



РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ КОНВЕРТОРНЫХ ШЛАКОВ

Хожиев Шохрух Тошпулатович - старший преподаватель кафедры Metallургии, Ташкентский государственный технический университет

Аннотация. В статье рассматриваются проблемы снижения потерь меди с отвальными шлаками. Предлагается комплексное решение проблемы с применением физико-химических методов воздействия на расплав. Показано, что успех объединительного процесса зависит от сульфидирования окисленных соединений меди, восстановления магнетита в шлаке до вюстита и создания условий для коалесценции мелких капель штейна. Создание этих условий дает возможность снизить остаточную концентрацию меди до примененного уровня. При этом может быть получен бедный штейн, который переработан заливкой их в плавильные печи. Обедненный шлак является отвальным продуктом и может быть реализован в строительную индустрию. Фактически это дает возможность отказаться от создания шлаковых отвалов.

Ключевые слова: медь, шлак, штейн, отходы отработанных автомобильных шин, обеднение шлака, восстановление магнетита, сульфидирование окисленных соединений меди, ковш, плавильная печь.

Abstract. The article discusses the problems of reducing copper losses with waste slag. A comprehensive solution to the problem with the use of physico-chemical methods of influence on the melt is proposed. It is shown that the success of the depletion process depends on the sulfidation of oxidized copper compounds, the reduction of magnetite in the slag to wustite, and the creation of conditions for the coalescence of small drops of matte. The creation of these conditions makes it possible to reduce the residual concentration of copper to the applied level. In this case, poor matte can be obtained, which is processed by pouring them into melting furnaces. Depleted slag is a waste product and can be implemented in the construction industry. In fact, this makes it possible to abandon the creation of slag dumps.

Keywords: copper, slag, matte, waste of used car tires, depletion of slag, reduction of magnetite, sulfidation of oxidized copper compounds, ladle, smelting furnace.

Аннотация. Мақоллада шлак чиқиндиларни билан миснинг yo'qotilishini kamaytirish muammolari muhokama qilinadi. Eritishga fizik-kimyoviy ta'sir qilish usullarini qo'llash bilan muammoni kompleks hal qilish taklif etiladi. Ta'kidlanishicha, cho'ktirish jarayonining muvaffaqiyati oksidlangan mis birikmalarining sulfidlanishiga, shlakdagi magnetitning vuyustitga qadar tiklanishiga va mayda shteyn tomchilarining birlashishi uchun sharoit yaratishga bog'liq. Ushbu sharoitlarning yaratilishi mising qoldiq konsentratsiyasini ruxsat etiladigan darajaga tushirishga imkon beradi. Bunda misli shteyn va missizlangan shlak olish mumkin. Misli shteyndan qimmatbaho komponentlarni ajratib olish maqsadida ularni eritish pechlariga quyish orqali qayta ishlanadi. Missizlangan

shlak esa chiqindi mahsuloti bo'lib, qurilish sanoatida qo'llanilishi mumkin. Bu esa shlaklarni to'planib chiqindi uyumlarini hosil qilishidan asraydi.

Kalit so'zlar: mis, shlak, shteyn, ishlatilgan avtomobil shinalarining chiqindilari, shlaklarni missizlantirish, magnetitning tiklanishi, oksidlangan mis birikmalarining sulfidlanishi, metallurgik cho'mich, eritish pechi.

Введение. Производство и потребление цветных металлов приводит к образованию отходов производства - металлургических шлаков. Количество шлаков неуклонно возрастает. Это происходит в результате увеличения выпуска цветных металлов, и вследствие снижения их содержания в рудном сырье. Так, например, содержания меди в медных рудах уменьшилось за последние 20-30 лет почти на 30%, а в концентратах на 15-20%. В России, в шлаковых отвалах накоплено более 800 млн. т шлаков черной и цветной металлургии. Ежегодно образуется более 95 млн. т шлаков в т. ч. около 79 млн. т шлаков доменного, сталеплавильного, литейного и ферросплавного производств [1].

Расположенные в городской черте шлаковые отвалы нарушают ландшафт территорий, для размещения отвалов отчуждаются земельные угодья, вследствие протекания процессов естественного выщелачивания и выветривания ухудшается экологическая обстановка. Средний уровень использования промышленных отходов по стране равен всего лишь 53%. Доля использования отходов производства в качестве вторичного сырья не превышает 11%. Такое не рациональное отношения приводит к значительным экономическим потерям и экологическим неблагоприятным последствиям [2 – 5].

