

О.В. Цыганкова, аспирант

С.Г. Егоров, доцент, к.т.н.

И.Ф. Червоный, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

К ВОПРОСУ О ПРЕЦИЗИОННОМ ОГНЕВОМ РАФИНИРОВАНИИ МЕДИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Наведено результати досліджень прецизійного вогняного рафінування міді з вторинної сировини із застосуванням фосфіду міді Cu_3P . Встановлено, що протікання реакцій переводу залишкових домішок в шлак забезпечується на першому етапі утворенням окислювача P_2O_5 з подальшим, на другому етапі, утворенням фосфатів домішок свинцю, цинку та олова. В процесі досліджень встановлені також каталітичні властивості фосфіду міді при проведенні прецизійного вогняного рафінування міді.

Приведены результаты исследований прецизионного огневого рафинирования меди из вторичного сырья с применением фосфида меди Cu_3P . Установлено, что протекание реакций перевода остаточных примесей в шлак обеспечивается на первом этапе образованием окислителя P_2O_5 с последующим, на втором этапе, образованием фосфатов примесей свинца, цинка и олова. В процессе исследований установлены также каталитические свойства фосфида меди при проведении прецизионного огневого рафинирования меди.

Введение. Основными потребителями меди и сплавов на ее основе являются электротехническая, электронная, химическая, строительная промышленности, машиностроение, транспорт и др. [1,2]. Однако в последние годы наблюдается тенденция к расширению традиционных областей применения меди, особенно возросло потребление меди в строительной промышленности [3]. В развитых странах медь активно используют для производства трубопроводов для холодной и горячей воды, трубопроводов для транспортировки бытового газа [4].

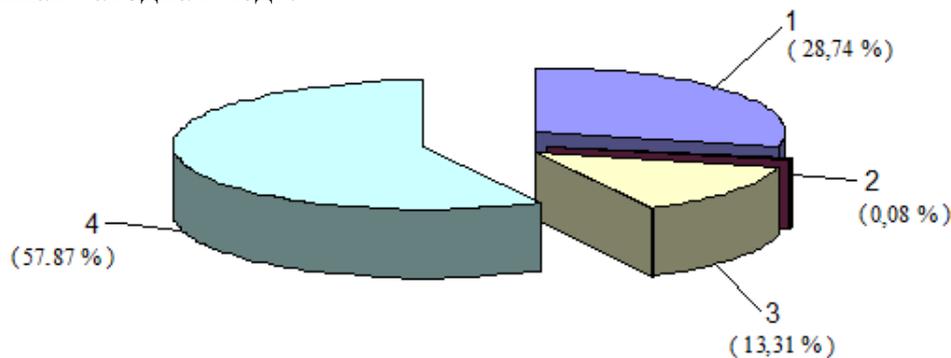
Мировое производство вторичной меди в 2010 г. занимало 17,6 % производства рафинированной меди и составляло 3,4 млн. т. [5].

По оценке авторов [6], которые рассматривали транспортные средства как источник образования металлолома, на Украине фонд меди, находящейся в транспортных средствах железнодорожного, автомобильного, водного и воздушного транспорта, составляет около 244 тыс. т. Структура содержания меди в каждом виде транспортных средств представлена на рис. 1.

Технологические операции переработки меди из вторичного сырья включают [3]:

- подготовку вторичного сырья к плавке;
- отражательную и шахтную плавку вторичного сырья;
- конвертирование меди с получением конвертерной меди, в которой содержание меди достигает 96...98 %.
- огневое рафинирование, целью которого является удаления примесей из конвертерной меди, последующую ее разливку в аноды для последующего электролитического рафинирования (содержание меди в анодах составляет не менее 99 %);

– электролитическое рафинирование, в результате которого получается высококачественная катодная медь.



