Тема лекции 6: Процессы переработки техногенного медьсодержащего сырья

Конспект лекции:

Классификация техногенного медьсодержащего сырья. Лом и отходы меди и ее сплавов разделены на 3 класса: А (лом и кусковые отходы), Б (стружка) и Г (прочие отходы).

Класс А подразделен по химическому составу на 13 групп: 1) медь без полуды и пайки, содержание Cu не менее 99,5 %, в группу входит медь марок М0, М1, М2, М3; 2) медь с полудой и пайкой, марки М0, М1, М2, М3, М4; 3) латуни двойные без полуды и пайки, содержание Cu не менее 60 %; 4) латуни оловянные, оловянно-свинцовые, латуни двойные паяные и луженые, содержание не более 3 % Pb и 2,5 % Sn; 5) латуни свинцовые, содержание Pb не более 3 %; 6) латуни кремнистые, содержание Si не более 4,5 %; 7) латуни марганцовистые, содержание Mn не более 4 %; 8) латуни алюминиевые, содержание Al не более 7 %; 9) бронзы оловянные; 10) бронзы безоловянные, содержание не более: Zn – 1,5 %, Sn – 0,25 %; 11) бронзы бериллиевые; 12) бронзы свинцовые; 13) низкокачественные лом и отходы, не отвечающие требованиям вышеперечисленных групп.

Группы 1, 3, 4, 9 подразделены по засоренности на четыре сорта. Засоренность 1-го сорта не должна превышать 3 %, 2-го – 5 % (в группе 9 – 3 %), 3-го – 10 % (в группе 3 – 8 %, в группе 9 – 5 %), 4-го – 15 %. Группы 2, 5-8, 10-12 подразделены на три сорта. Засоренность 1-го сорта 12 группы не должна превышать 20 %, 2-го – 40 %, 3-й сорт должен содержать не менее 12 % меди.

В классе Б стружка меди и сплавов подразделена на те же группы, что и в классе А. В 1-12 группы входит стружка четырех сортов (4-й сорт – пакетированная вьюнообразная стружка). Группа 13 – низкокачественная стружка двух сортов.

В сорта класса Г входят: 1-й – шлаки с содержанием меди не 12 %, 2-й – шлаки, козлы, печные выломки, сора, пропиловка, медная и медно-графитовая пыль с содержание Cu не менее 3 %, 3-й – лом и отходы биметалла с содержанием Cu не менее 3 %.

Содержание меди во вторичном сырье колеблется в широких пределах (8-88 %). Большинство видов сырья является полиметаллическим и содержит, кроме меди, другие цветные металлы: Zn, Pb, Sn, Ni, Sb, Bi, Si. В ломе телевизоров – значительное количество Al, Ni, Co, и небольшое – W, Mo, Se, Ge и благородных металлов.

Вещественный состав вторичного и техногенного медьсодержащего сырья также весьма разнообразен. Например, стружка содержит медь или сплавы, механические примеси железа, оксидов кремния, алюминия, железа, попадающих в стружку при механической обработке металла, сплавов, сборе и хранении. Лом меди и медных сплавов состоит из мелких отработанных деталей, шестерен, вкладышей подшипников, гильз; к этой группе относят обрезь и высечку. В сырье содержится до 10 % землистого засора и до 15 % стальных приделок.

Крупный лом представлен отработанными автомобильными и тракторными радиаторами, корабельными винтами, теплообменниками, различными трубами. Крупный лом засорен черными металлами (до 50 %), лом теплообменного оборудования – также накипью (карбонатами металлов). Велико содержание Fe в отходах биметалла и ломе электродвигателей.

Отходы кабельной продукции: неразделанные отрезки кабеля в полимерной, резиновой, хлопчатобумажной изоляции, стальной, свинцовой или алюминиевой броне, а также бракованные провода, проволока «путанка».

