

С.Г. АГБАЛЯН, В.А. МАРТИРОСЯН, М.Э. САСУНЦЯН, А.С. АГБАЛЯН

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНОГО ПОРОШКА ИЗ ПРОКАТНОЙ МЕДНОЙ ОКАЛИНЫ

Տառափոխ հեռադաշտայինների հիման վրա մշակվել է մարտիտային արտադրության պարտեզ կիրառելիություններից պղնձափոշու ստացման փորձարարարական տեխնոլոգիա: Ուսումնասիրվել են զրկման կիրառելիությունների քայլին և թթվային ալկալիանանման զործերթացվելից և քնտրվել լավագույն սեփաներ: Ստացված փոշին իր քիմիական և ֆիզիկամեխանիկական հատկություններով համապատասխանում է պղնձափոշու ГОСТ 4960-75 զանաաններին և քնտրվում է կառուս հատկություններով:

Разработана опытно-промышленная технология получения медного порошка из отходов кабельного производства. Исследованы процессы комбинированного восстановления гранулированной шихты в опытно-промышленных условиях. Изучены процессы водного и солянокислого выщелачивания прокатной окалины, выбраны оптимальные режимы. По химическим и физико-технологическим свойствам полученные порошки отличаются стабильностью и отвечают требованиям ГОСТ 4960-75 на медные порошки. Чистота медного порошка находится в пределах 99,8...99,9%.

Табл. 4. Библиогр.: 6 назв.

Pilot-manufacturing technology for obtaining copper powder from cable production waste has been developed. Processes for combined restoration of granulated mixture in pilot-manufacturing conditions have been investigated. Water and hydrochloric mill scale leaching processes are studied and optimum conditions are chosen. By their chemical and physico-technological properties the powders obtained differ in property stability and meet the requirements of State Standard 4960-75 for copper powders. Copper powder purity is within the limits of 99.8-99.9%.

Tables 4. Ref. 6.

При производстве кабельных изделий горячей прокаткой образуется 2,5...3,0% окалины в результате переработки медных вайербаров. До 1990 г. в республике утилизация прокатной окалины осуществлялась на Алавердском горно-металлургическом комбинате при конверторном переделе. Общие потери при переработке ее на черновую медь составляли 10...15%.

Порошковая металлургия по сравнению с пирометаллургией является более эффективным способом переработки медной прокатной окалины (табл. 1). Кроме того, медный порошок как продукт более ценен, чем литая медь.

Таблица 1

Химический состав прокатной окалины (после сушки и обжига при 550...600°C), %

$Cu_2O+CuO^*$	Cu	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	MnO	$Na_2O$
40,10	55,07	1,19	2,21	0,31	1,15	0,10	0,04	0,01

\* Соотношение  $Cu_2O:CuO=1:4$ ; суммарно 31,07%, с учетом металлической - 86,14%.

Целью исследования является разработка технологии получения медного порошка из прокатной медной окалины методами восстановления и содового рафинирования.

Так как загрязнение указанного отхода происходит механическим путем в результате проведения основных технологических процессов, а также при сборе, хранении и транспортировке, примеси преимущественно находятся в свободном состоянии. Это позволяет перерабатывать исходные сырьевые материалы химико-металлургическим содовым методом, разработанным ЦНИИЧМет [1] и ГИУА [2, 3]. Эффективность содового процесса апробирована на железорудных концентратах и заключается не только в удалении примесей, но и в ускорении реакций восстановления [4, 5].

Предварительный поиск позволил предложить рациональную технологическую схему, сущность которой заключается в том, что медную окалину после обжига ( $550\text{--}600^\circ\text{C}$ , продолжительность -  $1,5\text{--}2,4$ ) смешивают с коксом и размалывают в шаровой мельнице до  $100\text{ мкм}$ . Сегрегация шихты исключается благодаря незначительному различию насыпных плотностей компонентов (окалина -  $3,4\text{ г/см}^3$ , сода -  $2,5\text{ г/см}^3$ , кокс -  $2\text{ г/см}^3$ ). Шихту смешивают с водным раствором соды, гранулируют, после сушки подвергают - восстановлению, спекшуюся губку - мокрому измельчению, а затем водной и кислотной обработке. Полученный продукт (медный порошок) размалывают, обезвоживают, сушат и довосстанавливают.

Приготовление шихты совмещали с процессом размола. Соотношение веса шихты и шаров мельницы принимали равным  $1:6$  [6].

Как известно [2], грануляция шихты способствует эффективному протеканию процесса восстановления. При этом не наблюдается "пылевых вихрей", торможения диффузионных процессов, прочного припекания губки к противням, образования трудноизмельчаемой губки и других нежелательных явлений, присущих восстановлению порошкообразной шихты. Кроме того, введение соды в шихту в виде водного раствора обеспечивает равномерное распределение тонкодисперсных частиц соды по поверхности неметаллических включений шихты, а также кокса и окиси меди, вследствие чего ее активность при комбинированном восстановлении резко возрастает.

Окомкование шихты производилось на лабораторном грануляторе. Экспериментально установлено, что получение качественных гранул и полное растворение соды достигается при добавке воды с содержанием  $12\text{--}14\%$  и продолжительности окатывания  $10\text{--}15\text{ мин}$ . В процессе грануляции получали окатыши диаметром  $10\text{--}15\text{ мм}$ , которые после сушки приобретали достаточную прочность (в основном за счет связующих - соды и извести). Использование мелких окатышей ( $3\text{--}5\text{ мм}$ ), как известно [5], для восстановительных процессов в слое неэффективно. Что же касается окатышей больших размеров ( $\geq 20\text{ мм}$ ), то прочность их резко падает (до  $15\text{--}20\text{ Н/гранул}$ ). Оптимальной температурой сушки можно считать  $300^\circ\text{C}$  (табл. 2). При температурах  $400^\circ\text{C}$  и выше наблюдается растрескивание корочки на поверхностях гранул, что объясняется увеличением сил сцепления между частицами.

Таблица 2  
 Результаты испытаний прочности окатышей (после сушки  
 в течение 30 минут)

Темпера- тура сушки, °С	Нагрузка, Н/гранул, при среднем диаметре гранул:		
	13...15 мм	8...10 мм	3...5 мм
100	24	20	19
200	33	26	20
300	54	45	34
400	55	46	35
500	55	46	35

Опыты по восстановлению шихты производились в печи Г-30. В качестве восстановителя использовали конвертированный природный газ следующего состава (%):  $H_2=74...76$ ;  $CO=22...24$ ;  $CH_4<0,4$ ;  $N_2<1,0$ ;  $H_2O=1,0...1,5$ . Исследования проводили при температуре  $750...850^\circ C$ , которая является оптимальной для комбинированного восстановления. Для всех составов с увеличением содержания соды и продолжительности степень восстановления возрастает (табл. 3). При этом количественные соотношения хорошо согласуются с результатами дериватографических и термогравиметрических исследований, что подтверждает достоверность комплекса исследований в целом. Для составов 3-5 практически полное восстановление достигается при двухчасовой выдержке.

Таблица 3  
 Степень восстановления шихты в зависимости от содержания соды,  
 температуры и продолжительности (содержание кокса - 9%)

Номер состава шихты	Температура восстановления, °С	Степень восстановления, %, при продолжительности восстановления, ч		
		1,0	1,5	2,0
1 (без соды)	750	70,3	75,8	81,0
2 (3% соды)		76,6	82,1	86,7
3 (6% соды)		81,4	87,0	91,0
4 (9% соды)		85,3	91,1	96,5
5 (12% соды)		87,1	92,5	97,3
1 (без соды)	800	76,9	85,2	90,1
2 (3% соды)		82,0	91,0	94,0
3 (6% соды)		87,1	94,7	100,0
4 (9% соды)		91,2	98,0	100,0
5 (12% соды)		93,8	99,2	100,0
1 (без соды)	850	86,8	91,3	97,4
2 (3% соды)		90,3	95,8	100,0
3 (6% соды)		95,8	98,7	100,0
4 (9% соды)		97,2	100,0	100,0
5 (12% соды)		98,6	100,0	100,0

По восстановительным способностям оптимальным следует считать состав 3 при  $T=800...850^{\circ}\text{C}$  и  $t=2$  ч.

С целью определения рафинирующего действия соды были проведены предварительные опыты на составах 2-4 при температуре восстановления  $800...850^{\circ}\text{C}$  и продолжительности 2, 2,5 и 3 ч, обеспечивающих полное восстановление (табл. 4).

Таблица 4  
Степень рафинирования губки в зависимости от содержания соды (выщелачивание водное,  $T/Ж=1/5$ , продолжительность 2 ч, температура воды  $20^{\circ}\text{C}$ )

Продолжительность восстановления, ч	Остаток примесей в губке, %		Удаление примесей, %	
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Состав 2 (9% кокса +3% соды)				
2	0,65	0,73	45,38	67,00
2,5	0,53	0,62	55,46	72,00
3	0,50	0,58	58,00	73,76
Состав 3 (9% кокса +6% соды)				
2	0,25	0,30	79,00	86,43
2,5	0,15	0,20	87,40	90,95
3	0,10	0,13	91,60	94,12
Состав 4 (9% кокса +9% соды)				
2	0,20	0,25	83,20	88,69
2,5	0,13	0,17	89,10	92,30
3	0,08	0,10	93,28	95,48

Из табл. 4 видно, что максимальное удаление примесей достигается для составов 3 и 4. Более предпочтительным является состав 3 с продолжительностью восстановления 3 ч.

В процессе восстановления образуются легкорастворимые в воде алюминаты и силикаты натрия. Для перевода этих примесей, а также непрореагировавших (избытка) соды и кокса в раствор восстановления губка подвергалась мокрому измельчению и водному выщелачиванию. Результаты мокрого измельчения губки показывают, что при соотношении "твердое тело - жидкое тело"  $T/Ж=1/5$  и продолжительности выщелачивания  $t=3$  ч достигается максимальное удаление примесей, а содержание меди в продукте равно 98,32%.

Расчетное количество кислоты, требуемое для полной очистки продукта, составляет около 2% при ее 100%-ой концентрации. Принимаем расход кислоты в количестве 3%, что составляет 8 г  $\text{HCl}$  при 37%-ой концентрации. При выбранных режимах выщелачивания обеспечивается практически полное удаление примесей. Оптимальным является  $T/Ж=1/7$ .

После кислотного выщелачивания медный порошок осаждают, а раствор декантируют и нейтрализуют. Далее медный порошок промывают сначала горячей водой ( $40...50^{\circ}\text{C}$ ), затем холодной и обезвоживают с помощью вакуум-фильтров. Влажный порошок

(6...8%) подвергают окончательной сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100...150°C. Процесс сушки может быть осуществлен в защитной среде или совмещен с восстановлением.

В процессе мокрого измельчения губки, водного и кислотного выщелачивания, а также фильтрации, обезвоживания и сушки медный порошок подвергается наклепу и частичному (5,1...6,2%) окислению. Малая степень окисления объясняется пассивацией поверхности частиц в щелочных средах и высокой химической чистотой порошка. Для удаления окисных пленок и снятия наклепа производится довосстановление полученного медного порошка. Эксперименты показали, что для этого достаточны температурный интервал 400...450°C и выдержка в течение 1,0...1,5 ч; восстановитель - водород.

Химические и физико-технологические свойства полученных медных порошков соответствуют требованиям ГОСТ 4960-75 (марки порошка ПМС-В). Осколочная форма частиц улучшает текучесть порошка (3,8 г/с) и повышает насыпную плотность (3,4...3,6 г/см<sup>3</sup>). При этом удельная поверхность уменьшается до 0,06 м<sup>2</sup>/г. Высокая пикнометрическая плотность (8,76...8,80 г/см<sup>3</sup>) свидетельствует о малом отклонении от теоретической плотности (8,96 г/см<sup>3</sup>), т.е. подтверждает чистоту порошка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борок Б.А., Тепленко В.Г., Соловьева З.В. Получение чистого железного порошка химико-металлургическим способом // Порошковая металлургия. - Киев, 1968. - № 9. - С.
2. Манукян Н.В., Андреасян А.А. Получение железного порошка методом восстановления на основе содового рафинирования // Металлокерамические материалы и изделия: Тр. 5-го респ. научн.-техн. сем. - Ереван, 1969. - С. 73 - 80.
3. Андреасян А.А. Разработка и исследование технологии получения железного порошка из руд Разданского месторождения методом восстановления: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Минск, 1969. - 18 с.
4. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Бальченко В.Г., Яковенка А.И. Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Металлургия, 1970. - с.
5. Порошковая металлургия /Под ред. Н.В. Манукяна. - Ереван: Тр. ЕрПИ, 1971. - Т. 35. - 215 с.
6. Вязников Н.Ф., Ермаков С.С. Применение изделий порошковой металлургии в промышленности. - М., - Л.: Машгиз, 1960. - 128 с.

ГИУД

04.05.1997