Переработка шлаков сложный технологический процесс, инвестиций в специальное оборудование и квалифицированный персонал. Однако переработка шлаков это экономически выгодная и экологически целесообразная процедура имеющая ряд положительных аспектов. Извлечение металла из шлака, а не из руды снижает его себестоимость и сохраняет природные запасы металла. Шлаки практически полностью утилизируются после их обеднения, например, используются в строительных производствах. В результате объект, который многие предприятия складывают как отход,



является ценным природным ресурсом. Кроме того, переработка шлаков позволит вернуть территории, которые были отчуждены для хранения шлаков [6 – 7].

В этой связи, проблема переработки шлаков цветной металлургии представляет несомненную ценность и актуальность.

Анализ пути решения проблемы.

Существует ряд способов извлечения цветных и черных металлов из медеплавильных шлаков, в основном это обеднение шлаков и их переработка. Глубокое обеднение шлаков по меди и другим металлам, возможно при применении способов пирометаллургических методов переработки, особенно богатых (по меди или других цветных металлов) шлаков автогенных процессов или конверторных шлаков. Способы обеднения этих богатых медеплавильных шлаков основаны на восстановлении магнетита при практически неизменном составе шлаков по остальным компонентам. В зависимости от пирометаллургического способа обеднения применяют различные восстановители, например, как техническая сера, алюминиевые отсеивы, пиритный концентрат, клинкер цинкового завода, нефтяной кокс, отходы автошины, отходы пластмассы, отходы полиэтилена и другие углеродсодержащие техногенные образования [8].

Пирометаллургические способы обеднения шлаков широко применяются в медном производстве. При шахтной и отражательной плавке конвертерные шлаки направлялись в головной плавильный агрегат в твердом или жидком виде. Шлаки отражательной и шахтной плавки считались отвальными. Самым простым способом обеднения мало- медистых шлаков является их естественное отстаивание. Но отстойники характеризуются небольшими размерами и времени для укрупнения и осаждения в них мелкодисперсной взвеси меди обычно недостаточно. Все способы переработки шлаков медеплавильного производства отличаются значительной технологической сложностью и значительными капитальными и эксплуатационными затратами. Флотационные способы - позволяют перерабатывать только твердые шлаки, а пирометаллургические – твердые и жидкие шлаки [9].

Флотационные методы переработки конверторных шлаков обеспечивают достаточно высокое извлечение из них меди и благородных металлов. Алмалыкский горно-металлургический комбинат (АГМК) использует флотационную технологию переработки шлаков. Но общим недостатком всех этих методов является то, что они перерабатывает уже затвердевшие шлаки и не используют тепло расплавленного состояния. При флотационном обогащении извлечение

меди из шлаков не превышает 69 – 70 %. При этом удельная производительность меньше при переработке смеси из медной руды и шлаков снижается на 22 – 25 % в сравнение с переработкой только руды. При этом также существенно увеличивается расход мелющих шаров и футеровки. Кроме того, содержание меди в шлаковых отвалах несколько превышает допустимый уровень (0,40 – 0,45 %), что приводит к безвозвратным потерям меди и благородных металлов [10].

Пирометаллургические способы переработки шлаков медеплавильного производства основаны на глубоком восстановлении окислов железа, получении отдельной железной фазы (чугун, полусталь). В зависимости от степени восстановления оксидов железа может быть получен металлизированный железный штейн или отдельная железистая фаза, в которой концентрирует медь. После извлечения из шлаков возможных металлов, остаются обедненные шлаки, которые возможно использовать в других производствах. Обедненные шлаки медеплавильного производства можно использовать для производства: цемента, щебня, бетона, шлаковой пемзы, шлаковой ваты, литых шлаковых изделий [11].

Объекты и методика исследований.

Нами проведено исследование по использованию тепла расплавленного состояния и без существенного изменения технологического регламента медеплавильного производства [12].

Целью исследования является максимально возможное восстановление магнетита конвертерного шлака с использованием отходов отработанных автомобильных шин.

Для достижения целью на кафедры «Металлургия» Ташкентского государственного технического университета разработана технология по эффективности переработки медных шлаков с использованием отходов отработанных автомобильных шин [13 – 14].

