиды железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4), а при измельчении в водной среде при той же продолжительности - гидросульфаты этих металлов.

Исследованы количественные закономерности продуктов, полученных в результате механохимической активации [4,5]. С этой целью данный концентрат подвергался механохимической активации при различных соотношениях Т:Ж и времени измельчения. Полученные образцы были растворены в воде и подверглись анализу. Изучены количества железа и меди в растворе. На рис. 1 представлены результаты анализа. Как видно из рисунка,

количество меди и железа в растворе зависит от продолжительности измельчения концентрата. При увеличении продолжительности измельчения выход металла возрастает.

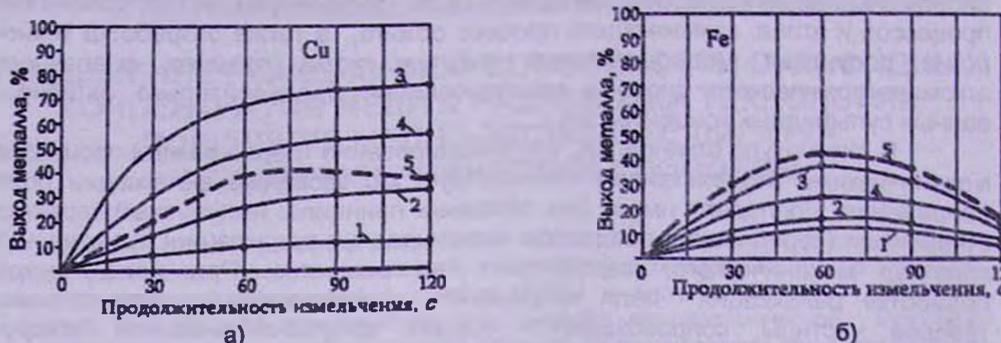


Рис.1. Выходы меди (а) и железа (б) в зависимости от продолжительности механохимической активации при разных соотношениях Т:Ж среды: 1 - Т:Ж=1:1; 2 - Т:Ж=1:2; 3 - Т:Ж=1:5; 4 - Т:Ж=1:10; 5 - измельчение в воздухе

Особенно высокий выход меди наблюдается при продолжительности 60 мин. и достигает 75%. В случае железа выход сравнительно низкий. Это объясняется тем, что железо образует нерастворимые в воде оксиды, в частности магнетит, наличие которого подтверждается результатами рентгенофазового анализа. По-видимому, при увеличении продолжительности активации количество магнетита увеличивается, что приводит к понижению выхода железа. В таких условиях максимальный выход железа при продолжительности активации 60 мин. достигает 42%. В общем случае максимальные результаты получаются при Т:Ж=1:5, а при Т:Ж=1:1 выход металла минимальный и не превосходит в случае меди 10%, а в случае железа - 15%. Выход минимальный также при соотношении Т:Ж=1:10.

Таким образом, механохимическая активация отдельных сульфидов железа и меди приводит к повышению их реакционной способности с получением сульфатов и оксидов железа и меди с достаточно высокими выходами.

Исследованы также процессы превращения механохимически активированных сульфидных концентратов и отдельных минералов, входящих в состав этих концентратов, в результате термической обработки. Выявлено, что во всех случаях закономерности окисления механохимически активированных и неактивированных образцов одинаковы, то есть получаются те же фазы. При этом окисление активированных проб протекает интенсивнее и при температурах ниже 100°С.

Рассмотрена роль окислителя в механохимических реакциях при наличии NaNO_3 . Выявлено, что при измельчении сульфидов железа в присутствии NaNO_3 ускоряются как сульфитообразование, так и оксидообразование за счет атомарного кислорода, выделившегося при разложении NaNO_3 .

Сравнение процессов механохимической активации и окислительного обжига показывает, что по результатам конечных продуктов они похожи. Но при механохимической активации сульфидов твердофазные реакции по механизму отличаются от реакций, протекающих в процессе обжига. По-видимому, механохимические превращения сопровождаются химическими процессами, которые заменяют этап обжига сульфидных концентратов.

Исследования показали, что окислительные процессы механохимически активированных сульфидных концентратов протекают интенсивнее и при сравнительно низких температурах. С этой точки зрения представляет интерес прямое алюминотермическое восстановление предварительно активированных сульфидных концентратов без процесса предварительного обжига [6].