Шлаки и съемы производства медных сплавов и литья, крупность которых колеблется от 5 до 700 мм, содержат 15-40 % Cu, 3-45 % Zn, 0,1-3,5 Sn. К этому виду сырья относят печные выломки и козлы (8-12 % Cu), а также сору (20-50 % Cu, 10-25 % Zn, до 0,5 % Sn) – землистую массу с корольками металлов и сплавов, наждачную пыль, мелкие шлаки, отработанную формовочную массу, сметки с полов и т.п. В шлаках и сорах 65-75 % меди, 40-50 % цинка и до 90 % олова от общего их содержания присутствуют в виде сплавов, остальной количество указанных металлов – оксидов, сульфатов, силикатов и ферритов. В таком сырье – значительное количество оксидов Si, Al, Fe, Ca, Mg, входящих в состав

шлаков или попадающих в отходы в виде механического засора.

Разнообразие видов вторичного и техногенного медьсодержащего сырья определяет различные способы его подготовки к переработке – огневую и механическую резку, дробление, грохочение, пакетирование и т.п.

Медная стружка, опилки брикетируются на прессах различной конструкции. Высокая прочность брикетов стружки медных сплавов позволяет перерабатывать их в печах любого типа, включая шахтные.

Другие виды мелких медных отходов – изгарь, шламы, шлаки – не имеют необходимой пластичности, которая могла бы обеспечить сцепление их составляющих при прессовании, поэтому без добавки связующих компонентов прочные брикеты из них получить невозможно. В качестве связующего при брикетировании обычно используют гашеную известь.

Брикетирование вторичного медного сырья применяют на некоторых зарубежных заводах, в частности, медеплавильном заводе «Элкингтон» (Великобритания); производительность брикетировочного отделения – 50 т/сут.

Значительное количество вторичного и техногенного медьсодержащего сырья в отечественной и зарубежной практике перерабатывают на черновую, а затем рафинированную медь. Технологическая схема переработки такого сырья аналогична схеме переработки первичного (рудного) кускового сырья: шахтная плавка – конвертирование – огневое рафинирование.

Пирометаллургические методы окускования. Для подготовки мелкого медьсодержащего сырья к шахтной плавке применяют операции агломерации и горячего окатывания.

Агломерацию применяют для окускования и офлюсования вторичного сырья, удаления из него некоторых вредных веществ, в частности, серы. Агломерация происходит за счет горения вводимого в шихту коксика, зажигаемого факелом горна, который отапливается мазутом или природным газом. Просос воздуха через слой шихты на паллетах поддерживает горение коксика, а образующаяся из легкоплавких соединений жидкая фаза окусковывает шихту.

При агломерации вторичного и техногенного медьсодержащего сырья в состав шихты входят следующие материалы, %: сора (формовочные земли, мелкие шлаки и т.п.) – 55-65, грубая пыль – 6-10, мелкая стружка – 5-10, оборотный шлак – 7-10, оборотный агломерат – 12-18, коксовая мелочь – 2-4.

Готовый агломерат имеет следующий состав, %: 20-35 Cu; 12- 20 Zn; 1,0-2,5 Pb; 0,2-1,5 Sn; 10-20 SiO_2; 1-8 CaO; 4-10 Al_2O_3; 6-25 FeO.

Горячее окатывание (грануляцию) используют для окускования соров, формовочных земель и шлаков литейного производства, оборотных пылей и других мелких материалов. Технологическая схема этого процесса включает классификацию по крупности на грохоте с отверстием -5 мм. Фракция +5 мм направляется в шахтную печь, фракция -5 мм смешивается с оборотной пылью (ее крупность 0,05-2,0 мм), возвратом окатышей и идет на грануляцию. В шихту окатывания вводят до 10-12 % коксика и до 15 % известняка и затем подают во вращающуюся печь, где нужный температурный режим (750-900 ºС) поддерживается за счет сжигания топлива.

При горячем окатывании выход годного продукта составляет 70 % от массы шихты. Получаемые окатыши состава, %: 10-15 Cu, 15-25 Zn, 1-2 Pb, 0,5 Sn, 5-8 Fe, по 0,5-0,6 Sb и As, 15-20 SiO_2; 3-5 CaO; 3-5 C направляют на восстановительную плавку в шахтных печах.

Плавка медьсодержащего сырья. Наиболее распространенным металлургическим агрегатом для плавки вторичного и техногенного медьсодержащего сырья является шахтная печь. Схема переработки низкокачественного сырья, непригодного для производства медных сплавов представлена на рисунке 5.1.