Прежде чем приступить к разработке технологии нами были разработана концепция обеднения, основные компоненты которые составляют:

1) технология должна быть направлена на повышение комплексности использования сырья, снижение потерь ценных компонентов с отвальными продуктами;

2) технология должна быть ориентирована на использование в качестве присадок только местные материалы, являющейся технологическими отходами местных промышленных предприятий;

3) технология должно обеспечить отсутствию загрязнения окружающей среды продуктами плавки за пределом допустимых норм;

4) технология должна иметь перспективы дальнейшего перехода к малоотходный;

5) реализация технология должна осуществляться на действующим оборудовании при минимальных затратах на реконструкцию и изменению технологического регламента;

6) желательно, чтобы необходимая условия обезмеживание восстановление магнетита шлака, сульфидирование окисленных соединений меди, барботирование ванны осуществлялось бы, однако добавлением компонента;

7) добавляемые для обезмеживание шлака материалы практически не увеличивал бы количество шлака.

На наш взгляд, материалам соответствующий в основном перечисленным выше требованиям является отходы отработанных автомобильных шин.

Объектами исследования настоящей работы являются исходные конверторные шлаки, а также применяемые восстановители – отходы отработанных автомобильных шин [15].

Отходы автошины состоит из резиновой части (рис.1.) и кордовых ткани. Резиновой части автошины состоит из синтетического каучука – полидивинил ((C₄H₆)_n) или из натурального каучука – полиизопрен ((C₅H₈)_n). Его содержание составляет от 60 до 80 % по общей массы резины. Кроме того, резиновый материал содержит сера (от 4 до 26 %), сажа – технический

углерод (около 30 %) и прочие (1 – 5 %) как SiO₂, Al₂O₃ и т.д. Химический состав резиновой части отходов нескольких образцов представлен в табл.1.

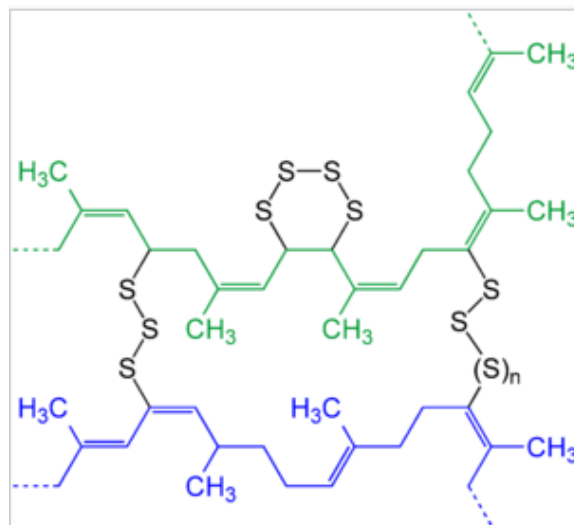


Рис.1. Структура резиновой части отходов отработанных автомобильных шин: химическая формула этого образца примерна - (C₄H₆S_{0,25})_n

Кордовая ткань может быть изготовлена из металлических нитей (металлокорд), полимерных и текстильных нитей.

Таблица 1. Химический состав резиновой части отходов различных отработанных автомобильных шин

| № пп | Содержание, % | | | | |
|------|---------------|------|-------|------|--------|
| | C | H | S | O | Прочие |
| 1 | 83,75 | 7,58 | 4,62 | 2,31 | 1,74 |
| 2 | 78,61 | 7,11 | 8,35 | 1,57 | 4,35 |
| 3 | 74,33 | 6,72 | 12,43 | 2,82 | 3,7 |

а) Металлокорды может изготавливаться из стали или латунь, которые также может быть восстановителем.

б) Полимерные и текстильные нити состоит из органических соединений, и они тоже состоит из углерода, водорода и кислорода.

Методика исследований проводили по опыту А.А. Юсупходжаеву, которую представлена на работе [5].

Эксперимент, результаты которого представлены в данной статье, проводился в промышленных условиях процесса плавки в отражательной печи с предварительном обеднением жидкого конвертерного шлака в ковш на медеплавильном заводе в АГМК (Узбекистан), где были получены образцы обедненного шлака и штейна.

