

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ш.Н.Саидходжаева¹, Ш.Б.Ташбулатов², С.А.Турсунбаев³, Р.С.Зокиров⁴,
Н.И.Садикова⁵

¹Старший преподаватель, ТГТУ им. И.А.Каримова, Ташкент, Узбекистан;

²Аспирант, ТГТУ им. И.А.Каримова, Ташкент, Узбекистан;

³Старший преподаватель, ТГТУ им. И.А.Каримова, Ташкент, Узбекистан;

⁴Аспирант, ТГТУ им. И.А.Каримова, Ташкент, Узбекистан;

⁵Ассистент, ТГТУ им. И.А.Каримова, Ташкент, Узбекистан.

Аннотация: Исследование относится к извлечению цветных металлов, и других цветных металлов из металлургических отходов, содержащих эти цветные металлы в степени окисления, большей или равной нулю. Извлечение цветных металлов ведут в электродуговой печи переменного тока, имеющей группу электродов и содержащей ванну расплава жидкой меди, покрытую текучим шлаком.

Ключевые слова: медные шлаки, альтернативных источник, переработки черных и цветных металлов, печи, плавки, металл, шлак, температура, электроэнергии, электродуговой плавки, расплав, переработка.

Способ включает плавление - восстановительную стадию, состоящую из следующих операций: загрузки металлургических отходов на зеркало ванны расплава жидкой меди, плавления металлургических отходов в текучем шлаке на границе раздела шлак/медь ванны, восстановление, по меньшей мере, цветных металлов до степени окисления, большей или равной нулю, и интенсивное перемешивание ванны расплава жидкой меди вдуванием инертного газа, предпочтительно азота и (или) аргона. Перемешивание ведут так, чтобы избежать образования корки, ускорить реакцию восстановления и вызвать переход растворимых в меди цветных металлов в расплавленную медь. Техническим результатом является повышение извлечения цветных металлов из отходов.

Медь проявляет к кислороду незначительную активность, но во влажном воздухе постепенно окисляется и покрывается пленкой зеленоватого цвета, состоящей из основных карбонатов меди: $2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3$

В сухом воздухе окисление идет очень медленно, на поверхности меди образуется тончайший слой оксида меди: $4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$

Внешне медь при этом не меняется, так как оксид меди (I) как и сама медь, розового цвета. К тому же слой оксида настолько тонок, что пропускает свет просвечивает. По-иному медь окисляется при нагревании, например при 600-800 °С. В первые секунды окисление идет до оксида меди (I), которая с поверхности

переходит в оксид меди (II) черного цвета. Образуется двухслойное окисное покрытие.

Медь кристаллизуется по типу централизованного куба (рисунок 1).

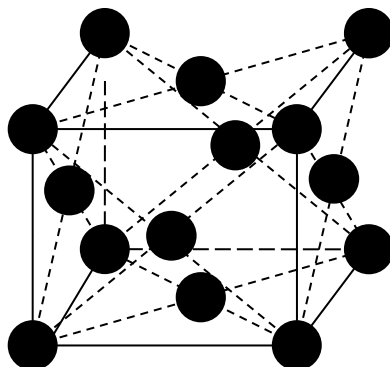


Рисунок 1- Кристаллическая решетка меди.

$$Q_{\text{образования}}(\text{Cu}_2\text{O}) = 84935 \text{ кДж.}$$

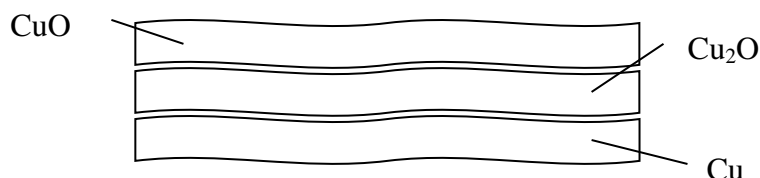
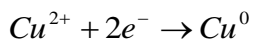
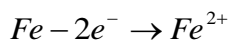
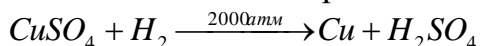


Рисунок 2 - Структура оксидной пленки меди.

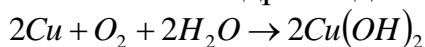
Металлы подгруппы меди стоят в конце электрохимического ряда напряжений, после иона водорода. Следовательно, эти металлы не могут вытеснить водород из воды. В то же время водород и другие металлы могут вытеснить металлы подгруппы меди из растворов их солей, например: $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{FeCl}_2$. Эта реакция окислительно-восстановительная, так как происходит переход электронов:



Молекулярный водород вытесняет металлы подгруппы меди с большим трудом. Объясняется это тем, что связь между атомами водорода прочная и на ее разрыв затрачивается много энергии. Реакция же идет только с атомами водорода.

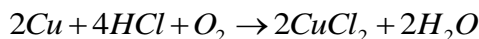


Медь при отсутствии кислорода с водой практически не взаимодействует. В присутствии кислорода медь медленно взаимодействует с водой и покрывается зеленой пленкой гидроксида меди и основного карбоната:



Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислота на медь не действуют. Однако в

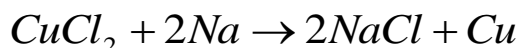
присутствии кислорода медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей:



Отношение к галогенам и некоторым другим неметаллам

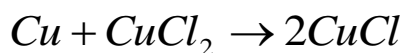
$$Q_{\text{образования}}(CuCl) = 134300 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{образования}}(CuCl_2) = 111700 \text{ кДж}$$



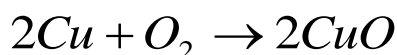
Медь хорошо реагирует с галогенами, дает два вида галогенидов: CuX и CuX_2 . При действии галогенов при комнатной температуре видимых изменений не происходит, но на поверхности вначале образуется слой адсорбированных молекул, а затем и тончайший слой галогенидов. При нагревании реакция с медью происходит очень бурно. Нагреем медную проволочку или фольги и опустим ее в горячем виде в банку с хлором – около меди появятся бурые пары, состоящие из хлорида меди (II) $CuCl_2$ с примесью хлорида меди (I) $CuCl$. Реакция происходит самопроизвольно за счет выделяющейся теплоты.

Одновалентные галогениды меди получают при взаимодействии металлической меди с раствором галогенида двухвалентной меди, например:



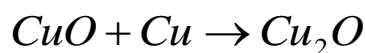
Монохлорид выпадает из раствора в виде белого осадка на поверхности меди[2].

При прокаливании меди на воздухе она покрывается черным налетом, состоящим из оксида меди:



Его также легко можно получить прокаливанием гидроксокарбоната меди (II) $(CuOH)_2CO_3$ или нитрата меди (II) $Cu(NO_3)_2$. При нагревании с различными органическими веществами CuO окисляет их, превращая углерод в диоксид углерода, а водород – в воду восстанавливаясь при этом в металлическую медь. Этой реакцией пользуются при элементарном анализе органических веществ для определения содержания в них углерода и водорода.

Под слоем меди расположен окисел розового цвета – закись меди Cu_2O . Этот же окисел получается при совместном прокаливании эквивалентных количеств меди и окиси меди, взятых в виде порошков:

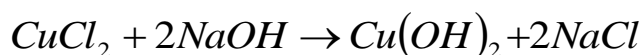


Закись меди используют при устройстве выпрямителей переменного тока, называемых купроксными. Для их приготовления пластинки меди нагревают до $1020-1050^\circ C$. При этом на поверхности образуется двухслойная окалина, состоящая

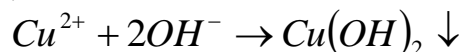
из закиси меди и окиси меди. Окись меди удаляют, выдерживая пластинки некоторое время в азотной кислоте: $CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$.

Пластинку промывают, высушивают и прокаливают при невысокой температуре – и выпрямитель готов. Электроны могут проходить только от меди через закись меди. В обратном направлении электроны проходить не могут. Это объясняется тем, что закись меди обладает различной проводимостью. В слое закиси меди, который примыкает непосредственно к меди, имеется избыток электронов, и электрический ток проходит за счет электронов существует электронная проводимость. В наружном слое закиси меди наблюдается нехватка электронов, что равноценно появлению положительных зарядов. Поэтому, когда к меди подводят положительный плюс источника тока, а к закиси меди – отрицательный, то электроны через систему не проходят. Электроны при таком положении полюсов движутся к положительному электроду, а положительные заряды – к отрицательному. Внутри слоя закиси возникает тончайший слой, лишенный носителей электрического тока, - запирающий слой. Когда же медь подключена к отрицательному полюсу, а закись меди к положительному, то движение электронов и положительных зарядов изменяется на обратное, и через систему проходит электрический ток. Так работает купроксный выпрямитель.

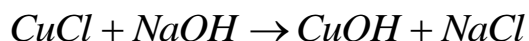
Гидроксид меди малорастворимое и нестойкое соединение. Получают его при действии щелочи на раствор соли:



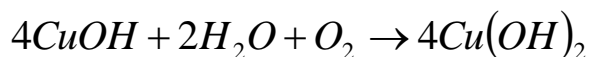
Это ионная реакция и протекает она потому, что образуется плохо диссоциированное соединение, выпадающее в осадок:



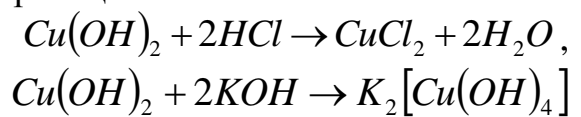
Медь, помимо гидроксида меди (II) голубого цвета, дает еще гидроксид меди (I) белого цвета:



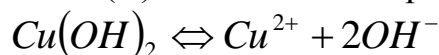
Это нестойкое соединение, которое легко окисляется до гидроксида меди (II):



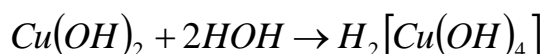
Оба гидроксида меди обладают амфотерными свойствами. Например, гидроксид меди (II) хорошо растворим не только в кислотах, но и в концентрированных растворах щелочей:



Таким образом, гидроксид меди (II) может диссоциировать и как основание:



Этот тип диссоциации связан с присоединением меди гидроксильных групп воды:



Возрастание стоимости меди (Cu) и значимости сплавов таких металлов, как, например, никель (Ni), кобальт (Co) и молибден (Mo), привело медеплавильщиков к развитию сопутствующих операций обработки шлака до его сброса в отвалы.

Это связано с тем, что в процессе выплавки меди из рудных концентратов, в общем, образуется, с одной стороны, штейн, который затем рафинируют, и с другой стороны, шлак или отходы, напоминающие пустую породу, которые преимущественно состоят из оксидов кремния, оксидов железа и других "невосстанавливаемых" оксидов (алюминия, магния, кальция). Этот шлак содержит небольшие концентрации меди и других восстанавливаемых металлов, таких как молибден, никель, кобальт и т.д., которые ранее извлекали только частично или физическим методом, а именно очень тонким размолотом шлака и разделением фаз, содержащих медь, флотацией или восстановительной обработкой в электропечи[3,4].

Практически медеплавильные установки оставляют вокруг себя отвалы низкосортной фракции, содержащей все же от 0,5 до 2% меди и порядка 0,5% Mo, Ni или Co, что зависит от минералогического состава концентрата.

Результаты обычного анализа шлака, получаемого с плавильной печи, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Шлак с медеплавильной печи

Элемент/соединение	Единицы	Содержание
Общая Cu	%	0,7~1,6
Fe	%	44~47
Mo	%	0~0,6
Zn	%	1~5
S	%	0,2~0,8
SiO ₂	%	24~29
Fe ₃ O ₄	%	4~11
CaO	%	1~2
Al ₂ O ₃	%	2~3.

Сравнимый состав шлака (также содержащего Cu) получается при металлургической обработке свинца после операций извлечения возгонкой ("выпариванием") летучих металлов, а именно Pb и Zn.

Состав такого шлака представлен в таблице 2. Кроме того, при электрохимическом плавлении меди (в анодных печах) получается шлак, известный как железо-медный шлак, имеющий следующий (ориентировочный) состав (таблица 3):

В известных процессах извлечения операцию извлечения выполняют в печи восстановительной обработки или "рафинировочной" печи, последним вариантом которой является электродуговая печь типа SAF (погружная электродуговая печь

(печь с закрытой дугой)), в которой нагрев происходит фактически не электрической дугой, а за счет прохождения тока в шлаке (эффект Джоуля), вследствие чего такая печь иногда известна как "шлаковая печь сопротивления".

Таблица 2 - Шлак от возгонки свинца

Элемент/соединение	Единицы	Содержание
Общая Cu	%	1~2
Fe (в виде FeO)	%	20~35
SiO ₂	%	30~40
CaO	%	15~20
Al ₂ O ₃	%	3~7
Zn	%	0~1
Pb	%	<0,1

В промышленной практике в таких печах обрабатывают несколько видов побочных продуктов плавления, но в основном конверторные шлаки, которые находятся в жидком состоянии и содержат от 5 до 10% Cu (в основном в виде оксида Cu₂O и сульфида Cu₂S) и в малых долях холодный "медный скрап", который поэтому находится в твердом состоянии, с содержанием от 30 до 40% Cu. Другими преобладающими компонентами являются железо (в виде оксидов FeO и Fe₃O₄) и двуокись кремния SiO₂.

Таблица 3 - Железо-медный шлак

Элемент/соединение	Единицы	Содержание
Общая Cu	%	5~10
Fe	%	25~35
Sn	%	1~2
Ni	%	0~1
Cr	%	0~3
S	%	0,1~0,2
SiO ₂	%	10~30
CaO	%	5~15
Al ₂ O ₃	%	2~6
MgO	%	2~4
Zn	%	0~10
Pb	%	0~2

Процесс проходит при температуре порядка 1250°C и включает восстановление оксидов меди с использованием газообразного СО или металлического железа, которое само образуется за счет добавления в шлак углерода.

Получаемыми продуктами являются Cu-Fe-S штейн, содержащий от 50 до 70% меди и, следовательно, значительную часть железа, и остаточный шлак, имеющий указанный выше состав ("шлак с медеплавильной печи").

Такой результат не удовлетворителен по двум причинам:

- с одной стороны, медный штейн в значительной степени разбавлен железом и серой, и

- с другой стороны, конечный шлак все же имеет значительное содержание Cu, Mo и Zn, которые таким способом не извлечены.

Литература

1. Пьячев, В.А. Использование шлаков цветной металлургии в производстве цемента. Обзорная информация / В.А. Пьячев. - М.: ВНИИЭСМ, 1995. - Вып. 1. - 53 с.

2. Biswas, S, Satapathy A, использование медного шлака в стеклопластиковых композитах для повышения износостойкости, 2010.

3. Н.Тураходжаев,Ж.Камолов,Ф.Н.Тураходжаева, Ш.Ташбулатов, Ш.Чоршанбиев. "Тепловая схема плавки металла под слоем биологически активного флюса" Институт механики и сейсмостойкости сооружений АН РУз. 3/2018.

4. Н.Тураходжаев Л.Якубов, Ш.Ташбулатов, Ш.М.Чоршанбиев, Ф.Н.Тураходжаева. "Разработка режима нагрева шихты при плавке медных сплавов в электрических печах" Композитсион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнал. 4/2018. ДУК "Фан ва тараққиёт"

5. Н.Тураходжаев Л.Якубов, Ш.Ташбулатов, Ш.М.Чоршанбиев, Ф.Н.Тураходжаева. " Разработка состава флюса для плавки медных сплавов " Композитсион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнал. 4/2018. ДУК "Фан ва тараққиёт"

6. Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В. и др. Автогенные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1991. 413 с.