1 - водный транспорт; 2 - воздушный транспорт; 3 - железнодорожный транспорт;
4 - автомобильный транспорт

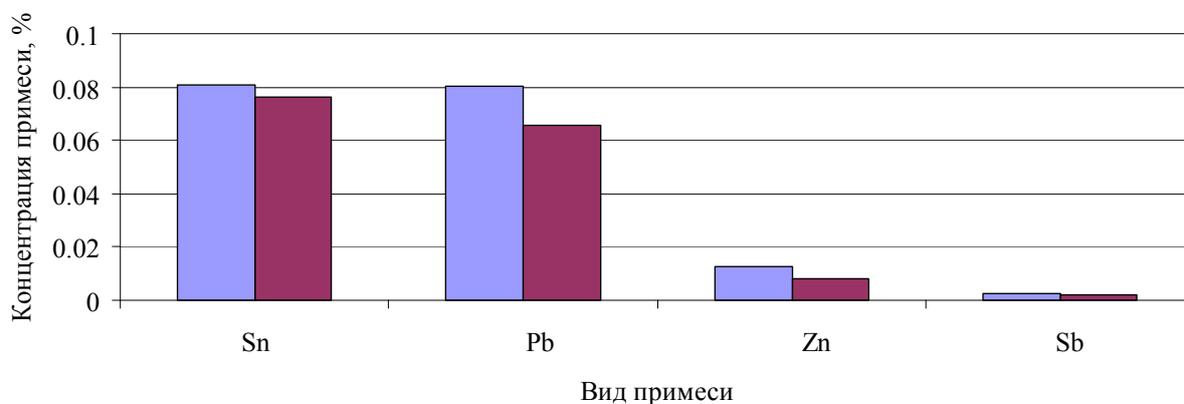
Рисунок 1 – Содержание меди в средствах различных видов транспорта

Процесс огневого рафинирования, который обеспечивает удаление из меди значительной части примесей, осуществляют в две стадии: продувка воздухом и обработка древесиной (дразнение) с целью восстановления меди из оксидов.

При продувке воздухом преимущественно окисляется медь, так как ее содержание в расплаве значительно больше, чем примесей. При этом образуется закись меди Cu_2O , которая хорошо растворяется в меди и распределяется по всему объему расплава. Примеси, например, железо, восстанавливают медь и при добавлении диоксида кремния образуют шлак



Приведенная технология огневого рафинирования обеспечивает получение меди с содержанием примеси 0,8...1,0 %. Для уменьшения содержания примеси авторами работы [7] предлагается обрабатывать расплав водяным паром, что обеспечивает снижение общего содержания примесей до 0,5 %. Еще одним способом, который предлагается в работе [7], является добавление в расплав соединения $Cu-P$. Однако механизм действия $Cu-P$ на поведение примесей в работе не раскрыт.



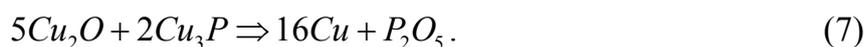
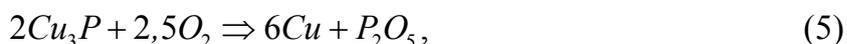
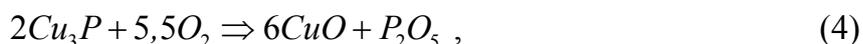
левый столбик – до введения, правый – после введения фосфида меди

Рисунок 2 – Содержание примесей в меди после огневого рафинирования:

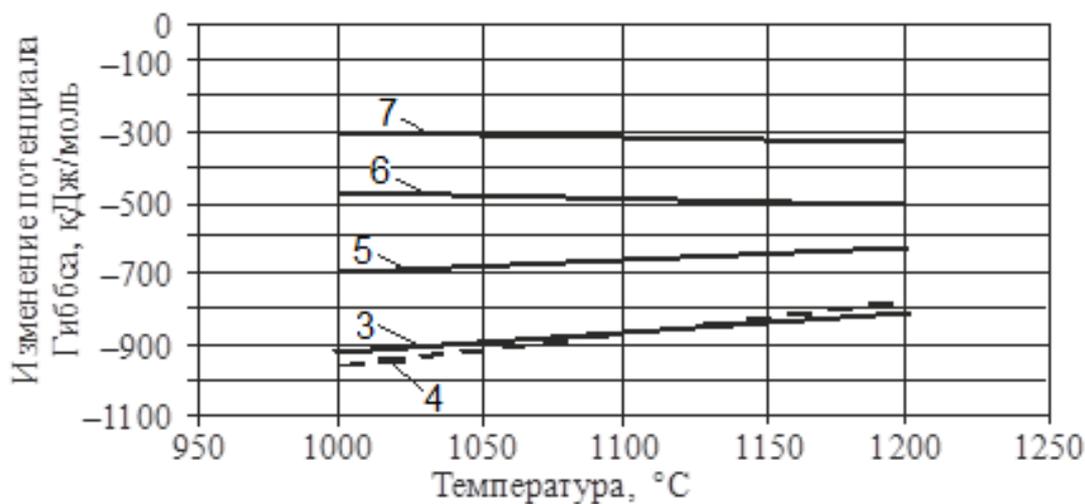
Целью настоящей работы являлось выполнение физико-химического анализа взаимодействия соединения $Cu-P$ с примесями в расплаве меди в процессе огневого рафинирования.

