



The high efficiency of the melt blasting by steam and gas mixtures at refining induction melting of copper scraps is shown.

А. Н. ЗАДИРАНОВ, А. М. ТКАЛИЧ, А. А. ВРАГОВ, В. Г. ЛЕОНТЬЕВ,
ГОУМГИУ, ИМЕТ РАН

УДК 621.74

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ МЕДНЫХ ЛОМОВ ПАРОВОЗДУШНЫМИ СМЕСЯМИ

Одним из основных видов шихты, используемой при выплавке сплавов на основе меди, является медный лом. Применение ломов при производстве медных сплавов обусловлено стремлением снижения себестоимости готовой продукции за счет низкой стоимости ломов. Однако медный лом содержит примеси железа, серы, цинка, свинца, олова, сурьмы и др., концентрации которых изменяются в широких пределах в зависимости от сортности сырья. Последнее предопределяет необходимость применения технологической операции окислительного рафинирования медного расплава обдувом паровоздушной смесью. Поэтому выявление механизма удаления примесей из расплава имеет принципиальное значение для наиболее рациональной организации рафинирующей плавки.

В связи с этим представляется важным изучение процесса рафинирования расплавов медных ломов паровоздушными смесями (обдув).

Для достижения цели исследования в работе были поставлены следующие задачи:

- получение экспериментальных данных о поведении примесей цинка, свинца и олова в процессе окислительного рафинирования (обдува) расплавов медных ломов;
- проведение оценки интенсивности и форм перехода в газовую фазу названных выше примесей.

Эксперименты проводили на индукционной печи ИЛК-0,8 с массой садки меди 1200 кг и площадью поверхности ванны 0,785 м². Плавку шихты вели под древесным углем. После проплава шихты с поверхности ванны печи удаляли шлак и производили рафинирование расплава обдувом паровоздушной смесью в течение 6 ч. Для исключения неравновесного переокисления меди и образования на поверхности медного расплава пленки оксидной фазы в качестве дутья использовали

паровоздушную смесь с отношением пар:воздух 3:1. Расход дутья составлял 60–70 м³/ч. За изменением состава медного расплава следили путем периодического отбора проб с последующим их анализом. Перед разливкой металла в слитки производили его раскисление лигатурой Cu–P и Cu–Si.

Объектами исследования служили примеси цинка, олова и свинца, упругость пара которых в металлической или оксидной форме при температурах рафинирования относительно велики, а константы равновесия реакции окисления [Me] + [O] = [MeO] существенно отличаются.

На основании имеющихся физико-химических данных [1–4] с классических позиций теории газов провели оценку интенсивности и форм перехода в газовую фазу цинка, свинца и олова в процессе окислительной рафинирующей плавки меди.

Скорость перехода примесей металлов в газовую фазу оценивали в соответствии с аналитической зависимостью вида

$$dC_i/dt = -(S/m_{Cu})[k_i - k_{Cu}]C_i \quad (1)$$

где C_i – концентрация примеси в черновой меди, %; S – свободная поверхность расплава, см²;

$k_i = P_i^0 \gamma_i \sqrt{(M_i/T)}/17,4$ – константа скорости испарения в уравнении Лангмюра; m_{Cu} – масса черновой меди, г; $k_{Cu} = P_{CuO} \sqrt{(M_{Cu}/T)}/17,4$ – константа скорости испарения меди в уравнении Лангмюра; P_i^0 – давление пара над расплавом чистой примеси в наиболее легко испаряющейся форме (металл или оксид металла примеси), Па; γ_i – коэффициент, характеризующий долю примеси в форме, которая в наибольшей мере отвечает за испарение, отн. ед.

Оценка процесса испарения цинка

Обработкой экспериментальных данных установлено, что скорость изменения концентрации

цинка в объеме медного расплава за счет его испарения описывается выражением:

$$dC_{Zn}/dt = -(S/m_{Cu})[k_{Zn} - k_{Cu}]C_{Zn}, \quad (2)$$

где $k_{Zn} = k_{Zn}^e / (C_{[O]} / C_{[O]}^e)$ – коэффициент, отражающий изменение скорости испарения цинка в зависимости от насыщения медного расплава кислородом; k_{Zn}^e – предельное значение коэффициента k_{Zn} , отвечающее условиям равновесия металлического расплава с его оксидом.