В состав шихты шахтной плавки входят а) загрязненные отходы меди и сплавов на ее основе в виде высечки, стружки, обрезков листа, проволоки; промышленный и бытовой

лом с деталями из меди и медных сплавов; биметаллические отходы со значительным содержанием железа, в которых цветные металлы присутствуют в металлической форме; б) шлаки, печные выломки, полученные при производстве сплавов на медной основе; оборотные шлаки; корки из ковшей; предварительно окускованные сора; формовочные земли, пыли и другие мелкие, сыпучие материалы, в которых цветные металлы находятся в металлическом виде, оксидной и ошлакованной формах.

Флюсами при плавке служат биметалл, кварц и известняк, топливом и восстановителем – кокс. Целью шахтной плавки является максимальное извлечение меди и олова в черную медь (бронзу) и по возможности более полная отгонка цинка.

Плавка вторичного сырья в шахтной печи является по характеру восстановительной. Ее ведут при расходе кокса 10-15 % от массы шихты.

По высоте шахтную печь условно можно разделить на пять зон, для которых характерны свои физико-химические процессы, обусловливающие поведение и распределение металлов по продуктам плавки.

Первая зона – подготовительная (400-600 °С), здесь происходит подогрев шихты, испарение влаги, появление первых жидких фаз за счет расплавления металлического свинца, припоев, подготовка шихты к последующим физико-химическим изменениям.

Во второй зоне (600-1000 °С) происходит разложение карбонатов, плавление латуни, частичная отгонка цинка из медно-цинковых сплавов, начинается восстановление оксидов цветных металлов и железа.

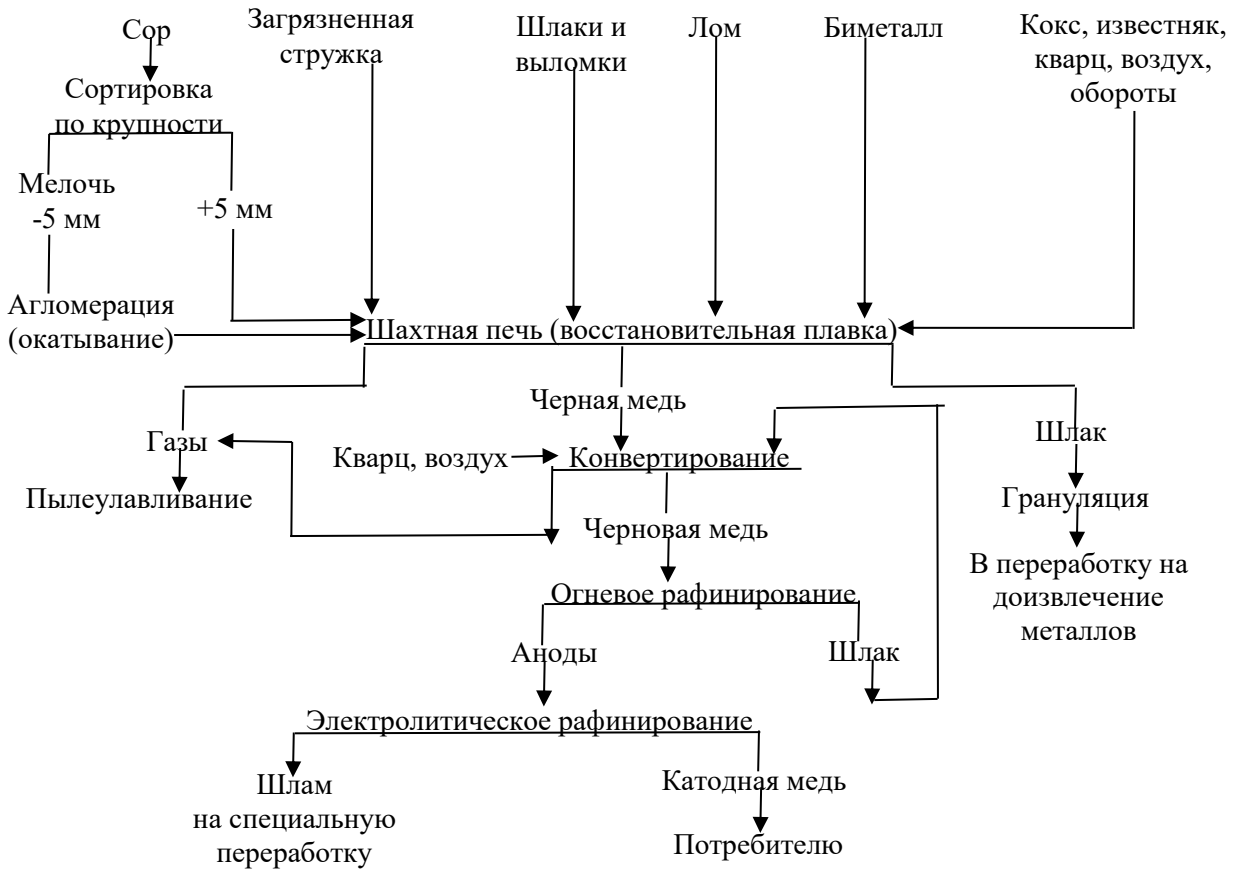


Рисунок 5.1 – Схема переработки вторичных и техногенных медьсодержащих материалов

В третьей зоне (1000-1300 °С) заканчиваются процессы восстановления соединений цветных металлов, происходит плавление шихты с образованием черной меди и шлака, продолжается переход в газовую фазу цинка и других летучих компонентов, в частности, оксидов свинца (II) и олова (II).

В четвертой зоне – зоне фокуса печи (1300-1400 °С) происходит интенсивная отгонка летучих компонентов.

В пятой зоне (внутренний горн) собираются жидкие продукты плавки, происходит отстаивание и разделение составляющих расплава, если черная медь из печи выпускается периодически. При наличии у печи наружного отстойника смешанные продукты плавки непрерывно выходят из печи и окончательно разделяются по плотности в наружном отстойнике.

Для шахтной плавки вторичных медных материалов характерно ведение процесса с получением высокоцинковистых шлаков. Содержание оксида цинка в шлаках изменяется от 8 до 18 %, чаще всего оно составляет 9-12 %.

Шахтную плавку вторичного медьсодержащего сырья на черную медь обычно проводят в печах небольших размеров с площадью сечения в области фурм 3-10 $м^2$ и высотой от осей фурм до колошника 4,5-6,0 м.

При шахтной плавке выход продуктов характеризуется следующими данными, % от массы шихты: черная медь 30-33, шлак 53-57, грубая пыль 3-4, тонкая пыль 5-10. Состав продуктов плавки приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав продуктов плавки вторичного и техногенного сырья, %

Продукты плавки	Cu	Zn	Sn	Pb	Ni	SiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3
Черная медь	82-87	5-8	1,2-2,2	1-2	0,5-1,5	-	-	1,5-3	-
Шлак	0,7-0,8	6-9	0,1-0,2	0,2-0,5	0,03-0,2	23-29	8-14	35-40	9-13
Оборотный шлак	1,0-4,0	5-8	0,2-0,5	0,2-0,6	0,05-0,2	20-26	8-14	33-38	5-10
Грубая пыль	10-15	25-30	0,2-0,3	3-4	-	15-20	2-3	10-12	3-5
Тонкая пыль	0,5-3,0	60-63	0,3-0,7	4-5	-	-	-	-	Cl=1-2

Конвертирование черной меди. Черная медь, полученная при шахтной плавке вторичного сырья, содержит значительное количество примесей (Zn, Fe, Pb, Sn, Ni, Sb и др.), что делает ее непригодной для использования в различных отраслях промышленности. Целью конвертирования черной меди является максимально возможное удаление примесей металлов и получение черновой меди, отвечающей требованиям стандарта и пригодной для последующего ее рафинирования.

Конвертирование состоит в продувке жидкого металла сжатым воздухом. При поступлении воздуха в ванну конвертера происходит окисление металлов, образование шлака, выделяется значительное количество тепла, и вследствие интенсивного перемешивания расплава создаются благоприятные условия для тепло- и массообмена.

В общем виде процесс конвертирования черной меди может быть представлен следующими основными реакциями: $2Me+O_2=2MeO$; $MeO+SiO_2= MeO+SiO_2$.

В конвертер заливают черную медь, загружают классифицированные и подготовленные лом и отходы меди и ее сплавов: разделанные теплообменники, корабельные винты, электродвигатели, медные провода, стружку, корки ковшей, медный скрап и другое богатое по меди сырье, а также материалы, содержащие благородные металлы. Флюсом служит кварц с 65-92 % SiO_2.

Продувку жидкой ванны осуществляют воздухом с избыточным давлением 88-120 кПа. Для ликвидации дефицита тепла и более полного удаления некоторых примесей (Zn, Cd, As, Sb и др.) в конвертер добавляют кокс.

При конвертировании черной меди получают три основных продукта: черновую медь; конвертерный шлак, в который переходят железо, часть никеля, свинца, олова, цинка, сурьмы, меди; пыль, состоящую из оксидных соединений цинка, свинца, олова и других металлов.

Переработку черной меди, вторичного и техногенного медьсодержащего сырья ведут в горизонтальных конвертерах емкостью 40-60 т.

Получение вторичной черновой меди возможно при совместной переработке в конвертерах черной меди и медных штейнов. В этом случае предприятие имеет отражательную печь, в которой при переработке сульфидных медных концентратов получают штейн (в нем сумма Cu_2S и FeS составляет 90 %).

Пироселекция – процесс совместной переработки вторичного и техногенного медно-цинкового сырья, оборотной цинксодержащей пыли, черной меди и штейна в конвертере с целью отгонки цинка и других летучих компонентов и получения черновой меди.

В предварительно разогретый конвертер загружают кокс, оборотную цинксодержащую пыль, медно-цинковое сырье и кварцевый флюс. Затем в конвертер заливают штейн и черную медь и осуществляют продувку. При продувке ванны температура в конвертере поднимается до 1280-1350 ºС, что способствует отгонке летучих металлов.

В результате пироселекции получают оборотный шлак (2,5-4 % Cu, до 7 % Zn), направляемый в шахтные печи, обогащенную массу (70-80 % Cu, 10-12 % S), переливаемую в другой конвертер для переработки на черновую медь, и тонкую пыль, содержащую 60-70 % Zn.

Огневое рафинирование вторичной черновой меди, как правило, проводят совместно с более чистой черновой медью, выплавляемой из рудного сырья, что снижает содержание примесей в шихте. Процесс рафинирования осуществляют в стационарных отражательных, наклоняющихся и вращающихся печах, в последних перерабатывают преимущественно жидкую черновую медь. Медь огневого рафинирования при совместной плавке вторичной и первичной черновой меди имеет состав, %: 99,4-99,6 Cu, 0,08-0,1 Ni, 0,01-0,02 Pb, 0,03-0,05 As, 0,04-0,08 Sb, 0,003-0,005 Fe. В шлаках огневого рафинирования черновой меди содержится 50-70 % Cu, 5-10 % SiO_2 и 5-12 % оксидов железа. Шлаки совместно с ломом и отходами направляют на переработку в шахтные печи.

Гидрометаллургия меди. Некоторые виды лома и отходов меди и ее сплавов могут быть переработаны на медь гидрометаллургическими способами. Принципиально в качестве растворителей при выщелачивании вторичного и техногенного медьсодержащего сырья могут применяться минеральные кислоты: серная, соляная, азотная. Однако их использование требует применения дорогой кислотостойкой аппаратуры, а главное, приводит к растворению содержащегося во вторичном и техногенном сырье железа, необходимость удаления которого из растворов вызывает усложнение технологической схемы и удорожание производства. Поэтому практическое значение в гидрометаллургической переработке вторичного и техногенного медьсодержащего сырья имеет использование для его выщелачивания растворов аммиака, не взаимодействующих с железом. Под воздействием растворов аммиака в присутствии аммонийных солей, в частности, сульфата или карбоната, цветные металлы образуют аммиачные комплексы – непрочные соединения, разлагающиеся при нагревании с выделением аммиака, который можно использовать повторно для выщелачивания вторичного и техногенного сырья. Из аммиачных растворов медь и другие цветные металлы выделяют с помощью электролиза, цементации, экстракции.

Растворение в аммиачных растворах целесообразно применять для переработки вторичных металлов с высоким содержанием железа, прежде всего – отходов биметалла, содержащих около 90 % Fe, лома электродвигателей (20 % Cu, 76 % Fe).

Аммиачное выщелачивание обычно проводят при 55-60 ºС в аппаратах перколяционного типа. Они удобны для растворения не только гранулированной, но и пакетированной меди. Исходная концентрация аммиака в растворе составляет 100-150 г/дм^3, углекислого газа 80-100 г/дм^3. Извлечение меди в раствор составляет 99 %. Вместе с ней в раствор переходят цинк и никель. Fe, Sn, Pb остаются в нерастворенном остатке. В этом одно из основных преимуществ аммиачного растворения.

Одним из перспективных направлений в развитии гидрометаллургии меди следует считать производство медного купороса, потребность в котором растет с каждым годом. Для его производства можно использовать самые различные разновидности вторичного и техногенного сырья. Наиболее благоприятной следует считать цементную медь, полученную при ее цементации из рудничных вод, а также из различных технологических растворов (никелевых, кобальтовых, цинковых) при их очистке от меди.

Растворение меди осуществляют в пульсационных колоннах или автоклавах, изготовленных из легированной стали, титана или углеродистой стали. После предварительного нанесения гомогенного покрытия изнутри аппараты футерованы титаном. Перемешивающие устройства, трубопроводы, вентили, штуцеры изготавливают

из титана или стали, гуммированной резиной.

Наиболее перспективными аппаратами для растворения меди при производстве медного купороса следует считать пульсационные колонны. Их преимущество состоит не только в высокой производительности, но и в отсутствии перемешивающих устройств, сальников, что исключает образование воздушных аэрозолей и т.д.

После растворения подготовленный для получения медного купороса раствор должен содержать 100-120 г/дм^3 меди и 6-10 г/дм^3 свободной серной кислоты (во избежание гидролиза). После упаривания глухим паром до плотности 1,4 г/см^3 раствор поступает на фильтрацию для удаления механических примесей, затем на кристаллизацию.

На предприятиях, главным образом, электротехнической и радиоэлектронной промышленности и в некоторых других отраслях народного хозяйства получается значительное количество бедных по содержанию меди растворов. Они образуются при снятии с поверхности товарной меди оксидной пленки путем ее обработки (травления), после омеднения отдельных деталей, после анодирования и т.д. Содержание меди в таких растворах низкое – от 0,5 до 15 г/дм^3. Их особенностью является повышенное содержание серной кислоты (до 200 г/дм^3).

Выделение меди из бедных растворов производится одним из четырех способов:

- осаждением в виде труднорастворимых солей (карбонатов, гидроксидов, сульфидов). В качестве осадителя обычно применяют раствор соды или известковое молоко, осаждение проводят в механических агитаторах.
- цементацией. Для цементации меди обычно используют железный скрап. В зависимости от объема раствора цементацию проводят при комнатной температуре в цементационных желобах, цементаторах барабанного типа, вертикальных колоннах, пульсационных колоннах, механических агитаторах, вибрационных цементаторах и т.д. Цементная медь содержит 75-95 % Cu, остальное – непрореагировавшее железо.
- сорбцией;
- экстракцией.

Сорбционные процессы, по сравнению с экстракционными, проще в аппаратурном оформлении и дешевле в эксплуатационном отношении. Хорошие результаты по сорбции иона меди из сульфатных растворов могут быть получены при использовании для этих целей ионита АНКФ-10Б или его аналогов (АНКФ-80, АНКФ-20).

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные разновидности медьсодержащего лома и отходов.

2. Сущность горячего окатывания вторичного и техногенного сырья меди.

3. Какие компоненты входят в состав шихты шахтной плавки медьсодержащего сырья?

4. Раскройте сущность метода пироселекции.

5. Аммиачное выщелачивание вторичного и техногенного медьсодержащего сырья.