Выполнение исследований и обсуждение результатов. При проведении огневого рафинирования в расплав добавляли фосфид меди Cu_3P . Влияния фосфида меди на степень очистки оценивали по содержанию примесей олова, свинца, цинка и сурьмы. до и после введения в расплав фосфида меди (рис. 2).

Как видно из рис. 2, добавление фосфида меди в процессе огневого рафинирования обеспечивает снижение содержания примесей. Для физико-химического анализа было рассмотрено поведение фосфида меди в расплаве. Наличие в расплаве растворенного кислорода и закиси меди обеспечивает возможность протекания следующих реакций



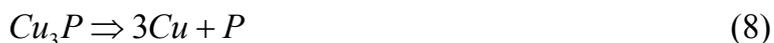
Характер изменения потенциала Гиббса реакций (3)-(7) приведен на рис. 3.



Цифры у кривых соответствуют номерам реакций

Рисунок 3 – Изменение потенциала Гиббса при взаимодействии Cu_3P с растворенным в расплаве кислородом и закисью меди

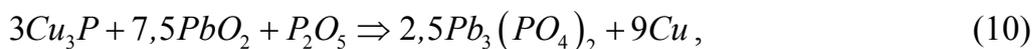
Приведенные реакции способствуют образованию устойчивого окислителя P_2O_5 и восстановлению оксидов меди. Как видно из рис. 3, наибольшим преимуществом с термодинамической точки зрения обладают реакции (3) и (4). Реакция диссоциации сульфида меди



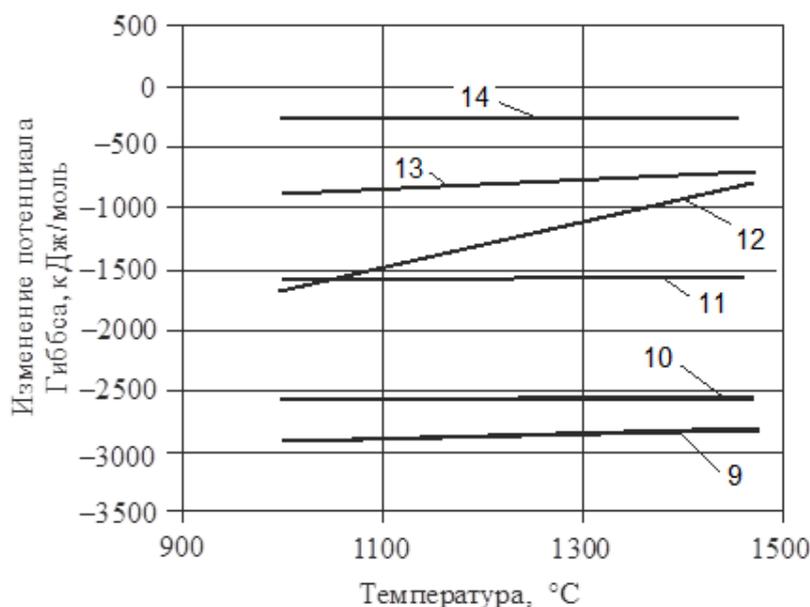
в исследуемом диапазоне температур сопровождается изменением потенциала Гиббса в соответствии с уравнением $\Delta G = 455,16 - 0,171T$ и маловероятна, в связи с необхо-

димостью значительного повышения температуры проведения реакции и получения необходимых значений потенциала Гиббса.

На следующем этапе происходит окисление примесей с образованием фосфатных соединений, которые переходят в шлак. Это можно представить следующими реакциями



Изменение потенциала Гиббса реакций (9)-(14) приведено на рис. 4.