Интегрирование (2) дает уравнение, отражающее изменение относительной концентрации цинка в медном расплаве в процессе окислительного рафинирования и его прямой возгонки:

$$\ln(C_{Zn}/C_{Zn}^0) = -S/m_{Cu} \{ (k_{Zn}^e - k_{Cu})t + (k_{Zn}^e/k_O) \ln[1 - \alpha \exp(-k_O t)] / (1 - \alpha) \}, \quad (3)$$

где $\alpha = (1 - C_{[O]}^0 / C_{[O]}^e)$; C_{Zn} и C_{Zn}^0 – текущая и исходная концентрации цинка в расплаве меди; $C_{[O]}^0$ и $C_{[O]}^e$ – начальная и предельно достигаемая при данной температуре концентрации кислорода в медном расплаве; S/m_{Cu} – удельная поверхность расплава; k_O – константа скорости насыщения медного расплава кислородом.

На рис. 1, а приведено сравнение расчетных значений, полученных при использовании уравнения (3), и экспериментальных макрокинетических зависимостей поведения цинка в процессе окислительного рафинирования расплава меди.

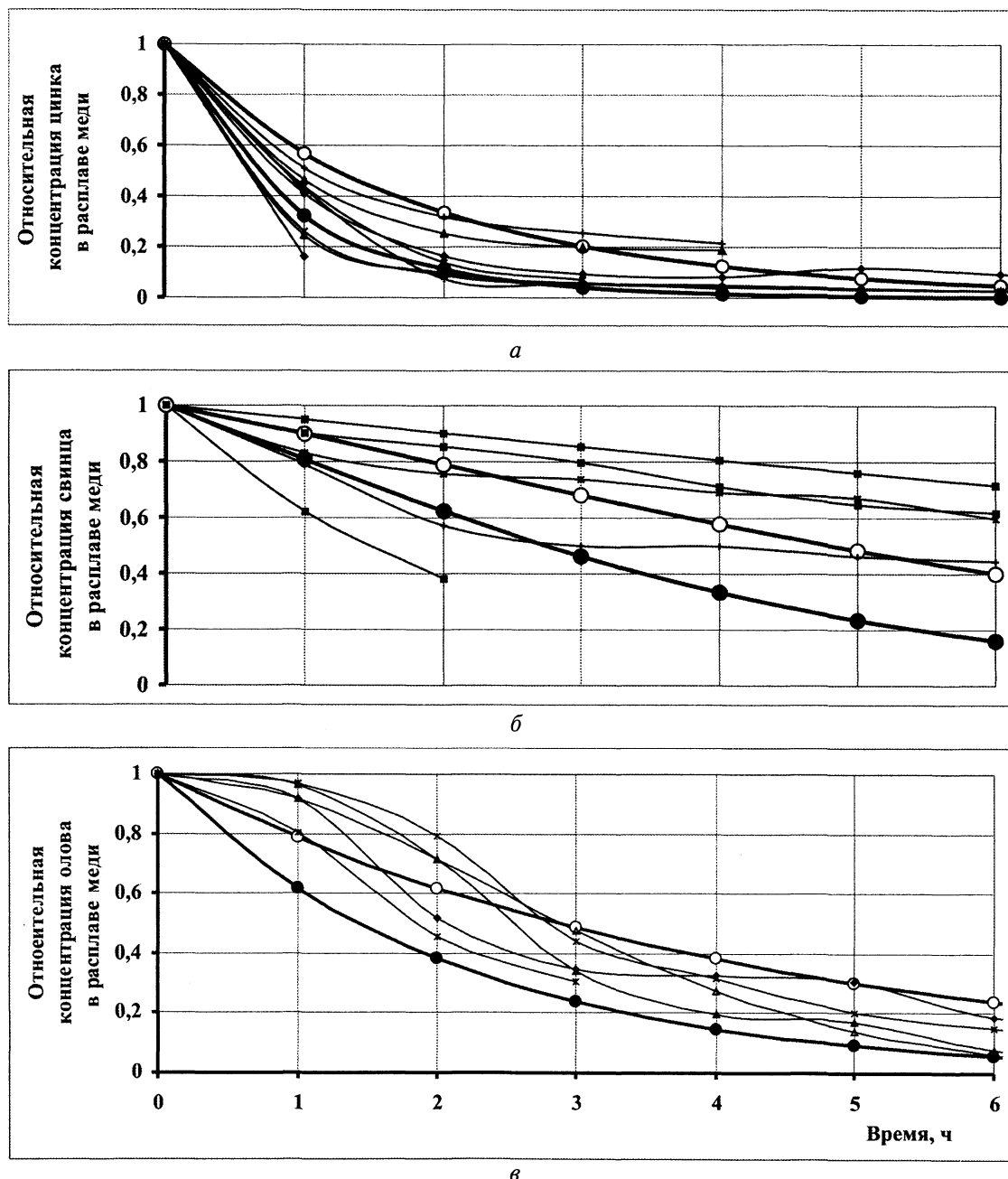


Рис. 1. Сравнение расчетных макрокинетических данных испарения цинка (а), свинца (б) и олова (в) из медного расплава в процессе рафинирования с экспериментальными данными: расчет проведен при поверхности расплава, открытой полностью (•) и наполовину (○); остальные линии – экспериментальные данные

Оценка процесса испарения свинца

Обработкой экспериментальных данных установлено, что изменение относительной концентрации свинца за счет его испарения из расплава меди в процессе рафинирования последнего описывается выражением:

$$\ln(C_{Pb}/C_{Pb}^0) = -(S/m_{Cu})(M_{PbO}/M_{Cu})\{-k_{Cu}t + P_{PbO}^0(\sqrt{(M_{PbO}/T)/17,14})\beta/[1+\beta(\gamma)] \times$$