Алюминотермическое восстановление сульфидов - это самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который протекает за счет энергии, выделившейся в строго экзотермической восстановительной реакции между исходными сульфидами и восстановителем. Этот процесс можно провести внепечно, без подвода тепла извне, что и является основным его преимуществом. Восстановительный процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов. После локального инициирования реакции она распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов ненагретым исходным веществам. За счет выделенного тепла развиваются высокие температуры (2500...3000 K), и шихта как будто кипит. В данных условиях образуются металлургические и шлаковые фазы, которые легко отделяются при охлаждении. Высокая восстановительная способность алюминия, легкая обслуживаемость по сравнению с кальцием и магнием делают данный процесс более конкурентоспособным по сравнению с традиционными печными методами. Осуществление данного восстановительного процесса традиционными печными методами является сложным, энергоемким, требует сложного оборудования и протекает несколько часов. Между тем волна горения справляется с этой задачей за секунды. Полученный продукт содержит меньше примесей, чем исходная смесь, так как летучие примеси выгорают в волне СВС. Высокие скорости (0,5...15 см/с) обеспечивают большую производительность процесса. Скорость распространения процесса СВС зависит от многих факторов, в том числе и от степени дисперсности реагирующих веществ. При этом чем дисперснее исходная смесь, тем дисперснее получается продукт. С этой точки зрения совмещение механохимических процессов и процессов СВС имеет большое практическое значение. При механохимической активации увеличивается скорость реакции реагирующих веществ. Это позволяет осуществлять низкотемпературный СВС и, следовательно, получить сплав с мелкодисперсной структурой, так как замедляется рост кристаллов. Кроме того, труднорастворяемые кристаллы металлов увеличивают число центров кристаллизации, что позволяет получить микрогетерогенные структуры. При этом необходимо отметить, что получение микрогетерогенных структур процессами СВС невозможно без предварительной механохимической активации. В настоящее время делаются попытки сочетать СВС и механохимические процессы в металлургии цветных металлов, так как это позволяет корректировать размеры, форму, структуру и дисперсность полученного сплава и получить микро- и субмикроструктуры.

Для осуществления внепечного алюминотермического восстановления сульфидных концентратов, без подвода тепла извне, необходимо обеспечить определенные условия. С этой целью произведен теоретический расчет для определения следующих условий: удельная теплота восстановления - 2686,65 кДж/кг, температура плавления шихты - 2312 К, тепловые потери - 3%.

Проведен термодинамический анализ для установления возможности прямого алюминотермического (или силикотермического) восстановления сульфидных концентратов, а также выяснения вопроса селективности восстановления сульфидов железа и меди при наличии смесей других сульфидов (CaS, MgS и т.д.). Результаты расчетов показали вероятность селективного восстановления сульфидов железа и меди при наличии сульфидных смесей в процессе металлотермического восстановления. Интересно отметить, что реакции алюминотермического восстановления сульфатов железа и меди более экзотермичны и термодинамически более вероятны, чем сульфидов железа и меди. Это подтверждает, что алюминотермическое восстановление предварительно механохимически активированного концентрата будет протекать интенсивнее и эффективнее, минуя процесс обжига.

Для проверки термодинамических расчетов проведены экспериментальные исследования. С этой целью сделан предварительный расчет материального и термического баланса процесса алюминотермического восстановления Капанского медного концентрата. Определены количества веществ, входящих в состав шихты, для переработки 100 кг медного концентрата. Согласно этим расчетам, шихта должна состоять из медного концентрата, алюминиевого порошка, селитры, CaO и медных стружек.

Экспериментально исследована зависимость степени извлечения металла от разных параметров для следующего расчетного состава шихты: медный концентрат - 30 г, порошок алюминия - 8 г, стружка меди - 2 г, CaO - 18 г, NaNO₃ - 3 г.

Изучена зависимость извлечения металла от количества восстановителя при постоянном содержании остальных частей шихты и различной продолжительности измельчения (рис 2 и 3).



Рис. 2. Зависимость выхода металла от количества восстановителя при различных продолжительностях измельчения: 1 - 15 мин., 2 - 30 мин., 3 - 60 мин.

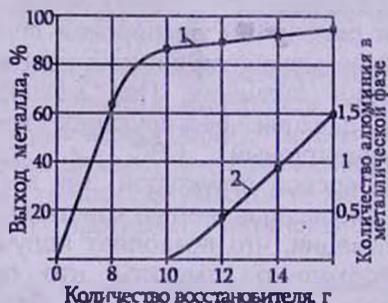


Рис. 3. Зависимость выхода металла (1) и содержания в нем количества алюминия (2) от количества восстановителя, %

В результате экспериментов выявлено, что степень извлечения металлической фазы строго зависит от количества восстановителя. В случае теоретического количества восстановителя в шихте процесс восстановления не происходит бурно, и металлическая фаза плохо отделяется от шлака. Кроме того, при этом металлическая фаза содержит следы серы. При добавке алюминия до 120% процесс восстановления происходит очень бурно, образуя металлическую фазу, в которой также обнаружены следы серы. Металлическая фаза во всех случаях представляет собой сплав, состоящий в основном из смеси железа и меди. Выход металла составляет 81%. Полученный сплав пористый ввиду высокого содержания серы. Добавление восстановителя способствует дальнейшему увеличению выхода металла, но в этом случае часть восстановителя переходит в восстановленный металл (1,0...1,5% Al), и увеличивается удельная теплота процесса.

Для снижения удельной теплоты, а также очистки следов серы из лигатур исследована зависимость степени извлечения металлической фазы от количества флюса (CaO) в условиях того же содержания шихты и продолжительности измельчения 60 мин. Подвергнуты экспериментам разные соотношения оксида кальция в шихте.

Наилучшие результаты получены при содержании 30% оксида кальция. В этом случае металл с легкостью отделяется от шлака, в результате выход металла растет до 90...92% с низким содержанием серы (0,01%). Таким образом, добавка извести способствует переходу серы в шлак.

Изучено также влияние количества окислителя (NaNO_3) на степень извлечения металлической фазы в условиях постоянного состава остальных компонентов шихты и различной продолжительности измельчения.

Наилучшие результаты получены при содержании 3,5 г NaNO_3 , в некоторых случаях степень извлечения сплава достигает 98,9% с низким содержанием серы (0,01%). Таким образом, можно считать улучшенным следующий состав шихты: вес медного концентрата – 30 г, порошок алюминия – 10 г, NaNO_3 – 3,5 г, стружка меди – 2,0 г и CaO – 20 г при продолжительности измельчения 90 мин.

Проведен ряд опытов, где алюминий частично заменялся кремнием. Из данных экспериментов следует, что прямое, внепечное алюминотермическое восстановление сульфидов можно вести силикотермическим методом, заменяя большую часть алюминия кремнием (2,5 г Al и 7,5 г Si). При замене алюминия полностью кремнием восстановление протекает очень плохо, и выход металла снижается.

Для 1 кг концентрата проводилось экспериментальное исследование процесса восстановления при выборочных оптимальных условиях. Процесс протекал спокойно, без отбросов составных частей шихты. Выход металла составлял 99,0% и с легкостью отделялся от шлака.

Полученная металлическая фаза подвергалась химическому анализу, в результате чего содержание меди составляло 53%, железа – 47%, без следов серы и алюминия. Был сделан рентгенофазовый и металлографический анализ полученного металлического продукта (рис. 4).

Рентгенографический анализ показал, что в этом продукте существуют рефлексы, характерные только для железа и меди. Других рефлексов не было обнаружено.

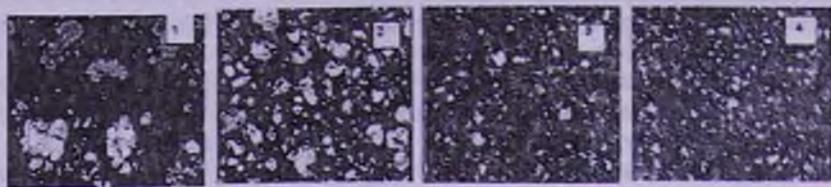


Рис. 4. Микроструктура сплава при разных продолжительностях измельчения шихты: 1 - неактивированных и активированных проб при: 2- 15 мин., 3- 30 мин., 4- 60 мин. (увеличение $\times 400$)

Металлографические (микроскопические) исследования показали, что увеличение степени измельчения почти не влияет на химический состав полученной лигатуры, однако существенно влияет на структуру дисперсности и микрогетерогенности (рис. 4).

Как видно из рисунка, в составе неактивированной пробы (рис. 4.1) металлическая фаза распределена неравномерно, во вкрапленном виде. После 15 мин. механохимической активации структура металлической фазы существенно отличается от первой (рис. 4.2). Здесь металлические частицы более мелкие. Можно предположить, что полученные мелкие частицы благодаря большим силам поверхности агломеризированы. Большой интерес представляет структура пробы, измельченной при продолжительности 30 мин. (рис. 4.3), где металлические частицы более мелкие и распределены равномерно. Металлическая фаза после 60 мин. измельчения представляет собой более мелкодисперсный и микрогетерогенный состав (рис. 4.4), состоящий из механической смеси железа и меди.

Таким образом, предварительные эксперименты показали принципиальную возможность получения медно-железных лигатур методом прямого, внепечного алюминотермического или силикотермического восстановления механохимически активированного медно-сульфидного концентрата, минуя процесс предварительного обжига.