Цифры у кривых соответствуют номерам реакций

Рисунок 4 – Изменение потенциала Гиббса реакций образования фосфатов и оксидов примесей.

Как видно из рис. 4, реакции образования фосфата свинца обладают преимуществом в сравнении с образованием фосфатов других примесей. При этом наибольшим преимуществом обладает реакция (9). Реакции (10) и (11) имеют двойной характер – с участием окислителя P_2O_5 и одновременным каталитическим действием фосфида меди Cu_3P . Реакция (14) по величине изменения потенциала Гиббса имеет слабо выраженный характер, но возможность образования фосфата цинка обеспечивает некоторую степень прецизионного огневого рафинирования меди. Следует также отметить реакции (12) и (13), для которых заметно влияние каталитического эффекта фосфида меди с участием растворенного в расплаве кислорода. Этот эффект по величине изменения потенциала Гиббса особенно хорошо проявляется в области температур от 1000 до 1300 °C, то есть в области температур процесса огневого рафинирования.

Выводы. Термодинамические анализы подтвердили возможность прецизионного рафинирования меди при введении в расплав соединения Cu_3P от таких примесей как свинец, олово и сурьма. Протекание реакций перевода остаточных примесей в шлак обеспечивается на первом этапе образованием окислителя P_2O_5 с последующим, на втором этапе, образованием фосфатов примесей свинца, цинка и олова. В процессе исследований установлены также каталитические свойства фосфида меди при проведении прецизионного огневого рафинирования меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рафинированная медь Украины [Текст] / Ю. Д. Савенков, В. И. Дубоделов, В. А. Шпаковский и др. – Днепропетровск : АРТ-ПРЕСС, 2008. – 176 с. – Библиогр. : с.172. – ISBN 978-966-348-147-0.
2. Бредихин, В. Н. Медь вторичная: монография [Текст] / В. Н. Бредихин, Н. А. Маняк, А. Я. Кафтаненко. – Донецк : ДонНТУ, 2006. – 416 с. – Библиогр. : с. 404-407. – ISBN 996-8388-12-7.
3. Червоний, И. Ф. Медь – сестра украинской промышленности [Текст] / И. Ф. Червоний, В. И. Иващенко, С. Г. Егоров // *Металлургический компас*. – 2006. – № 5 (41). – С. 32-35.
4. Чернобаев, В. М. Неосвоенные ниши [Текст] / В. М. Чернобаев // *Металл*. – 2004. – № 9. – С. 70-75.
5. Рынок меди 2011: медные лома (вторичная медь). Краткий анализ мирового рынка медных ломов (вторичной меди) 2010-2011 гг. [Электронный ресурс] / Режим доступа : \ www/ <http://metal-research.ru/page190.html> – 27.10.2012 г. – Загл. с экрана.
6. Оценка фонда цветных металлов в транспортных средствах Украины [Текст] : монография / А. В. Гребельный, В. А. Попов, А. В. Самылин, В. А. Токарева. – Донецк : Кальмиус, 2011. – 92 с. – Библиогр. : с. 91. – ISBN 978-966-8388-53-3.
7. Способ выплавки меди и медных сплавов [Текст] : пат. 2227169 Рос. Федерация: МПК7 С 22 В 15/14, С 22 С 1/01 / *Задиранов А. Н.*, Козин Д. А., Титова А. Г., Кузьмин О. С., Лашенко Д. Д., Ершов И. И. ; заявитель и патентобладатель ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов». – № 2002134077/022002134077/02 ; заявл. 18.12.2002 ; опубл. 20.04.2004, Бюл. № 14/2006 от 20.05.2006. – 3 с.
8. Способ выплавки меди и медных сплавов [Текст] : пат. 2227169 Рос. Федерация : МПК7 С 22 В 15/14, С 22 С 1/01 / *Задиранов А. Н.*, Козин Д. А., Титова А. Г., Кузьмин О. С., Лашенко Д. Д., Ершов И. И. ; заявитель и патентобладатель ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов». – № 2002134077/022002134077/02 ; заявл. 18.12.2002 ; опубл. 20.04., Бюл. № 14/2006 от 20.05.2006. – 3 с.

Стаття надійшла до редакції 31.10.2012 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов