

На правах рукописи



ШАНЬГИН ЕВГЕНИЙ АНДРЕЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕДНЫХ
СПЛАВОВ ИЗ МЕДНОЛИТЕЙНЫХ ШЛАКОВ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ

Специальность 05.16.04. – «Литейное производство»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2013

Работа выполнена на кафедре технологии литейных процессов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор,
НИТУ МИСиС

Тен Эдис Борисович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
Уральский Федеральный университет

Мысик Раиса Константиновна

кандидат технических наук,
заместитель главного редактора и
научный редактор журнала
«Вторичные металлы»

Супрун Владимир Николаевич

Ведущая организация:

ОАО «Институт Цветметобработка»

Защита состоится «28» ноября 2013 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А–305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (495)951-17-25, а также на email: shangin-evgen@mail.ru

Автореферат разослан «25» октября 2013 года

Ученый секретарь диссертационного
совета_кандидат технических наук,
доцент



Колтыгин А.В.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

При плавке медных сплавов активно развиваются процессы окисления и испарения компонентов шихты, а также взаимодействия расплавов с материалом футеровки плавильных агрегатов. Продукты окисления и межфазного взаимодействия совместно с различными неметаллическими компонентами шихты, случайно, но систематически попадающими в него, образуют шлаки сложного состава. Особенно процесс шлакообразования получает развитие при использовании в качестве шихты большого количества низкокачественных отходов в виде стружки. Применение в последние годы по экологическим причинам безфлюсовой технологии плавки сопровождается большим образованием шлака.

Образующиеся шлаки плохо отделяются от металлического расплава. При удалении шлака из печи часть металлической составляющей в виде отдельных корольков и конгломератов запутывается в нем. Поэтому в меднолитейных шлаках содержится от 25 до 50 % металлической составляющей. Очевидно, что извлечение металлов из этих шлаков является весьма актуальной задачей.

Обычно в цветной металлургии для переработки шлака широко применяют гидрометаллургический метод. Он основан на растворении шлака в кислотных и щелочных растворах с последующей экстракцией полезных компонентов электролизом, цементацией и др. Метод позволяет извлечь из шлака полезные компоненты, находящиеся в шлаке как в свободном (металлическом) состоянии, так и в химически связанном состоянии. Но он эффективен при переработке большого объема однотипных шлаков и малопригоден для переработки меднолитейных шлаков, которые характеризуются широкой разновидностью шлаков и небольшими объемами каждого вида.

Для переработки меднолитейных шлаков более подходят пирометаллургические методы, которые основаны на расплавлении шлака и проведении восстановительной плавки. Для реализации этого метода используют, главным образом, шахтные и электродуговые печи. Плавка в шахтных печах хорошо освоена, но требует окускования и упрочнения окускованного шлака, а также применения дефицитного кокса. Электродуговая плавка позволяет эффективно извлекать из шлака медь, но при этом легколетучие компоненты медных сплавов (цинк, свинец и др.) большей частью возгоняются из-за высокой температуры в зоне горения электрической дуги.

В связи с отсутствием доступной технологии (в меднолитейных производствах редко применяют шахтные и электродуговые печи, а в основном используют индукционные печи) на большинстве заводов применяют механический метод переработки. Его осуществляют путем дробления и последующей сепарации шлака с отделением металлической составляющей в виде отдельных частиц (корольков) и их конгломератов. Но при этом удается

извлечь из шлака лишь часть (50-70 %) металлической составляющей. Остальная часть металлической составляющей в виде мелкодисперсной фракции вместе с неметаллической (оксидной) составляющей образует пылевидные отходы. Эти отходы являются техногенными, так как при попадании в отвал загрязняют окружающую среду тяжелыми металлами (Cu, Sn, Zn, Pb и др.). Причем, зона загрязнения существенно увеличивается из-за того, что пылевидная фракция разносится ветрами на большие расстояния. Поэтому её утилизация представляет собой важную техническую и экологическую задачу.

Для меднолитейных производств целесообразно переработать собственные шлаки на месте их образования с использованием имеющегося плавильного оборудования. При этом желательно получить в результате переработки вторичный металл, пригодный в качестве полноценного шихтового материала.

До настоящего времени отсутствует соответствующая требованиям технология переработки медных шлаков. Эта технология должна отвечать нескольким требованиям:

- быть эффективной с точки зрения обеспечения высокой степени извлечения из шлака компонентов медных сплавов;
- быть мобильной с точки зрения быстрого перехода с переработки одного типа шлака на другой, что весьма важно для условий меднолитейных производств с широкой номенклатурой выплавляемых сплавов;
- доступной с точки зрения возможности реализации на имеющемся плавильном оборудовании – в индукционных печах;
- экономически оправданной.

Цель работы.

Исследование процесса извлечения основных компонентов медных сплавов из меднолитейных шлаков и разработка технологии их эффективной переработки методом индукционной плавки.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментальная проверка возможности переработки шлаков, образующихся при плавке медных сплавов методом плавки в индукционных тигельных печах;
2. Оценка эффективности разделительной плавки меднолитейных шлаков;
3. Оценка эффективности восстановительной плавки меднолитейных шлаков;
4. Исследование закономерностей восстановления компонентов медных сплавов из оксидной составляющей меднолитейных шлаков;
5. Разработка технологических рекомендаций для осуществления переработки меднолитейных шлаков в индукционной печи, и опытно-промышленное опробование результатов работы.

Научная новизна.

1. Показано, что эффективность экстракции меди, олова, свинца и цинка зависит от технологических факторов, при этом она возрастает при переработке шлака совместно с восстановителем, активатором и затравкой, а также по мере увеличения длительности и повышения температуры обработки.

2. Установлено, что процесс восстановительной экстракции меди, олова и свинца протекает во времени по f – образному закону, при этом начальная (первая) и завершающая (третья) стадии характеризуются малыми скоростями, а вторая активная стадия реализуется с наибольшей скоростью, которая при температурах 1100, 1200 и 1300 °С составляет: у меди - 3,84, 10,38 и 8,13 %/мин; у олова - 0,53, 1,09 и 0,84 %/мин; у свинца - 1,68, 1,86 и 1,7 %/мин соответственно.

3. По экспериментальным данным получены аналитические зависимости выхода Y меди, олова и свинца от длительности восстановительной плавки t для различных температур (1100, 1200 и 1300 °С) в виде эмпирических уравнений $Y = A \cdot \arctg (B \cdot t + C) + D$.

4. По максимальной скорости выхода металла при температурах 1100, 1200 и 1300 °С определены энергии активации процессов восстановления из меднолитейных шлаков меди ($E_{Cu} = 138,4$ кДж/моль), олова ($E_{Sn} = 95,9$ кДж/моль) и свинца ($E_{Pb} = 20,2$ кДж/моль), значения которых свидетельствует об их протекании в диффузионном режиме.

Практическая значимость.

1. Разработан способ переработки меднолитейных шлаков с низкой электропроводностью в индукционной печи, который включает плавку с применением графитового или графитсодержащего тигля и введение в печь вместе с шихтой индукционного разогревателя в виде графитового стержня или графитовых кусков.

2. Разработана технология двухстадийной переработки меднолитейных шлаков, включающая на первой стадии разделительную плавку исходных шлаков совместно с флюсом, позволяющую отделить металлическую составляющую шлака от неметаллической части, а на второй стадии - восстановительную плавку неметаллической части в присутствии восстановителя, активатора процесса восстановления, затравки и стеклообразователя с целью максимального извлечения компонентов медных сплавов и получения вторичного шлака в компактном стекловидном состоянии.

3. Разработана технология совмещенной разделительно-восстановительной плавки, в которой процессы разделения металлической составляющей от неметаллической части и восстановления компонентов медных сплавов из неметаллической части реализуются совмещено во времени и пространстве.

4. Технология совмещенной разделительно-восстановительной индукционной плавки опробована в производственных условиях и внедрена в литейном цехе ООО НПП «Элмет», где успешно перерабатывают шлаки от

плавки различных марок литейных оловянных бронз с полным использованием извлеченного металла при плавке сплавов, при этом экономический эффект от внедрения составил 7778,20 руб/т литья.

Апробация работы.

Основные материалы работы представлялись на международных конференциях: «Прогрессивные литейные технологии», Москва, МИСиС (Октябрь 2011); «Asian Pacific Conference on Chemical, Material and Metallurgical Engineering», Пекин (Май 2013); на одиннадцатом съезде литейщиков России, Екатеринбург (Сентябрь 2013); на научных семинарах кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС»(2010-2013).

Достоверность научных результатов.

Представленные в диссертации оригинальные результаты получены лично диссертантом непосредственно в условиях лабораторных и промышленных плавов. Достоверность полученных результатов подтверждается большим количеством экспериментов, сходимостью результатов, полученных в ходе лабораторных и промышленных плавов, использованием аттестованных измерительных установок и приборов (спектрометр Thermo Fisher Scientific Inc iCAP 6300 Radial View, спектрометр Niton XL2 GOLDD). Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа изложена на 115 страницах, содержит 17 рисунков, 48 таблиц, состоит из введения, 6 глав, списка литературы из 93 наименований и приложений.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цель и задачи диссертационной работы.

2.1 Анализ методов переработки меднолитейных шлаков и возникающих при этом проблем

Рассмотрен процесс образования шлаков при плавке сплавов на основе меди (латуней и бронз) и приведены типичные составы таких шлаков. Дан критический анализ существующих методов переработки бронзовых и латунных шлаков:

1) механического метода, который основан на размоле шлака и последующем выделении из него металлической фракции;

2) пирометаллургического метода, который основан на экстракции меди и других компонентов медного сплава путем расплавления и обработки жидкого шлака;

3) гидрометаллургического метода, который основан на переводе меди и других компонентов медных сплавов в раствор путем обработки в кислотных или аммиачных средах и последующем извлечении этих элементов из раствора электролизом или жидкостной экстракцией.

Выполнен анализ технологии каждого из существующих методов переработки медных шлаков, отмечены их преимущества и недостатки. Показано, что для переработки меднолитейных шлаков, характеризующихся широкой разновидностью и небольшими объемами каждого вида, более подходящим представляется пирометаллургический метод. При этом выбранный вариант пирометаллургического метода должен быть реализуем на имеющемся плавильном оборудовании, обеспечить наиболее полное извлечение металлических компонентов из перерабатываемого шлака и, по возможности, не создавать новых экологически вредных продуктов.

С учетом того, что в меднолитейных шлаках медь и компоненты медных сплавов присутствуют, как в свободном металлическом состоянии, так и в химически связанном состоянии, технология переработки шлака должна предусматривать:

а) расплавление шлака и разделение металлической части от неметаллической части;

б) восстановительная экстракция компонентов из неметаллической части, в которой они присутствуют в химически связанном состоянии;

в) формирование отхода переработки в стекловидной форме как наиболее безопасной для окружающей среды.

Сформулированные требования позволили сделать вывод о том, что наибольший потенциал имеет двухстадийная технология пирометаллургической переработки медных шлаков, включающая на первой стадии разделительную плавку и на второй стадии – восстановительную плавку. Рассмотрены варианты технологических схем осуществления такой переработки с использованием в качестве плавильного агрегата индукционной печи.

2.2 Методика исследования

Объекты исследования.

В работе изучали эффективность пирометаллургической переработки шлаков, образующихся при производстве литейных марок оловянистых бронз (БрО5Ц5С5 и БрО5С25), а также шлака, образующегося при производстве прокатных марок латуни (Л63).

В бронзовых шлаках доля металлической составляющей колеблется от 35 до 44 %. При этом в неметаллической части содержание компонентов медных

сплавов значительно. Так, в неметаллической части шлака бронзы БрО5С25 содержится, %: Cu = 1,60 – 3,85; Sn = 11,10 – 16,60; Pb = 33,00 – 41,00

Доля металлической составляющей в латунных шлаках колеблется от 25 до 30 %. Содержание меди и цинка в неметаллической части латунного шлака по нашим оценкам составляет соответственно 10,9 – 19,9 % и 12,0 – 27,7 %.

Шихтовые материалы. В качестве компонентов шихты при плавке, наряду со шлаком, использовали различные материалы:

- восстановитель – графитовая крошка;
- флюс – бой стекла и сода;
- активатор процесса восстановления – мел;
- затравку – медную стружку.

Техника проведения пирометаллургической переработки шлака. Переработку шлака осуществляли в индукционных тигельных печах с графитовыми тиглями. В лабораторных условиях шлак перерабатывали в печи с использованием тиглей вместимостью 5 и 10 кг. В производственных условиях при переработке бронзовых шлаков использовали печи вместимостью 150, 300 и 500 кг, а при переработке латунных шлаков – печи вместимостью 300 кг. Переработку шлаков с учетом их фазового состава осуществляли методами разделительной, восстановительной и совмещенной разделительно-восстановительной плавки.

Методика проведения химических анализов.

Состав исходного шлака определяли путем разделения металлической и оксидной составляющих и дальнейшего их химического анализа.

Для определения содержания Cu, Zn, Pb и Sn в шлаках использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Анализ химического состава обедненного шлака, полученного после разделительной плавки, и вторичного шлака, полученного после восстановительной плавки, проводили на спектрометре iCAP 6300 Radial View фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США).

Анализ металла, полученного после переработки бронзовых шлаков, осуществляли с помощью рентгено-флуорисцентного спектрометра Niton серии XL2 GOLDD.

Методика оценки эффективности переработки меднолитейных шлаков.

Эффективность извлечения металла из шлака на каждой стадии и в целом оценивали по массе полученного сплава относительно массы переработанного шлака. Эффективность восстановления компонентов медных сплавов из шлака определяли по количеству полученного металла относительно его содержания в шлаке.

Обработка результатов исследования.

По результатам химического анализа обедненного (прошедшего разделительную плавку) шлака и сплава, полученного в результате восстановительной плавки, определяли извлечение (в процентах) каждого компонента бронзы БрО5С25(Cu, Sn, Pb).

По полученным данным с помощью метода наименьших квадратов были определены коэффициенты уравнения зависимости извлечения компонента сплава от продолжительности восстановительной плавки. Дифференцируя полученные функции, получали уравнения зависимости скорости извлечения компонента сплава от продолжительности плавления и рассчитывали максимальную скорость процесса восстановления. По полученным значениям максимальных скоростей процесса экстракции меди из оксидной составляющей бронзового шлака рассчитывали энергию активации процесса восстановления для меди, свинца, олова.