$\times [t - [1/k_O\beta\gamma]\ln\{(1+\beta\gamma) - \alpha\beta\gamma\exp(-k_O t)/[(1+\beta\gamma) - \alpha\beta\gamma]\}$, где P_{PbO}^0 – давление пара оксида свинца, Па; $\alpha = (1 - C_{IO}^0/C_{IO}^e)$, $\beta = Kp(P_{IO_2}^e)^{1/2}$, $\gamma = M_{Pb}/(M_{Pb} + M_O) = 0,928$.

Результат сравнительного анализа (рис. 1, б) экспериментальных и расчетных данных показывает, что в основном рафинирование медного расплава от свинца осуществляется путем его испарения в форме металла и оксида.

Оценка процесса испарения олова

Установлено, что процесс удаления олова из медного расплава (рис. 1, в) определяется возгонкой его оксида, описываемого выражением:

$$\ln C_{Sn}/C_{Sn}^0 = -(S/m_{Cu})[k_{SnO} - k_{Cu}]t. \quad (5)$$

Выражение (5) отражает изменение относительной концентрации олова в объеме медного расплава в процессе его окислительного рафинирования, в котором C_{Sn} и C_{Sn}^0 – текущая и начальная концентрации олова в расплаве меди, а k_{SnO} и k_{Cu} – константы скорости испарения оксида олова и меди.

В табл. 1 приведены расчетные значения констант скоростей окисления расплавов меди (k_O) и их рафинирования от примесей цинка, олова и свинца при обдувке паровоздушной смесью.

Таблица 1. Константы скорости окисления и рафинирования расплавов меди паровоздушной смесью

$k_i, \Gamma/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	k_O	k_{Zn}	k_{Sn}	k_{Pb}
Значения	0,077	1202,8	155,31	34,01

Как видно из таблицы, значения величин констант, характеризующих прямой переход примесей в газовую фазу, уменьшаются в ряду $k_{Zn} > k_{Sn} > k_{Pb}$. При этом перевод в газовую фазу цинка происходит в виде металла, свинца – в виде металла и оксида, олова – в виде оксида.

В результате обдувки расплавов меди паровоздушной смесью в процессе индукционной плавки и насыщении металла кислородом (~0,5–0,6%, рис. 2) извлечение примесей в газовую фазу составило: 90% Zn, 50% Pb и 75% Sn. Сокращение длительности обдувки до 1 ч снижает эффект рафинирования расплава от тех же примесей до 35–40%.

Оценку эффективности обдувки расплава меди при рафинирующей переплава медных концентратов проводили на основе результатов балансового

распределения металлической фазы (меди) по основным продуктам опытно-промышленной плавки сырья (табл. 2). Технология рафинирующей плавки концентратов включала в себя две основные стадии: переплав сырья под слоем древесного угля и обдув поверхности расплава парогазовой смесью. При этом каждой из стадий предшествовала операция снятия шлака.

Как видно из таблицы, извлечению меди в слиток (28380 кг – 94,6%) при рафинирующей плавке концентратов сопутствуют возвратные (оборотный шлак, “болото”, выломки) и безвозвратные (невязка – “угар”) потери металла. Доля возвратных потерь металла по технологии составляет 1073 кг (3,57%), доля безвозвратных потерь металла – 549 кг (1,83%). Общая масса оборотного шлака составляет 1801 кг, в ней содержится 1,97% металла шихты.

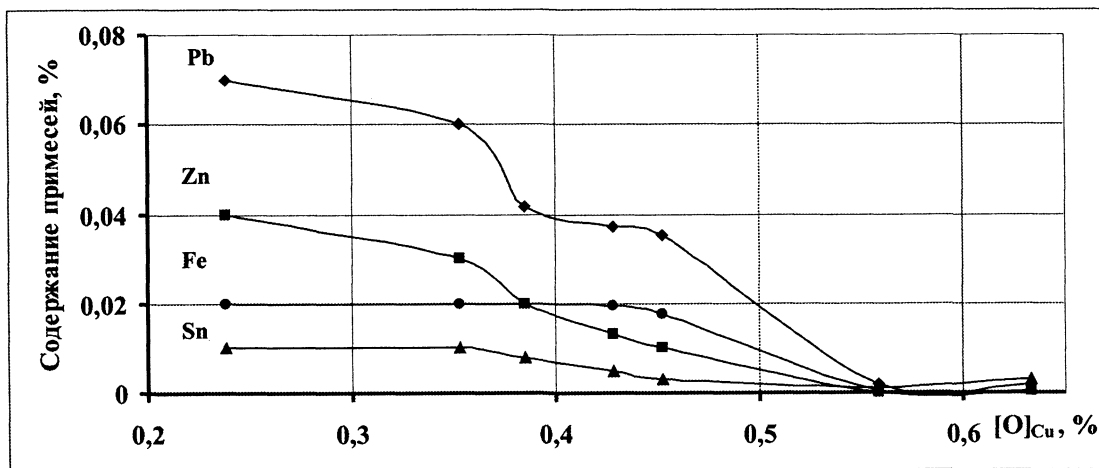


Рис. 2. Изменение содержания примесей в медном расплаве в зависимости от степени его окисленности при 1513 К и $P_{O_2} = 15$ кПа

Таблица 2. Распределение меди по продуктам плавки концентратов

Концентрат, кг (%)	Слитки, кг (%)	“Болото”, выломки, кг (%)	Оборотный шлак, кг (%)		Невязка, кг (%)
			плавильный	после рафинирования	
30000 (100)	28380 (94,6)	320+162 (1,6)	863	938	549 (1,83)
ИТОГО	28862 (96, 2)		591 (1,97)		

В целом с учетом потерь металла с оборотными шлаками и “угаром” степень извлечения металлической фазы концентратов в расплав при рафинирующем переплаве составляет 96,2%; при этом извлечение металлической фазы концентратов в слиток составляет 94,6%.

Таким образом, на основании экспериментальных данных показана высокая эффективность обдувки расплава парогазовыми смесями при рафинирующей индукционной плавке медных ломов, содержащих примеси цинка, свинца и

олова, разработана физико-химическая модель данного процесса.

Литература

1. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., 1961.
2. Hensen H.N. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 1529.
3. Казенас Е.К., Чижиков Д.М., Цветков Ю.В. О диссоциации окислов меди // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. №2. С. 60.
4. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.