Для количественного определения элементов с концентрацией выше 0,1% использовали оптический эмиссионный спектрограф OES JARRELL-Ach 70.000 (США), а для элементов с

концентрацией ниже 0,1% - масс-спектрограф JOEL JMS 0.1MB (Япония) с использованием ионно-оптическая система Matauh.Herzog.

Анализируемый статистический набор содержал 160 значений на компонент, что позволило получить достоверное заключение на основе результатов, полученных в эксперименте.

Для проведения исследований были отобраны представительные пробы текущих конвертерных шлаков состава: Fe₃O₄ - 23,2 %; Si - 2,95 %. Шлаковый ковш добавляли 3 % (от массы шлака) дробленные автомобильные шины крупности - 50 мм непосредственно перед сливанием шлака из конвертора.

Процесс восстановления, сульфидирование и барботирование проводили в течение 5 минут, шлак, после чего заливали в отражательную печь. Пробы на анализ брали при сливе шлака в ковш в начале слива, в середине и в конце. Точно такие же пробы брали при сливе шлака в отражательную печь. При заливке этого шлака в



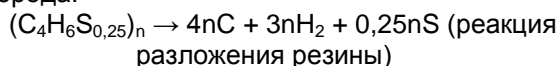
отражательную печь определяли содержание Fe и Cu. Для определения оптимального варианта расхода восстановителя проводили эксперименты 5 раз, т.е. в ковш перед сливом шлака загружали 3, 5, 7, 9 и 10 % восстановителя от веса шлака.

Полученные результаты и их обсуждение.

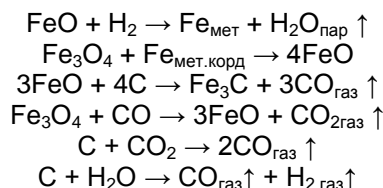
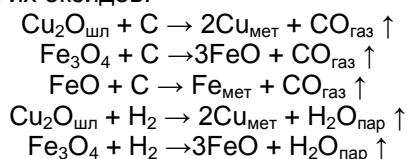
Для исследования влияния расхода восстановителя (т.е. отходы отработанных автомобильных шин) на результаты обезмеживания конвертерного шлака, первая серия экспериментов была проведена в ковш с добавками различного количества восстановителя к исходному расплаву.

Измельченные автомобильные шины, предварительно загружали в шлаковой ковш в количестве 3 – 10 % от массы шлака непосредственно перед сливанием жидкого шлака из конвертера. При сливе шлака происходит нагрев и разложение порошка автомобильных шин, который сопровождается образованием восстановителя – углерода и водорода. Кроме того, имеющейся в составе шины сера способствует сульфидированию окисленных соединений меди и переходу их в донную фазу. Выделяющиеся при этих реакциях газы способствует коалесценции мелких капель штейна.

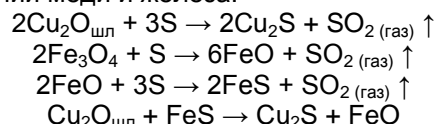
После сливание шлака из конвертера в ковш при 1100 – 1200 °С протекают окислительно-восстановительные химические реакции. При 1000 – 1100 °С углеводороды, имеющиеся в составе отходов отработанных автомобильных шин, разлагаются с образованием углерода и водорода:



Эти оба реагенты восстанавливают меди и железо из их оксидов:



Протекающие химические реакции являются экзотермическими, поэтому при выполнении работы температура шлака не снижается (1100 – 1200 °С). Сера, имеющаяся в составе отходов автомобильных шин, сульфидирует окисленных соединений меди и железа:



После восстановления магнетита плотность и вязкость шлака снижается и это дает возможность образования шлако-штейновой фазы в системе.

Пробные эксперименты показали, что расход восстановителя в количестве 5 – 10 % снижает содержание меди в шлаке от 2,95 – 3,5 до 0,5 – 0,1 %. При этом содержание магнетита в шлаке снижается от 23,2 до 3,0 – 5,0 %.

При добавке от 5 % до 10 % восстановителя в результате плавки образовались три жидкие фазы: обедненный шлак, штейн и металлический сплав.

Предполагалось, что увеличение количества восстановителя должно повысить степень извлечения из шлака не только меди, но и железа. При этом состав шлака должен изменяться в сторону повышения содержания диоксида кремния.

Результаты лабораторного анализа химического состава штейна и шлака приведено на рис.2 и табл.2 – 3.

Результаты экспериментов показали, что при обеднении в этих условиях достигается достаточно высокое извлечение меди в штейн. Однако штейн получается бедным (около 14,0 – 17 % Cu). Остаточное содержание меди в обедненном шлаке достаточно низкое.

Таблица 2. Химический состав обедненного шлака (пробы на анализ брали при начале слива обедненного шлака в отражательную печь)

| № | Время выдержки(минут) | Содержание в шлаке, % | | | | | |
|---|-----------------------|-----------------------|------|------------------|------|------|------|
| | | Cu | Fe | SiO ₂ | CaO | S | Zn |
| 1 | 3 | 0,69 | 43,7 | 22,0 | 1,48 | 2,56 | 0,37 |
| 2 | 4 | 0,47 | 39,4 | 24,7 | 1,29 | 2,7 | 0,09 |
| 3 | 5 | 0,37 | 42,6 | 23,8 | 1,3 | 2,1 | 0,10 |
| 4 | 5 | 0,33 | 35,4 | 25,6 | 1,8 | 1,2 | 0,04 |
| 5 | 5 | 0,33 | 32,4 | 30,61 | 1,88 | 1,57 | 0,03 |

Так, в условиях опытов 3 – 4 содержание меди в шлаке составляет всего 0,33 - 0,37 %, что достаточно близко к концентрации в отвалных продуктах. Условия таких экспериментов можно было бы взять за основу при дальнейших исследованиях.

На рис.3 представлена зависимость извлечения меди в штейн, выход этого штейна и металлической фазы от расхода отходов отработанных автомобильных шин (восстановитель-сульфидизатор). Из графика видно, что увеличение расхода отходов отработанных автомобильных шин приводит к снижению

выхода богатого штейна. Это может быть объяснено тем, что большие добавки отходов отработанных автомобильных шин приводят к образованию самостоятельной сильно металлизированной фазы, содержащей 70 – 75 % Fe, 7 – 15 % Cu и 5 – 8 % S.

Из этого же рисунка видно, что увеличение расхода отходов отработанных автомобильных шин приводит к некоторому росту извлечения меди в штейн. С этой точки зрения добавки дополнительного количества отходов отработанных автомобильных шин положительно сказываются на результатах обезмеживания.

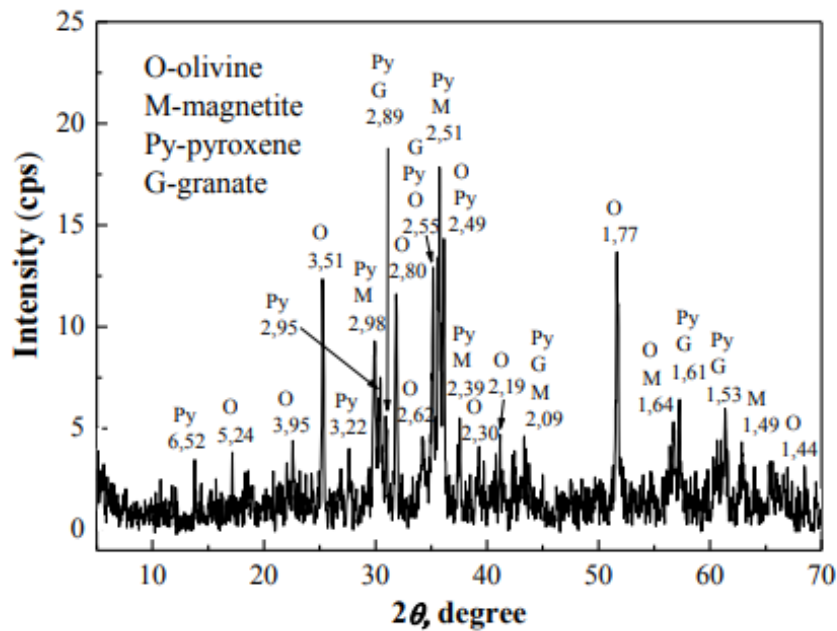


Рис.2. Рентгенограмма фазовой структуры образца обедненного шлака

Таблица 3. Химический состав полученного медного штейна (пробы на анализ брали при конце слива обедненного шлака в отражательную печь)

| № | Время выдержки(минут) | Выход штейна, % | Содержание в штейне, % | | | Извлечение в штейн, % |
|---|-----------------------|-----------------|------------------------|------|------|-----------------------|
| | | | Cu | Fe | S | |
| 1 | 3 | 10,3 | 14,9 | 70,6 | 6,07 | 69,8 |
| 2 | 4 | 10,31 | 12,7 | 44,8 | 5,6 | 72,9 |
| 3 | 5 | 10,4 | 15,3 | 64,3 | 5,1 | 89,3 |
| 4 | 5 | 10,45 | 17,2 | 54,9 | 13,8 | 91,5 |
| 5 | 5 | 11,02 | 15,1 | 42,5 | 28,0 | 92,57 |

Однако при этом фактически образуются три фазы, которые требуют самостоятельную технологию переработки. Вряд ли такая технология имеет перспективы и отсюда

необходимо сделать вывод о том, что большие расходы отходов отработанных автомобильных шин (C(>10) не всегда целесообразны.

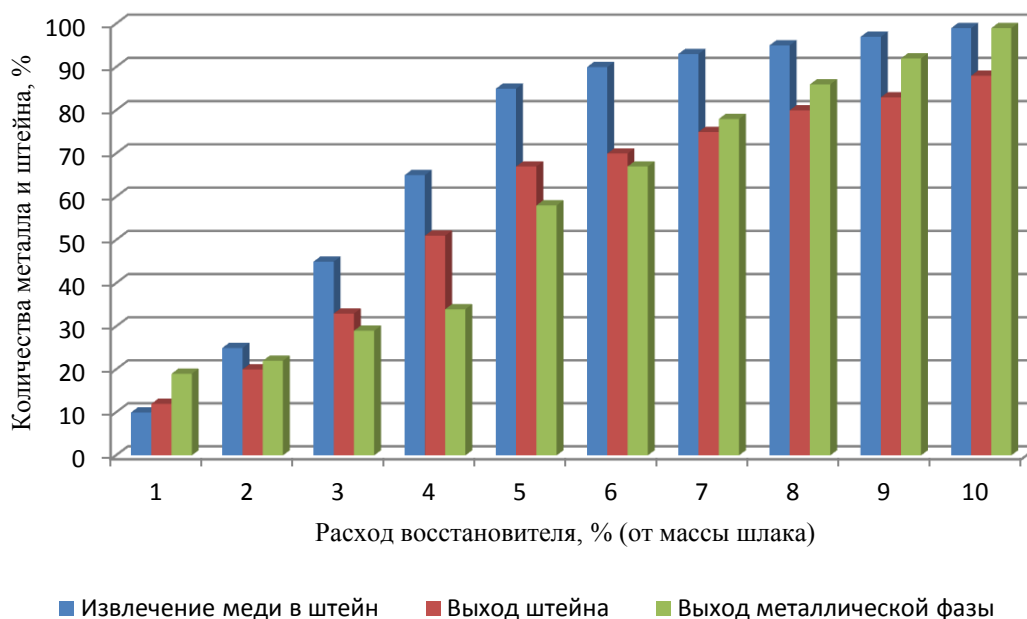


Рис.3. Зависимость извлечения меди в штейн, выход штейна и металлической фазы от расхода отходов отработанных автомобильных шин

Сопоставление результатов исследований, представленных на рис.3 и табл.4 указывает, что оптимальный расход отходов отработанных автомобильных шин составляет около 5 % с учетом выхода металлической фазы, штейна, содержания в нем меди и её извлечения из конвертерного шлака.

Заключение.

На первом этапе - рассмотрены пути решения проблемы, накопления шлаков медеплавильного производства является их переработка.

На втором этапе – проанализированы экологические преимущества переработки шлаков.

На третьем этапе – предложена эффективная технология переработки медных шлаков с более дешевым восстановителем – отходами отработанных автомобильных шин.

Как было сказано ранее, переработка шлаков экономически выгодна, в первую очередь переработка и обеднения шлаков позволяют извлечь из шлаков различные металлы, на медеплавильных предприятиях это в первую очередь медь, а также другие цветные и драгоценные металлы. Извлечение металлов из шлаков позволяет снизить затраты на их получение из руды. А силикатная часть шлаков может быть эффективна при применении в строительной индустрии. При этом экономия складывается из прибыли, образующейся непосредственно на медеплавильном предприятии за счет выпуска дополнительной продукции и в строительной индустрии – за счет замены естественных нерудных материалов более дешевыми материалами из шлака. При рациональном подходе к проблеме накопления

шлаков, можно получить экономическую выгоду и экологическую пользу при их переработке.

Литература:

- [1] Санакулов К.С., Хасанов А.С., Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан. 2007. -256 с.
- [2] Chen M., Zhao B. Viscosity Measurements of $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{CaO}$ System in Equilibrium with Metallic Fe // Metallurgical and Materials Transactions: B. 2015. Vol. 46, Iss. 2. P. 577–584.
- [3] Davenport W. G. L., King M., Schlesinger M., Biswas A. K. Extractive Metallurgy of Copper. — 4th edition. — Oxford : Pergamon, 2012. P. 155–171.
- [4] Dosmukhamedov N., Egizekov M., Zholdasbay E., Kaplan V. Metal Recovery from Converter Slags Using a Sulfiding Agent // JOM. 2018. Vol. 70, No. 10. P. 2400–2406.
- [5] Юсупходжаев А.А. Разработка рациональной технологии извлечения меди из шлаков медного производства. Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. Ташкент, 2002. – 266 с.
- [6] Rusen A., Derin B., Geveci A., Topkaya Y. A. Investigation of Copper Losses to Synthetic Slag at Different Oxygen Partial Pressures in the Presence of Colemanite // JOM. 2016. Vol. 68, Iss. 9. P. 2316 –2322.
- [7] Bellemans, Inge & De Wilde, Evelien & Moelans, Nele & Verbeken, Kim. (2017). Metal losses in pyrometallurgical operations - A review. Advances in Colloid and Interface Science. 255. 10.1016/j.cis.2017.08.001.
- [8] De Wilde, Evelien & Bellemans, Inge & Campforts, Mieke & Guo, Muxing & Vanmeensel, Kim & Blanpain, Bart & Moelans, Nele & Verbeken, Kim. (2016). Study of the Effect of Spinel



Composition on Metallic Copper Losses in Slags. Journal of Sustainable Metallurgy. 10.1007/s40831-016-0106-0.

[9] De Wilde, Evelien & Bellemans, Inge & Campforts, Mieke & Guo, Muxing & Blanpain, Bart & Moelans, Nele & Verbeken, Kim. (2016). Investigation of High-Temperature Slag/Copper/Spinel Interactions. Metallurgical and Materials Transactions B. 10.1007/s11663-016-0805-8.

[10] Hellstén, Niko & Klemettinen, Lassi & Sukhomlinov, Dmitry & O'Brien, Hugh & Taskinen, Pekka & Jokilaakso, Ari & Salminen, Justin. (2019). Slag Cleaning Equilibria in Iron Silicate Slag–Copper Systems. Journal of Sustainable Metallurgy. 10.1007/s40831-019-00237-7.

[11] Sukhomlinov, Dmitry & Avarmaa, Katri & Virtanen, Olli & Taskinen, Pekka & Jokilaakso, Ari. (2019). Slag-Copper Equilibria of Selected Trace Elements in Black-Copper Smelting. Part II. Trace Element Distributions. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 1-7. 10.1080/08827508.2019.1634561.

[12] A.A. Yusupkhodzayev, Sh.T. Khojiyev. Methods of decreasing of Copper loss with Slag in Smelting Processes// International Academy Journal Web of Scholar. Kiev, March 2017, № 2(11), Vol. 1, P. 5 – 8.

[13] Yusupkhodzayev A.A., Khojiyev Sh.T., Valiev X.R., Saidova M.S., Omonkhonov O.X. Application of Physical and Chemical Methods for Processing Slags of Copper Production // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 1, January 2019. P. 7957 – 7963.

[14] Khojiyev Sh.T. Pyrometallurgical Processing of Copper Slags into the Metallurgical Ladle // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 2, February 2019. pp. 8094 – 8099.

[15] S.T. Matkarimov, A.A. Yusupkhodzayev, Sh.T. Khojiyev, B.T. Berdiyarov, Z.T. Matkarimov. Technology for the Complex Recycling Slags of Copper Production // Journal of Critical Reviews, Volume 7, Issue 5, April 2020. P. 214 – 220. DOI: <http://dx.doi.org/10.31838/jcr.07.05.38>