2.3 Разработка технологии переработки меднолитейных шлаков в индукционной печи

Многие меднолитейные производства представляют собой предприятия малого бизнеса. При малом объеме выпускаемой продукции они выпускают литые заготовки из широкой номенклатуры сплавов. При этом все они оснащены индукционными плавильными печами. Для таких предприятий ввиду малого объёма образующихся шлаков и большой их разновидности трудно найти покупателя. В то же время они испытывают большие трудности с хранением. Поэтому для них наилучшим вариантом была бы возможность переработки собственных шлаков на имеющемся технологическом оборудовании.

Меднолитейные шлаки в твердом состоянии не электропроводны. Поэтому разогреть их и расплавить в индукционной печи без специальных технологических приемов невозможно. В работе использовали два приема разогрева шихты:

- 1) за счет применения графитового или графитосодержащего тигля;
- 2) за счет введения в рабочее пространство печи, наряду с шихтой, дополнительных индуктивных разогревателей в виде графитовых стержней (Рис. 1, а) или графитовых кусков (Рис. 1, б).

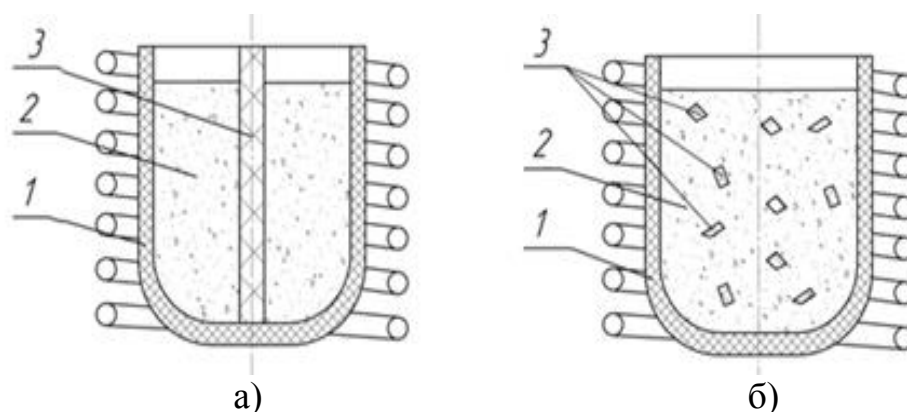


Рисунок 1 – Индукционная печь с графитовым (графитосодержащим) тиглем и рабочей полостью, заполненной шихтой и графитовым индукционным разогревателем:

а) стержневой разогреватель; б) кусковой разогреватель.

1 – Плавильный тигель; 2 – Шихта; 3 – индукционный разогреватель.

Размещение индуктивного разогревателя в полости печи позволяет быстро объемно нагреть и расплавить медный шлак. Наиболее подходящим материалом разогревателя является графит, так как он устойчив как в медном расплаве, так и в жидком шлаке.

Шлаки по своей структуре представляют сложный конгломерат, который состоит из частиц металла (брызг и капель металла, близких по своему химическому составу к получаемой марке сплава), вкрапленных в неоднородной массе неметаллической составляющей. Неметаллическая составляющая, в свою очередь состоит из оксидов металлов, входящих в состав сплава, а также некоторого количества флюса, материала футеровки и пр.

В работе пирометаллургическая переработка такого шлака осуществлялась в две стадии (рис.2).

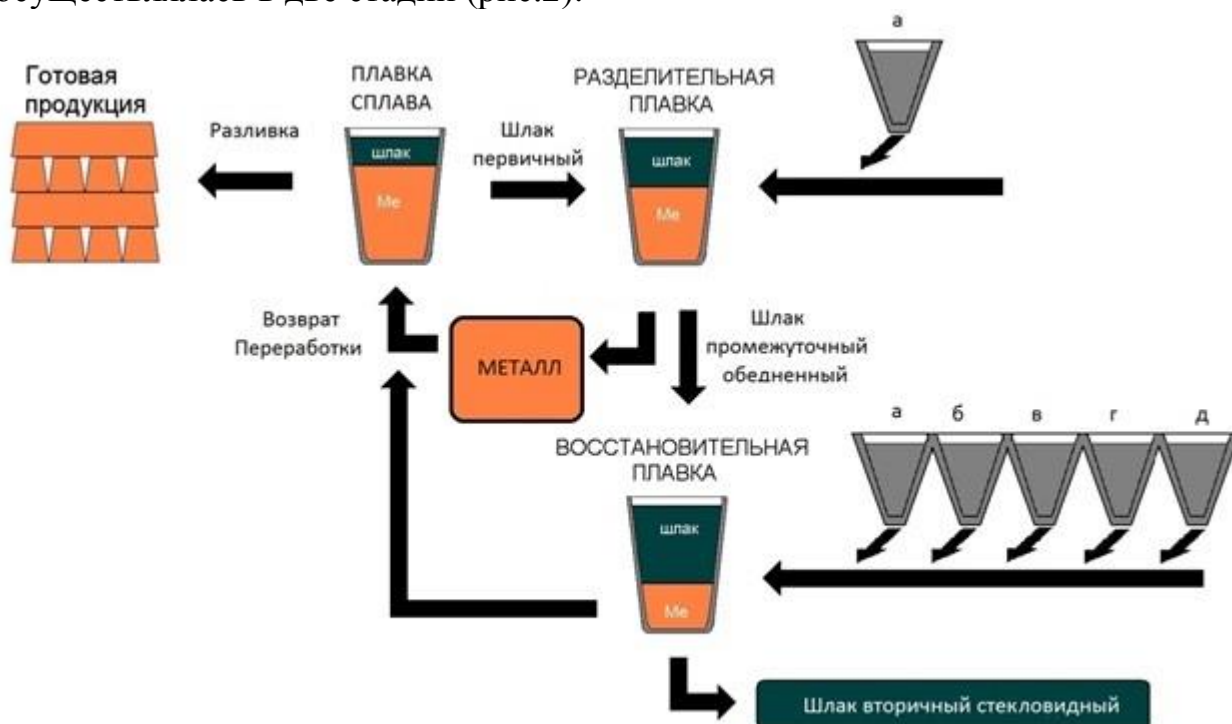


Рисунок 2 – Схема переработки меднолитейных шлаков в две стадии
а – флюс; б – восстановитель; в – активатор;
г – затравка; д – стеклообразователь

На первой стадии осуществляли **разделительную плавку** шлака с целью отделения металлической составляющей от неметаллической. Подобная операция позволяет уйти от механической переработки медных шлаков и избежать загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Для разделения металлической и оксидной составляющей шлак с флюсом расплавляли в печи, перегревали до температуры 1100 – 1300 °С и выдерживали в течение 90-120 мин.

На второй стадии осуществляли **восстановительную плавку** неметаллической составляющей исходного шлака с целью экстракции присутствующих в ней химически связанных компонентов медных сплавов. Обедненный шлак, полученный после разделительной плавки вместе с

восстановителем, активатором и затравкой расплавляли, перегревали до температуры до 1100 – 1300 °С и выдерживали в течение 70-170 мин.

На технологию переработки меднолитейных шлаков в индукционной печи получено свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 57-104-2013 ОИС НИТУ «МИСиС» от «5» сентября 2013г.

2.4 Исследование процесса извлечения компонентов медных сплавов из бронзовых шлаков

В работе экспериментально оценивали влияние технологических факторов, таких как продолжительность плавки, температура, состав шихты на эффективность извлечения компонентов сплава из шлака оловянных бронз методами разделительной и восстановительной плавки.

Разделительные плавки проводили для отделения металлической составляющей от оксидной составляющей шлака. Для этого шлак расплавляли, перегревали до рабочей температуры и выдерживали в течение 70-120 мин. При этом изучали влияние температуры и продолжительности выдержки на эффективность извлечения металлической составляющей. В таблице 1 представлены условия и результаты разделительных плавки шлака бронз БрО5Ц5С5 и БрО5С25.

Таблица 1 – Условия проведения и результаты разделительных плавки шлака БрО5Ц5С5 и БрО5С25.

Условия проведения плавки		Выход металла, % от массы шлака	
Температура, °С	Продолжительность, мин.	бронзы БрО5Ц5С5	бронзы БрО5С25
1100	70	32,5	34,0
	90	39,0	39,5
	120	40,5	42,0
1200	70	33,5	39,0
	90	41,5	43,0
	120	43,0	44,0
1300	70	36,0	38,0
	90	43,0	45,5
	120	44,0	45,0

С увеличением температуры плавки с 1100 до 1300 °С и продолжительности выдержки с 70 до 120 мин выход металла увеличивается с 32,5 до до 43-44 % при переработке шлака бронзы БрО5Ц5С5. В тех же условиях выход металла в плавках шлака бронзы БрО5С25 больше, чем при плавках шлака бронзы БрО5Ц5С5, что свидетельствует о большей его металлизации. Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что после 90 минут

выдержки разделение металлической от оксидной составляющей практически завершается.

Восстановительные плавки проводили на обедненном шлаке, образовавшемся после разделительных плавов. В таблицах 2 и 3 представлены условия проведения и результаты восстановительных плавов обедненного, прошедшего разделительные плавки шлака бронз БрО5Ц5С5 и БрО5С25.

Таблица 2 – Условия проведения и результаты восстановительных плавов обедненного шлака БрО5Ц5С5.

Компоненты шихты					Выход металла, % от массы шлака
Основной компонент	Восстановитель	Активатор	Флюс	Затравка	
Обедненный шлак бронзы БрО5Ц5С5 (100 %)	Графитовая крошка (10 %)	-	-	-	0
		Мел (15 %)	-	-	15
			Бой стекла (7 %)	-	22
				Стружка медная (5 %)	25

Таблица 3 – Условия проведения и результаты восстановительных плавов обедненного шлака БрО5С25.

Компоненты шихты					Выход металла, % от массы шлака
Основной компонент	Восстановитель	Активатор	Флюс	Затравка	
Обедненный шлак бронзы БрО5С25 (100 %)	Графитовая крошка (10 %)	-	-	Стружка медная (5 %)	5
		Мел (12,5 %)	Бой стекла (9 %)		32
			Бой стекла (9 %), Сода (9 %)	Обрезь литников БрО5С25 (5 %)	43
					49

Из данных таблиц 2 и 3 следует, что эффективное восстановление металла из оксидной формы происходит только в присутствии как восстановителя (углерода) так и активатора процесса - источника СО (мела). Из этого можно заключить, что процесс восстановления меди, олова и свинца реализуется в основном по реакции косвенного восстановления:



При добавлении в шихту от 7 до 9 % (сверх основного компонента) SiO_2 вязкость шлака снижается, что способствует более активному протеканию процесса восстановления и отделению восстановленного металла от шлака. Кроме того, добавление боя стекла способствует образованию стекловидного шлака.

Добавление в шихту от 5 до 7 % (сверх основного компонента) Na_2CO_3 способствует понижению температуры плавления шлака, благодаря образованию эвтектик SiO_2 х Na_2O .

Введение в шихту затравки также интенсифицирует процесс. При этом, эффективность восстановительных плавов выше, если в качестве затравки используется материал, содержащий не только медь, но и все компоненты сплава, от плавки которого получен шлак.

В таблице 4 приведены сводные данные об эффективности экстракции на каждой стадии переработки бронзовых шлаков, а также интегральный результат – общий выход металла относительно массы исходного шлака.

Таблица 4 - Выход металла при переработке бронзовых шлаков методом индукционной плавки

Тип перерабатываемого шлака	Выход металла при разделительной плавке, % от исходного шлака	Выход металла при восстановительной плавке		Общий выход металла, % от исходного шлака
		% от обедненного шлака	% от исходного шлака	
Шлак бронзы БрО5Ц5С5	43,0 – 44,0	25,0	14,3 – 14,0	57,3 -58,0
Шлак бронзы БрО5С25	43,0 – 45,5	49,0	27,9 – 26,7	70,9 – 72,2

Выход металла при разделительной плавке бронзы БрО5Ц5С5 составляет 43-44 %. Остальные 57-56 % - это обедненный шлак. Из него дополнительно при восстановительной плавке извлекается 25 % от массы обедненного шлака, что составляет $(57,0 - 56,0) \% \cdot 0,25 = (14,3 - 14,0) \%$ от массы исходного шлака. Следовательно, общий выход металла в результате двух стадийной переработки составляет: $(43,0 - 44,0) \% + (14,3 - 14,0) \% = 57,3 - 58,0 \%$.

При переработке бронзы БрО5С25 в результате разделительной плавки выход металла составляет 43,0 – 45,5 %. При этом образуется 57,0 – 54,4 % обедненного шлака. В результате восстановительной плавки обедненного шлака из него извлекается 49,0 % металла. Это составляет $(57,0 - 54,4) \% \cdot 0,49 = (27,9 - 26,7) \%$ от массы исходного шлака. В результате общий выход металла после разделительной и восстановительной плавки достигает $(43,0 - 45,5) \% + (27,9 - 26,7) \% = 70,9 - 72,2 \%$.

Состав металла, полученного в результате этих плавов, приведен в таблице 5.

Таблица 5 - Состав металла, извлекаемого из шлака при переработке шлаков бронз БрО5Ц5С5 и БрО5С25 методами разделительной и восстановительной плавки.

Вид шлака	Вариант плавки	Содержание элементов, %			
		Cu	Sn	Pb	Zn
Исходный шлак бронзы БрО5Ц5С5	Разделительная	95,4	2,15	1,95	0,5
Обедненный шлак бронзы БрО5Ц5С5	Восстановительная	50,8	30,8	17,7	0,7
Исходный шлак бронзы БрО5С25	Разделительная	69,7	10,5	19,8	-
Обедненный шлак бронзы БрО5С25	Восстановительная	14,2	21,2	64,6	-

Полученный металл не содержит других компонентов, кроме тех, что входили в состав выплавляемых сплавов. Поэтому они могут быть полноценно использованы в составе шихты при плавке соответствующих сплавов.

Таким образом, шлаки, образующиеся при плавке медных сплавов, могут быть эффективно переработаны в индукционных тигельных печах методами разделительной и восстановительной плавки. При сочетании оптимальных температурно-временных параметров и оптимизации состава шихты на основе перерабатываемого шлака достигается высокая степень извлечения металлических компонентов – до 57-72 % от массы исходного шлака. При этом эффективность разделительной плавки составляет 43-45 %, а восстановительной плавки - 25-49 % от массы перерабатываемых шлаков.

Для изучения закономерностей восстановления компонентов бронзы (Cu, Sn, Pb) из оксидной составляющей бронзового шлака провели серию восстановительных плавов. Целью экспериментов являлось установление эмпирической зависимости между эффективностью восстановительной плавки и продолжительностью процесса восстановления при различных температурах. Основным компонентом шихты был обедненный шлак, образовавшийся после разделительных плавов. Во всех плавках использовали одинаковый состав шихты, приведенный в таблице 6.

Таблица 6 – Состав шихты восстановительных плавов обедненного шлака БрО5С25.

Шлак обедненный, г / %	Восстановитель (бой графита), г / %	Активатор (мел), г / %	Стеклообразователь		Затравка БрО5С25, г / %
			(бой стекла), г / %	(сода), г / %	
800 / 100	85 / 10,6	100 / 12,5	70 / 8,75	70 / 8,75	40 / 5,0

Восстановительные плавки проводили при температурах 1100, 1200 и 1300 °С и продолжительности обработки 70 - 170 минут с шагом 25 минут. Полученные результаты показали, что процесс восстановительной экстракции реализуется с разной скоростью (рисунок 3).

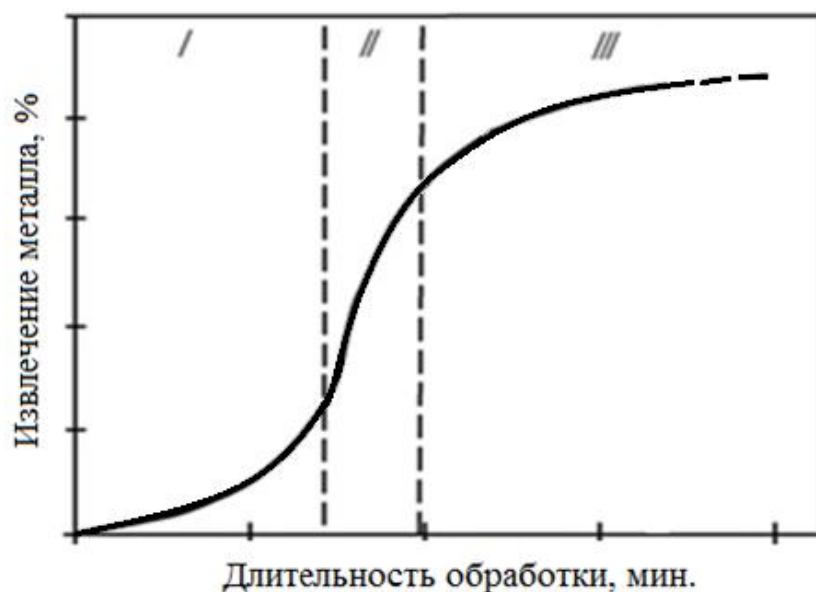


Рисунок 3 - Кинетика экстракции металла при восстановительной плавке шлака.

Первый (начальный) этап I характеризуется низкой скоростью. На втором этапе II процесс протекает активно с примерно постоянной интенсивностью. На третьем этапе III скорость экстракции затухает. Время завершения этапа III следует рассматривать как время завершения восстановительного процесса.

На рисунке 4 показана кинетика восстановления меди из неметаллической части бронзового шлака.

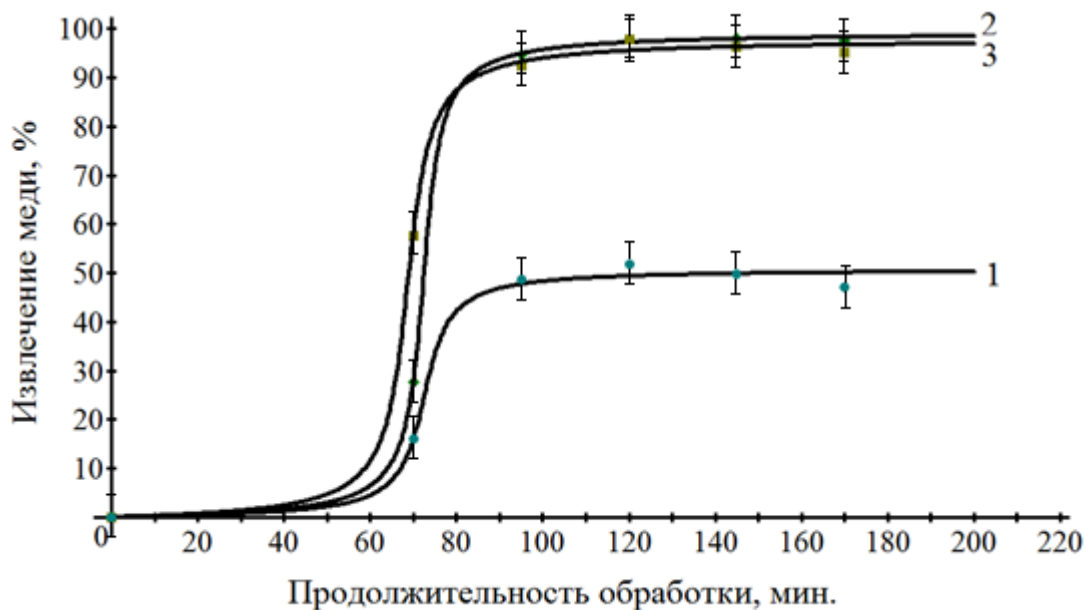


Рисунок 4 - Кинетика экстракции меди из обедненного шлака бронзы BrO5C25 при температурах 1100 °С (1), 1200 °С (2) и 1300 °С (3)

По олову и свинцу получены аналогичные кинетические кривые. Используя компьютерную программу “Mathcad”, методом наименьших квадратов получили эмпирические зависимости (таблица 7) степени извлечения меди, олова или свинца Y (%) от продолжительности обработки шлака t (мин).

Таблица 7 – Эмпирические зависимости степени извлечения меди, олова или свинца от продолжительности обработки шлака при различных температурах

Восстанавливаемый металл	Температура, °C	Уравнение и коэффициент корреляции
Медь	1100	$Y_{1,Cu} = 16,48 \cdot \arctg(0,23 \cdot t - 16,90) + 24,99;$ $R^2 = 0,9932$
	1200	$Y_{2,Cu} = 32,04 \cdot \arctg(0,32 \cdot t - 23,44) + 48,96;$ $R^2 = 0,9999$
	1300	$Y_{3,Cu} = 31,75 \cdot \arctg(0,26 \cdot t - 17,58) + 48,07;$ $R^2 = 0,9988$
Олово	1100	$Y_{1,Sn} = 10,20 \cdot \arctg(0,05 \cdot t - 2,23) + 11,72;$ $R^2 = 0,9988$
	1200	$Y_{2,Sn} = 29,53 \cdot \arctg(0,04 \cdot t - 2,53) + 35,29;$ $R^2 = 0,9987$
	1300	$Y_{3,Sn} = 14,07 \cdot \arctg(0,06 \cdot t - 2,10) + 16,87;$ $R^2 = 0,9674$
Свинец	1100	$Y_{1,Pb} = 16,47 \cdot \arctg(0,13 \cdot t - 8,80) + 24,90;$ $R^2 = 0,9885$
	1200	$Y_{2,Pb} = 28,22 \cdot \arctg(0,07 \cdot t - 4,57) + 38,25;$ $R^2 = 0,9876$
	1300	$Y_{3,Pb} = 23,95 \cdot \arctg(0,07 \cdot t - 2,76) + 29,30$ $R^2 = 0,9943$

Для определения скорости восстановления меди, олова, свинца (в %/мин) использовали первую производную полученных функций по времени. В результате дифференцирования получили уравнения зависимости скорости извлечения компонентов медного сплава от продолжительности плавки. Полученные функции скорости извлечения металлов исследовали на экстремумы и установили максимумы скоростей процесса восстановления меди, олова и свинца при заданных температурах (таблица 8).

Таблица 8 – Максимальные скорости восстановления меди, олова и свинца.

Температура, °C	v_{Cu}^{max} , %/мин	v_{Sn}^{max} , %/мин	v_{Pb}^{max} , %/мин
1100	3,839	0,53	1,68
1200	10,380	1,09	1,86
1300	8,128	0,84	1,70

По значениям максимальных скоростей процесса экстракции металлов из оксидной составляющей бронзового шлака рассчитали энергии активации процесса восстановления меди, олова и свинца, используя соотношение:

$$E = 2,303 \cdot R \cdot \lg (K_2/K_1) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (4)$$

где E – энергия активации, Дж/моль

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

K_1 и K_2 – константы скорости процесса при температурах T_1 и T_2 .

В результате расчетов получили следующие значения энергии активации процесса восстановления меди, олова и свинца по реакциям (1), (2) и (3) соответственно:

$$E_{\text{Cu}} = 138,4 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{Sn}} = 95,9 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{Pb}} = 10,7 \text{ кДж/моль},$$

Полученные данные свидетельствует о том, что процесс восстановления указанных элементов протекает в диффузионном режиме. Согласно литературным данным, восстановление свинца из силикатов протекает также в диффузионном режиме, при этом энергия активации в пересчете на 1 моль PbO составляют 18,8 – 52,3 кДж.

Были проведены исследования по определению энергии активации процесса восстановления меди из чистого оксида CuO, который является основным компонентом всех меднолитейных шлаков. Для этого провели серию восстановительных плавов оксида меди (II). На рисунке 5 показана зависимость извлечения меди от продолжительности восстановительной плавки при температурах 1150 °С и 1250 °С.

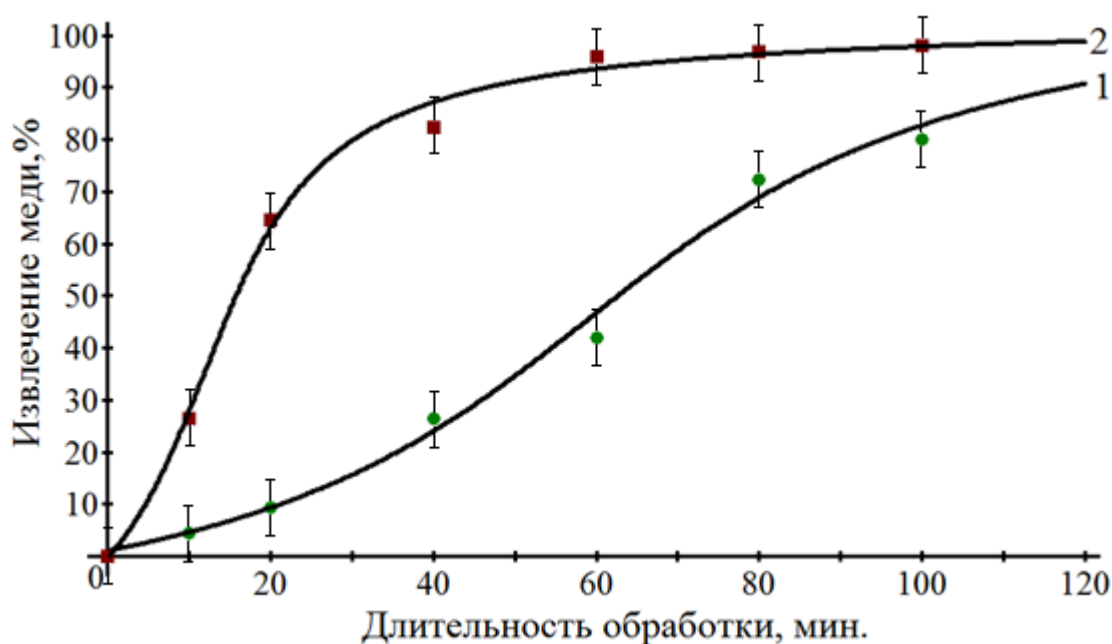


Рисунок 5 - Кинетика восстановления меди из оксида меди (II) при температуре 1150 °С (1), 1250 °С (2).

Путем математической обработки экспериментальных данных получили аналитические зависимости кинетических степени извлечения меди от продолжительности восстановительной плавки в виде:

$$Y_{1,\text{CuO}} = 42,76 \cdot \arctg(0,03 \cdot t - 1,71) + 45,57; R^2 = 0,9877; \quad (5)$$

$$Y_{2,\text{CuO}} = 43,09 \cdot \arctg(0,09 \cdot t - 1,10) + 35,44; R^2 = 0,9971. \quad (6)$$

В результате дифференцирования данных уравнений и исследования полученных зависимостей, обнаружили экстремумы, соответствующие максимальным скоростям процесса восстановления меди при заданных температурах. По полученным значениям максимальных скоростей процесса экстракции меди (1,24 %/мин для 1150 °С и 3,96 %/мин для 1250 °С), рассчитали энергию активации процесса восстановления оксида меди (II) по реакции (1) и получили: $E_{2-1} = 209,7$ кДж/моль. Из этого можно заключить, что реакция восстановления меди из чистого оксида реализуется в переходном режиме.

2.5 Исследование процесса извлечения компонентов медных сплавов из латунных шлаков

Объектом исследования являлся шлак от плавки латуни марки Л63 (Cu 62,0-65,0; Zn-ост.), используемой для получения непрерывно-литых заготовок, предназначенных для последующей обработки давлением. Экспериментальные плавки проводили в поворотной тигельной индукционной печи ИСТ-0,4/0,5 с вставным графитовым тиглем вместимостью 300 кг. В качестве индукционного разогревателя использовали графитовый стержень.

При проведении разделительных плавок шихту составляли из исходного латунного шлака и флюса КМ-ФАН, который представляет собой полный аналог криолита по ГОСТ 10561-80. На расплавление шихты требовалось от 40 до 60 минут. Затем расплав доводили до рабочей температуры 1150 - 1250 °С и выдерживали в течение 60-150 мин. Пробные эксперименты показали, что в процессе плавки происходит разъедание графитового тигля из-за его участия в восстановительном процессе. Поэтому в последующих экспериментах в шихту дополнительно вводили до 10 % графитовой крошки. Условия проведения и результаты разделительных плавок приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Условия проведения и результаты разделительных плавок латунного шлака

Вариант плавки	Продолжительность выдержки после расплавления шихты, мин.	Выход металла, % от массы шлака	Содержание основных элементов в полученном металле, %		
			Cu	Zn	$\Sigma(\text{Cu} + \text{Zn})$
1	60	27,8	86,2	13,5	99,7
2	90	32,3	83,9	15,6	99,5
3	120	43,0	85,5	14,1	99,6
4	150	40,9	84,4	15,3	99,7

Согласно полученным результатам при проведении процесса разделительной плавки в течение 90-150 мин выход металла составляет 32-43 % (в среднем 38,7 %) металла. При этом содержание меди и цинка в нем колеблется в узких пределах: 84,0 - 86,0 и 14,1-15,6 % соответственно. При этом $\Sigma(\text{Cu} + \text{Zn})$ во всех плавках превышает 99 % и составляет в среднем 99,6 %. Следовательно, содержание примесей не превышает 0,4 %. Это свидетельствует о том, что полученный металл представляет собой кондиционный шихтовой материал, который может без ограничений использоваться при плавке латуни Л63.

При проведении восстановительных плавов в качестве основного компонента шихты использовался обедненный шлак, полученный в ходе разделительных плавов, в котором содержание меди составляло от 10,9 до 19,9 %, цинка - от 12,0 до 27,6 %. В шихту также вводили графитовую крошку в качестве восстановителя, флюс КМ-ФАН, мел в качестве активатора и медную затравку. Восстановительный процесс проводили при температурах 1150 – 1250 °С. Условия проведения плавов восстановительных плавов и полученные результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты восстановительной плавки обедненного латунного шлака.

Вариант плавки	Условия плавки		Выход металла, % от массы обедненного шлака	Содержание основных элементов в восстановленном металле, %		
	Выдержк а после расплавления, мин.	Масса перерабатываемого шлака, кг		Cu	Zn	$\Sigma(\text{Cu} + \text{Zn})$
1	110	30	12,0	89,7	8,3	98,0
2	110	30	20,0	88,7	8,9	97,6
3	140	30	12,3	91,9	7,3	99,2
4	140	40	25,9	83,9	14,1	98,0
5	155	50	35,3	84,0	14,1	98,1
Средние значения				87,6	10,5	98,2

Как следует из таблицы 10, восстановительная плавка позволяет дополнительно извлечь из обедненного шлака существенное количество металла. При эффективном проведении плавки, выход металла колеблется от 20 до 35 % и в среднем составляет 21,1 %. При этом восстановленный металл содержит несколько больше меди (~88 %) и меньше цинка (~11 %), чем в металле, полученном в результате разделительной плавки. Суммарное содержание меди и цинка составляет 98 – 99 %. Полученный металл с небольшими ограничениями может быть использован в качестве шихтового материала.

В таблице 11 приведены сводные данные об эффективности экстракции на каждой стадии переработки латунного шлака, а также интегральный результат – общий выход металла относительно массы исходного шлака.

Таблица 11 – Общий выход металла при переработке латунного шлака.

Тип перерабатываемого шлака	Выход металла при разделительной плавке, % от исходного шлака	Выход металла при восстановительной плавке		Общий выход металла, % от исходного шлака
		% от обедненного шлака	% от исходного шлака	
Латунный	38,7	27,1	14,7	53,4

При извлечении из исходного шлака в результате разделительной плавки металлической части в количестве 38,7 % доля обедненного шлака с учетом угара составляет 54,3 % от массы исходного шлака. При эффективном проведении восстановительной плавки из обедненного шлака извлекается ещё 27,1 % металла. По отношению к массе исходного шлака это составит $(54,3 \times 27,1) / 100 = 14,7 \%$.

Следовательно, в результате переработки латунного шлака методами разделительной и восстановительной плавки общий выход металла составляет: $38,7 + 14,7 = 53,4 \%$. При этом степень извлечения металла без учета потерь цинка составляет ~80 %.

2.6 Опытнo-промышленное опробование метода пирометаллургической переработки меднолитейных шлаков и внедрение в производство технологии разделительно-восстановительной плавки

Опытнo-промышленное опробование технологии переработки меднолитейных шлаков проводили на ОАО «КУЗОЦМ», а оловянных шлаков – на ООО НПП «Элмет». Плавки проводили по схеме, представленной на рис. 1, с введением в рабочее пространство печи для быстрого объемного нагрева медного шлака индуктивного разогревателя в виде графитового стержня.

В производственных условиях ОАО «КУЗОЦМ» опробовали технологию разделительной плавки латунного шлака. Плавки проводили в индукционной печи вместимостью 300 кг. Полученные результаты приведены в табл. 12.

Согласно полученным результатам, выход металла составляет 25-36 % (в среднем чуть более 30 %) при суммарном содержании в нем меди и цинка $\Sigma(\text{Cu} + \text{Zn})$ в количестве 93-99 % (при среднем значении 98,67 %).

Таблица 12 – Результаты разделительной плавки латунного шлака.

Вариант плавки	Общая Продолжительность плавки, мин	Выход металла, % от массы шлака	Содержание основных элементов в полученном металле, %		
			Cu	Zn	$\Sigma(\text{Cu} + \text{Zn})$
1	180	25,25	86,5	11,1	97,6
2	180	33,50	89,4	7,9	97,3
3	180	34,75	83,7	11,3	95,0
4	180	28,25	77,7	15,6	93,3
5	180	36,25	85,9	10,0	95,9
6	170	35,25	85,0	14,3	99,3
7	170	25,00	84,4	14,3	98,7
8	170	25,25	84,6	14,6	99,2
Среднее значение		30,44	85,64	13,03	98,67

Опробование технологии разделительной плавки и технологии восстановительной плавки показало, что для производственных условий более рациональным представляется технология совмещенной разделительно-восстановительной плавки (рисунок 6).

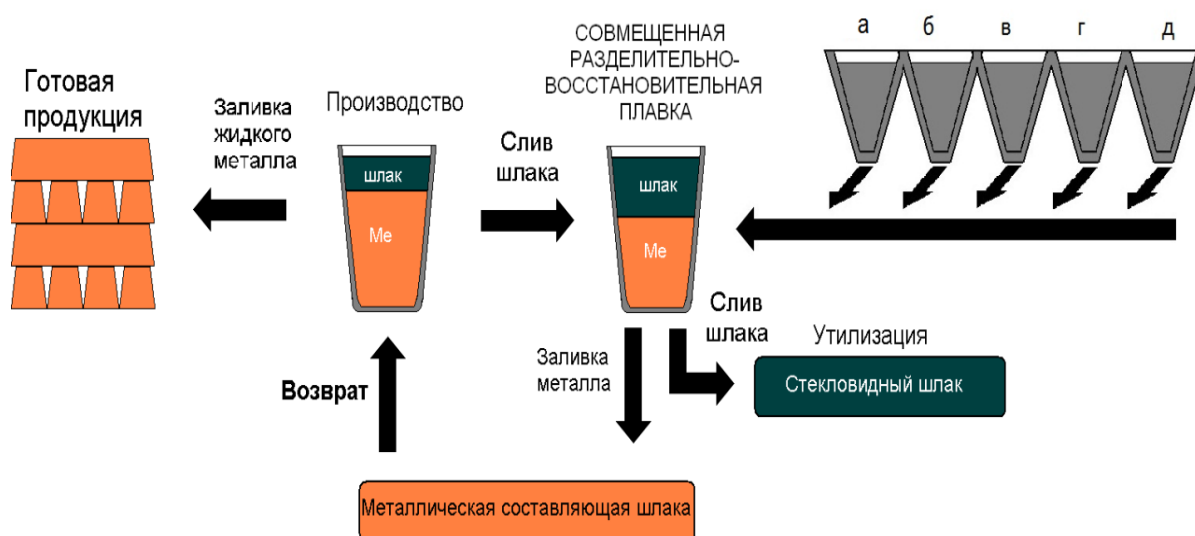


Рисунок 6 – Схема переработки меднолитейных шлаков в две стадии
а – флюс; б – восстановитель; в – активатор; г – затравка;
д – стеклообразователь

Экспериментальные плавки на ООО НПП «Элмет» осуществляли в поворотных индукционных печах емкостью 150, 300 и 500 кг меди. В них перерабатывали шлаки от плавки литейных оловянных бронз БрО5Ц5С5, БрО4Ц7С5, БрО4Ц4С17, БрО6Ц6С3, БрО10Ц2, БрО10С10, БрО5С25 и БрО10Ф1.

