



УДК 669.187.56.001.1

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ДШП и ЭШП

**В. А. Рябинин, Ю. С. Гришко, В. Я. Саенко,  
В. А. Зайцев, В. М. Журавель, В. М. Ярош**

Приведены результаты экспериментальных плавков, подтверждающие возможность извлечения меди из шлаков, кусковых и пылеобразных отходов медеплавильного производства при использовании дуго- и электрошлакового процессов. Показаны доля извлечения меди, достигающая 97,9 %, и ее содержание в слитке — 93...99,6 %.

Results of experimental melts, confirming the possibility of extraction of copper from slags, lumpy and dusty wastes of copper melting production in application of processes of arc and electroslag melting are given. The percentage of copper extraction, reaching 97.9 % and its content in ingot — 93...99.6 %, is shown.

**Ключевые слова:** утилизация; медьсодержащие шлаки; флюс; дугошлаковый переплав; электрошлаковый переплав; извлекающая фаза; межфазное натяжение; твердофазный восстановитель

В металлургической отрасли промышленности и в Украине, и за рубежом появился ряд острых проблем с использованием трудноперерабатываемого (забалансового) сырья: первичного, техногенного (преимущественно оксидного), текущих и лежалых шлаков, пыли, кеков, клинкеров, содержащих значительное количество ценных компонентов. Во многих литературных источниках отмечены причины недостаточно высокого уровня развития производства цветной металлургии в СНГ, по сравнению с развитыми странами. Только 30 % применяемых технологических схем соответствуют мировому уровню, 28 % являются устаревшими и не имеют резервов для модернизации. Так, средняя энергоёмкость производства меди, цинка, алюминия выше на 20...30 %, средняя производительность труда ниже в 2...3 раза, негативное суммарное воздействие на природную среду больше в 2 раза, по сравнению с металлургией США, стран ЕС, Японии [1, 2].

Таким образом, основной задачей отрасли является внедрение новейших современных технологий. На предприятиях стран СНГ в медно-никелевой подотрасли таковыми являются следующие виды плавки: кислородно-факельная, в жидкой ванне (печь Ванюкова), финская взвешенная, в вертикальном агрегате с верхним дутьем.

Меньший объем выделяющих газов делает электрическую плавку наиболее предпочтительной с

экологической точки зрения, по сравнению с шахтной и отражательной плавками. Источник тепловой энергии находится внутри сырья, потому как перерабатываемый материал участвует в теплообмене в качестве сопротивления. Однако электрическая плавка не может конкурировать с автогенной сульфидных шихт, поскольку последняя сокращает до минимума энергозатраты, а также полностью утилизует серу газов.

В металлургии тяжелых цветных металлов электрическая плавка является разновидностью пиротехнического приема специального назначения, предназначенного для извлечения полезных компонентов из отработанных шлаков, где электроэнергия служит источником тепла для плавления шихты и способом влияния на эффективное взаимодействие фаз в печном агрегате [2]. Максимальная концентрация извлекаемых веществ — в металлической фазе, минимальная — в шлаке. Малый объем печных газов является целью применения электрической плавки, в нашем случае дуго- и электрошлакового переплавов.

Большое значение электрическая плавка имеет для переработки полупродуктов и шлаков различных типов: от автогенной плавки — на богатые штейны, до конвертерных — на аноды. Впервые технологию электропечного обеднения жидких конвертерных шлаков (ЭПОШ) ввели на комбинате «Североникель» в конце 1950-х гг., затем на НГМК, «Печенганикель» и ряде зарубежных заводов [3].

ЭПОШ стало неотъемлемой частью современного технологического процесса, благодаря использо-

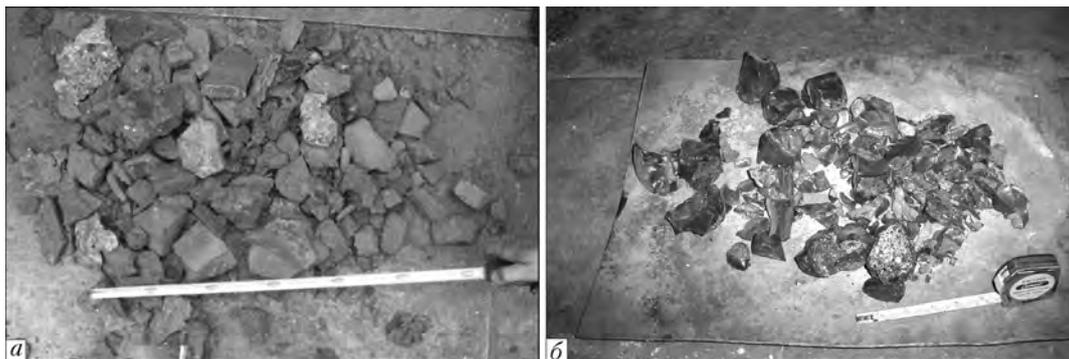


Рис. 1. Внешний вид МСШ: *a* — до; *b* — после обработки

ванию которого решают проблему извлечения меди, никеля, кобальта в одну или две стадии в присутствии восстановителя. Так, на заводе «Североникель» электрическую плавку используют для переработки текущих шлаков и техногенного сырья, запасов которых, по оценке экспертов, хватит на десять лет непрерывной работы [3]. В Финляндии на фирме «Оутокумпу» используют электропечи для обеднения шлаков взвешенной плавки.

В работе [4] отмечено, что очередной пик в производстве меди (1970–1980 гг.) пришелся на автогенные технологии. Хотя электрическая плавка теряет свои позиции при переплаве первичного сульфидного сырья тяжелых цветных металлов, она незаменима в восстановительных процессах при переработке сложных трудноперерабатываемых продуктов. Еще одно ее неоспоримое преимущество — экологически безопасное производство.

На современном этапе наиболее рациональным для обеднительной переработки шлаков, образующихся в плавильных агрегатах медеплавильных заводов, является использование электропечей.

Пирометаллургическое производство цветных металлов характеризуется высоким выходом шлаков по отношению к выплавленному металлу (10:1). Поэтому даже при содержании 0,1... 2,0 % металла в шлаке общие потери составляют внушительную цифру. Так, при получении меди на пути от концентрата до готового продукта ее теряется 2 % со шлаками в пересчете на чистый металл [4].

Таким образом, следует более тщательно выбирать технологические режимы плавки с тем, чтобы свести к минимуму потери металла со шлаком. Для этого необходимо обосновать применение новых технологий извлечения ценных компонентов из медьсодержащих шлаков (МСШ) вместо того, что-

бы запускать их повторно в плавильные агрегаты общего цикла. За отправную точку служат данные, касающиеся шлаков конвертерных и вторичной цветной металлургии.

Значительное количество оксидов железа поступает в плавильные печи с жидким шлаком, содержащим повышенное количество цветных металлов и загружаемым в плавильные агрегаты с целью обеднения. Однако этот процесс, в силу объективных причин, в существующих плавильных агрегатах происходит неполно. Поэтому целесообразно дорабатывать шлаки медеплавильного производства не в общем цикле, а в отдельных агрегатах по отдельной принятой технологии.

Особый интерес для металлургов представляют установки с непрерывным способом переработки сырья на черновую медь и белый матт [4–10]. Возможность реализации дуго- (ДШП) и электрошлакового (ЭШП) процессов применительно к указанному выше и стали основной целью представленной работы.

Технологические схемы электрошлакового переплава (ЭШП) позволяют направленно изменять режимы плавки, состав рабочего флюса, температуру и состав газовой атмосферы. Исходя из поставленных задач, фактически сводящихся к рафинированию металла от оксидов, восстановлению и защите от окисления, основным требованием является проведение стабильного процесса под флюсами, активно растворяющими образующиеся соединения окислительной стадии, а также создание условий для протекания реакции Белла-Будуара вправо, что не обеспечивается в печах открытой выплавки. Однако применение флюсов для ЭШП должно учитывать их проницаемость для восстановителя и отходящих газов (особенно в карботермической стадии процесса).

Для решения задачи утилизации конвертерных шлаков с использованием электрошлаковой технологии необходимо придерживаться следующих двух направлений:

уменьшать содержание сопутствующих металлов в МСШ путем перевода их оксидов в летучую форму или в шлак ЭШП;

обеспечивать максимально полное отделение корольков в донную фазу и восстановление присутствующих оксидов меди.

**Таблица 1. Состав флюсов, применяемых при ДШП и ЭШП МСШ**

Марка флюса	Массовая доля компонентов, %				
	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
АНФ-28	41... 49	Не более 5	26... 32	20... 24	Не более 6
АНФ-28М	40... 50	—	20... 40	18... 32	10... 20



Рис. 2. Медные отливки, полученные на установках А-550 (а) и УШ-159 (б)

Технологические особенности процесса требуют соблюдения следующих условий:

применение твердого восстановителя, без перемешивания дающего малый эффект. В некоторых лабораториях используют центрифуги (уменьшается продолжительность восстановления в 3 раза), накладывают магнитное поле, но в промышленности эти идеи не нашли применения в связи с техническими сложностями, хотя в заводских условиях используют малейшую возможность вращения;

обеспечение минимальной вязкости шлака, максимального уменьшения высоты шлаковой ванны, особенно в окислительной стадии процесса для беспрепятственного удаления газовой фазы (выполнение этих условий возможно в случае использования ряда фторсодержащих флюсов электрошлакового переплава для цветных металлов и сплавов);

проведение процесса на переменном или постоянном токе (прямая полярность);

использование графитового или водоохлаждаемого электрода и графитового тигля.

К преимуществам использования твердого углерода относится отсутствие загрязнения продуктами раскисления получаемого металла (продукты раскисления в газообразной фазе), в отличие от процессов металлотермического восстановления [5].

Для ДШП и ЭШП характерны развитая удельная поверхность взаимодействия жидких расплавов шлака и металла, а также энергичное перемешивание этих расплавов благодаря электромагнитному влиянию электрического тока, проходящего через систему шлак–металл, обуславливающие наибольшую полноту протекания реакций взаимодействия

металла и шлака. Это важно для реализации эффекта рафинирования металла от вредных примесей (серы, кислорода, азота).

Целью проведения эксперимента было изучение возможности получения меди из медьсодержащих шлаков (рис. 1) способами ДШП и ЭШП. После выполнения химического анализа МСШ принято решение о ходе процесса плавления. Плавки проводили в две стадии: окислительная — способом ДШП и восстановительная — способом ЭШП.

Осуществлять окислительную стадию продолжительное время не имеет смысла, поскольку содержание серы в МСШ составляет доли процента. Из расплава на данной стадии удаляются только летучие компоненты. Предлагается присутствие меди в форме  $Cu_2O$ .

ДШП и ЭШП являются активными металлургическими процессами. Большое значение для характера их протекания имеет химический состав флюса. Преимуществом представляемой технологии является использование отработанных флюсов ЭШП на основе фтористого кальция. Флюсы данной системы получили наибольшее распространение при ЭШП. В работе использованы отработанные шлаки на основе флюсов АНФ-28 и АНФ-28М, выпускаемых по ТУ 14-19-125-92 (табл. 1).

В Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины проведена серия опытных плавки по ДШП и ЭШП медьсодержащего шлака на установке А-550 с диаметром тигля 150 мм, а также в графитовом тигле диаметром 350 мм на установке УШ-159 с последующей заливкой в кокиль\*. Загрузку МСШ в тигель производили порциями. По

Таблица 2. Сравнительный анализ плавки

Тип установки	Масса, кг			Доля извлечения меди из шлака, %	Массовая доля полученного металла, %					
	МСШ	флюса ЭШП АНФ-28	слитка ЭШП		Fe	Sn	Pb	Ni	Zn	Cu
А-550	7,0	1,5	1,08	68,0	0,94	3,9	2,1	–	0,06	93,0
УШ-159	50,0	20,0	10,5	97,9	0,29	0	0	0,03	0,08	99,6

\* В работе принимали участие Р. В. Козин, В. В. Жуков.



Таблица 3. Массовая доля оксидов в медьсодержащем шлаке, %

CuO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	ZnO	SnO <sub>2</sub>	PbO	WO <sub>3</sub>	Остальное
<i>До плавки</i>																
21,2	2,91	7,8	11,1	3,23	0,22	14,6	20,1	1,53	0,74	0,49	0,60	8,7	2,64	3,43	0,23	0,48
<i>После плавки</i>																
1,19	1,08	7,5	15,8	2,39	0,17	36,8	19,6	0,52	0,09	1,08	0,27	7,8	1,15	1,98	0,22	0,40

ходу плавки фиксировали количество загружаемых флюса и восстановителя, а также значение температуры. Через равные промежутки времени (после загрузки и расплавления порции МСШ) отбирали пробы шлака и металла для химического анализа. Кроме того, в плавках контролировали массы переплавленного флюса и полученного слитка, а также же исходного и конечного шлака.

В результате эксперимента получен ряд слитков, массой от 1,0 до 10,5 кг. На рис. 2 представлены медные отливки массой 1,08 кг (рис. 2, а) и 10,5 кг (рис. 2, б). Химический анализ показал, что содержание меди составляет соответственно 93,0 и 99,6 %. При этом коэффициент извлечения меди в первом случае 68, во втором — 97,9 % (табл. 2).

В табл. 3 представлен полный химический анализ МСШ до и после плавки. Следует обратить внимание не то, что остаточное содержание меди в переработанном шлаке не превышает 1 %.

### Выводы

1. Исследована возможность восстановления меди из МСШ путем сочетания способов ДШП и ЭШП. Максимальная доля извлечения меди достигала 97,9 %, ее содержание в металле составляло 93,0... 99,6 % в зависимости от химического состава исходного МСШ и режима плавки.

2. Установлено, что остаточное содержание меди в шлаке после плавки МСШ не превышало 1 %, а это позволяет использовать шлак в качестве строительного материала.

1. *Электрошлаковый металл* / Под ред. Б. Е. Патона и Б. И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1981. — 667 с.
2. *Гарасов А. В., Парецкий В. М.* Современный взгляд на роль электроплавки в производстве тяжелых цветных металлов // *Электрометаллургия*. — 2003. — № 5. — С. 12–23.
3. *Освоение технологии плавки техногенного сырья на комбинате «Североникель»* / М. Г. Блатов, Л. Н. Ерцева, М. Г. Русаков, К. И. Моснондз // Там же. — 2003. — № 4. — С. 2–6.
4. *Гречко А. В.* Электроды в пирометаллургическом производстве меди // Там же. — 2001. — № 3. — С. 15–17.
5. *Лютый И. Ю., Латаш Ю. В.* Электрошлаковая выплавка и рафинирование металлов. — Киев: Наук. думка, 1982. — 188 с.
6. *Панфилов А. П.* Извлечение цветных металлов из нецелевых продуктов металлургии при плазменно-дуговой плавке // *Электрометаллургия*. — 2001. — № 12. — С. 24–29.
7. *Ванюков А. В., Зайцев В. Я.* Теория процессов пирометаллургии. — М., Металлургия, 1974. — 460 с.
8. *Циклонные печи* // *Черные металлы*. — 1977. — № 20. — 34 с.
9. *Новожилов А. Б., Кирилин И. И., Гречко А. В.* Плавка на черновую медь медных шихт // *Цветные металлы*. — 1996. — № 9. — С. 18–19.
10. *Ханиала П., Койо И.* Технология взвешенной плавки // Там же. — 1996. — № 10. — С. 22–25.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 09.04.2009