Полученный модифицированный сплав можно применять в качестве лигатур для производства различных видов медных сплавов и бронз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Մարտիրոսյան Վ.Ղ., Աղամյան Տ.Ս., Առաքելովա Է.Ռ., Ղուկասյան Ժ.Ղ. և ուր. Հայաստանի պղինձ պարունակող սուլֆիդային խտանյութերի փոխարկումները մեխանիկական և ջերմային մշակումների հետևանքով // Գիտական հոդվածների ժողովածու / Լեռնամետալուրգիայի ինստիտուտ ՓԲԸ.- Երևան, 2005.- էջ 136-142:
2. Мартиросян В.А., Гукасян Ж.Г., Агамян Т.С., Шмавонян М.Ш., Закарян К.Р. Исследование возможности прямого восстановления медных сульфидных концентратов аллюминотермическим способом // Сборник научных трудов / Горно-металлургический институт ЗАО.- Ереван, 2005.- С. 133-135.
3. Մարտիրոսյան Վ.Ղ., Աղամյան Տ.Ս., Ղուկասյան Ժ.Ղ., Շմավոնյան Մ.Շ., Առաքելովա Է.Ռ. Երկաթի սուլֆիդների վարքը նուրբ մանրացման արդյունքում // Հայաստանի ճարտարագիտական ակադեմիայի լրագրեր.- Երևան, 2005.- Հատոր 2, N 4.- էջ 573-577:
4. Martirosyan V.H., Aghamyan T.S., Shmavonyan M.Sh. Reduction of Copper Concentrate by Aluminothermic Method // First Armenian-Israeli Workshop on Self-Propagating -High-Temperature Synthesis (AIW SHS-2005).- Yerevan, Armenia, 2005.- P. 35.
5. Martirosyan V.H., Sasuntsyan M. E. Shmavonyan A., Aghamyan T.S. Ferrochrome Obtaining from Chromite Deposits by Aluminothermic Reduction // First Armenian-Israeli Workshop on Self-Propagating -High-Temperature Synthesis (AIW SHS-2005).- Yerevan, Armenia, 2005.- P. 34.
6. Մարտիրոսյան Վ.Ղ., Աղամյան Տ.Ս., Սասունցյան Մ.Է. Պղնձային խտանյութի լուծելիությունը ջրում՝ քրոմաղացում մեխանաքիմիական մանրացումից հետո // ՀՀ ԳԱԱ և ՀԴՃՀ տեղեկագիր. ՏԳ սերիա. - 2007.- Հատոր LX, N 1. - էջ 68-72:
7. Աղամյան Տ.Ս. Մեխանաքիմիապես ակտիվացրած սուլֆիդների անվառարան ալյումինաքերմային վերականգնման գործընթացի կինետիկական օրինաչափությունները // ՀԴՃՀ տարեկան գիտաժողովի նյութերի ժողովածու. - Երևան, 2006. - Հատոր 2.- էջ 616-620:

ГИУА. Материал поступил в редакцию 31.08.2007.

Վ.Շ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Տ.Ս. ԱՂԱՄՅԱՆ, Մ.Է. ՍՍՍՈՒՆՅԱՆ

**ՊՐՆՋԻ ՍՈՒՆՖԻՂԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՈՒՆԱԿՅՈՒՆ
ԿԱՐՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՆԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՅՈՒՄԻՆԱԹԵՐՄԱՅԻՆ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՊՐԻՆՏ-ԵՐԿԱՅԱՅԻՆ ՇԱԿԵԼԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄՏԱՑՄԱՆ
ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ**

Զննարկվում են պղինձ-երկաթային լեգիրող հավելանյութերի ստացման տեխնոլոգիայի մշակման հարցերը՝ Կապանի պղնձային խտանյութից բարձրաջերմաստիճան ինքնատարածվող սինթեզի և մեխանաքիմիական ակտիվացման գործընթացների զուգակցման եղանակով: Ցույց է տրվել, որ կարելի է նախնական մեխանաքիմիական ակտիվացման գործընթացը փոխարինել թրծման գործընթացով և ստանալ մոդիֆիկացված պղինձ-երկաթային լեգիրող հավելանյութ՝ պղնձի սուլֆիդային խտանյութի ուղղակի, անվառարան ալյումինաթերմային վերականգնման եղանակով:

Առանցքային բառեր. մեխանաքիմիական ակտիվացում, պղինձ-երկաթային լեգիրող հավելանյութ, խտանյութ, ինքնատարածվող բարձրաջերմաստիճան սինթեզ, սուլֆիդ:

V.H. MARTIROSYAN, T.S. AGHAMYAN, M.E. SASUNTSYAN

**SULPHIDE CONCENTRATION REACTIVITY INCREASE OF COPPER
AND DEVELOPMENT OF COPPER-FERROUS ALLOYING COMPOSITIONS
BY ALUMINIUM THERMAL METHOD**

Problems of developing copper-iron alloying compositions in Kapan along with processes of self-propagating high temperature synthesis and mechanical-chemical activation are considered. It is shown that substituting the preliminary mechanical activation by the process of oxidizing roasting it is possible to obtain copper-iron alloying compositions by the straight, extrafurnace aluminium thermal reduction method of copper sulphide concentrations.

Keywords: mechanical and chemical activation, copper-iron alloying compositions, concentrate, self-propagating high temperature synthesis, sulphide.