В таблице 13 приведены условия и результаты совмещенных разделительно-восстановительных плавов шлака бронзы BrO5Ц5C5 в производственных условиях.

Таблица 13 – Параметры проведения и результаты разделительно-восстановительных плавов.

Вместимость тигля, кг	Масса шлака, кг	Продолжительность, мин	Выход металла, % от массы шлака	Состав полученного металла, %			
				Cu	Sn	Zn	Pb
300	200	90	53,5	Осн.	3,7	3,0	8,7
300	200	120	60,0	Осн.	4,2	3,3	9,2
500	330	120	57,0	Осн.	4,8	3,6	9,4
500	330	150	73,3	Осн.	4,2	4,0	9,0

Помимо бронзового шлака в шихту вводили восстановитель (бой графита), активатор (мел), флюс (соду), стеклообразователь (бой стекла) и затравку (обрезки литников).

Из табл. 13 следует, что при совмещенной разделительно-восстановительной плавке при переработке бронзы достигает 60-73 %.

Совмещение процесса разделения металлической составляющей от неметаллической с процессом восстановления компонентов медных сплавов из неметаллической части позволяет упростить технологию переработки меднолитейных шлаков и сократить её продолжительность при той же эффективности извлечения металла.

Технология переработки бронзовых шлаков методом разделительно-восстановительной индукционной плавки внедрена в литейном цехе ООО НПП «Элмет», где успешно перерабатываются шлаки литейных оловянных бронз BrO5Ц5C5 , BrO4Ц7C5 , BrO4Ц4C17 , BrO6Ц6C3 , BrO10Ц2 , BrO10C10 , BrO5C25 и BrO10Ф1 , при этом экономический эффект от внедрения составил 7778,20 руб/т литья.

3. Выводы

1. Разработан способ переработки меднолитейных шлаков с низкой электропроводностью в индукционной печи, который включает плавку с применением графитового или графитсодержащего тигля и введение в печь вместе с шихтой индукционного разогревателя в виде графитового стержня или графитовых кусков.

2. Разработана технология двухстадийной переработки меднолитейных шлаков, включающая на первой стадии разделительную плавку исходных шлаков совместно с флюсом, позволяющая отделить металлическую составляющую шлака от неметаллической части, а на второй стадии - восстановительную плавку неметаллической части в присутствии

восстановителя, активатора процесса восстановления, затравки с целью максимального извлечения компонентов медных сплавов.

3. Показано, что эффективность экстракции меди, олова, свинца и цинка зависит от технологических факторов, при этом она возрастает при переработке шлака совместно с восстановителем, активатором и затравкой, а также по мере увеличения длительности и повышения температуры обработки.

4. Экспериментально установлено, что при разделительных плавках из шлака оловянных бронз и латуней извлекается соответственно до 45 и 39 % металла от массы перерабатываемого шлака, а при восстановительной плавке из обедненного шлака, полученного после разделительной плавки, извлекается 25-49 % металла при переработке оловянно-бронзовых шлаков и 27,1 % при переработке латунных шлаков, при этом суммарное извлечение металла составляет 57,3-58,0 и 70,9 – 72,2 % при переработке шлака бронз БрО5Ц5С5 и БрО5С25 соответственно, и 50,5 % при переработке шлака от плавки латуни Л63.

5. Установлено, что процесс восстановительной экстракции меди, олова и свинца протекает во времени по f – образному закону, при этом начальная (первая) и завершающая (третья) стадии характеризуются малыми скоростями, а вторая активная стадия реализуется с наибольшей скоростью, которая при температурах 1100, 1200 и 1300 °С составляет: у меди - 3,84, 10,38 и 8,13 %/мин; у олова - 0,53, 1,09 и 0,84 %/мин; у свинца - 1,68, 1,86 и 1,7 %/мин соответственно.

5. По экспериментальным данным получены аналитические зависимости выхода Y меди, олова и свинца от длительности восстановительной плавки t для различных температур (1100, 1200 и 1300 °С) в виде эмпирических уравнений $Y = A \cdot \arctg (B \cdot t + C) + D$.

6. По максимальной скорости выхода металла при температурах 1100, 1200 и 1300 °С определены энергии активации процессов восстановления из меднолитейных шлаков меди ($E_{Cu} = 138,4$ кДж/моль), олова ($E_{Sn} = 95,9$ кДж/моль) и свинца ($E_{Pb} = 20,2$ кДж/моль), значения которых свидетельствует об их протекании в диффузионном режиме.

7. Опытнo-промышленное опробование технологий разделительной и восстановительной плавки подтвердило их высокую эффективность при переработке меднолитейных шлаков, но вместе с тем выявило ресурсы их совершенствования, что позволило разработать более технологичную и экономичную технологию совмещенной разделительно-восстановительная плавки, в которой процессы разделения металлической составляющей от неметаллической части и восстановления компонентов медных сплавов из химически связанного состояния совмещены во времени и пространстве.

8. Технология переработки бронзовых шлаков методом совмещенной разделительно-восстановительная индукционной плавки внедрена на литейном предприятии ООО НПП «Элмет» с экономическим эффектом 7778,20 руб/т литья.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

1. Тен Э.Б., Шаньгин Е.А. Переработка бронзоплавильного шлака с получением металлического сплава и стекловидного отхода // Цветные металлы. № 7. 2012. С. 20-24.
2. Тен Э.Б., Шаньгин Е.А., Стадниченко Д.В., Краснов В.Н. Переработка бронзоплавильных шлаков в индукционных печах // Литейщик России. № 10. 2013. С. 42-45.
3. Stadnichenko Dmitriy V., Ten Edis B., Krasnov Vladimir N, Shangin Eugeniya A., Volkov Vladimir A., Shangin Andrey A. Pyrometallurgical Processing Of Copper-Smelting Slags/ Advanced Materials Research. Vol. 746 in 2013. С. 511 – 514.
4. Тен Э.Б., Шаньгин Е.А. Исследование эффективности утилизации медного шлака методами разделительной и восстановительной плавки / Прогрессивные литейные технологии. Труды VI-й международ. научно-практич. конф. М.: НИТУ «МИСиС». 2011. С. 108 – 110.
5. Тен Э.Б., Шаньгин Е.А. Исследование эффективности утилизации медного шлака методом разделительно-восстановительной плавки / Прогрессивные литейные технологии. Труды VI-й международ. научно-практич. конф. М.: НИТУ «МИСиС». 2011. С. 110 – 111.
6. Тен Э.Б., Шаньгин Е.А., Стадниченко Д.В., Краснов В.Н. Применение индукционных тигельных печей для переработки меднолитейных шлаков. Труды одиннадцатого съезда литейщиков России. Екатеринбург 2013. С. 199 – 202.