

2. Пірометалургійний спосіб одержання міді

Технологія пірометалургійного виробництва міді передбачає збагачення руди й одержання концентрату. Потім концентрат випалюють для зниження в ньому вмісту сірки й часткового переведення сульфідів міді та заліза в оксиди. Після випалювання з концентрату одержують багатий на мідь розплав сульфідів (штейн). Потім штейн продувають повітрям у горизонтальному конвертері й одержують чорнову мідь, яку рафінують за схемою (рис. 1). Із багатих на мідь рудних концентратів можна виплавляти штейн без попереднього випалювання сірки з нього.



Рис. 1. Схема пірометалургійного процесу одержання міді.

2.1. Збагачення руд та випалювання мідного концентрату

Уміст міді в звичайних рудах складає 0,7-2%. Руди з більшою концентрацією міді трапляються рідко. Головні запаси – це сульфідні руди, а також колчедан. Збагачування сульфідних руд проводять шляхом флотації, у результаті якої одержують концентрати, що можуть містити до 55% міді. У більшості випадків одержують концентрати зі вмістом міді від 11 до 35%. Вилучення міді з таких концентратів складає 80-95%. Після збагачення комплексних руд із них можна вилучати інші супутні цінні елементи. Для цього застосовують селективну флотацію, яка дає змогу послідовно вилучати частки різних металів.

Процес випалювання руд використовують також для одержання бідних концентратів із кількістю міді в них 8-25%. При випалюванні з руди видалюється сірка внаслідок її окиснення. Сірку, що при цьому виділяється у вигляді SO_2 , використовують для виробництва H_2SO_4 .

Сульфідні руди при нагріванні полум'ям згорають із виділенням тепла за реакцією:



У процесі випалювання подрібнені часточки сульфідів окислюються повітрям, яке потрапляє в піч (рис. 2) крізь отвори в поді. Під тиском повітря сульфідні часточки перебувають у безперервному русі й утворюють "киплячий" шар. По мірі випалювання концентрату збільшується товщина шару оксидів, що ускладнює проникнення газів через нього. У результаті цього горіння сульфідів затухає і може зовсім припинитися. Для інтенсифікації процесу горіння сульфідні руди необхідно випалювати у вигляді шматочків малого розміру.

Температура відпалювання сульфідних мінералів різна. Середній розмір сульфідних часток у мідному концентраті після флотації складає 0,07 мм. Головною складовою таких часток, що горить, є пірит, вміст якого в них досягає 40-50%. При згоранні 1 кг піриту до Fe_2O_3 виділяється 6749,4 Дж (1607 ккал) тепла, якого достатньо для випалювання концентрату. У зв'язку з цим для роботи печей не потрібно багато палива, а сам процес випалювання концентрату є порівняно дешевим.

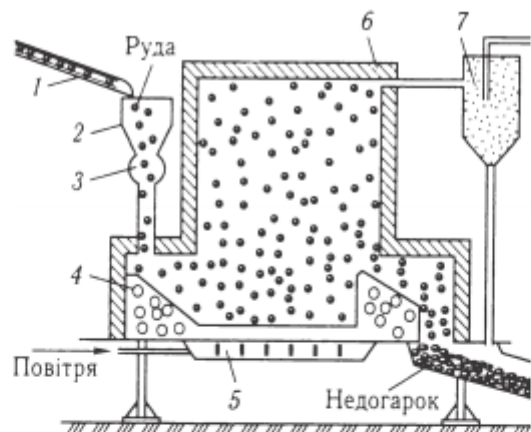
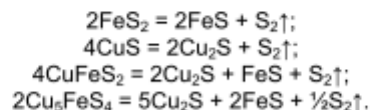


Рис. 2. Випалювання міді в киплячому шарі:
1 – конвеєр; 2 – бункер; 3 – дозатор; 4 – газорозподільна подина;
5 – повітряна коробка; 6 – камера печі; 7 – пиловловлювач.

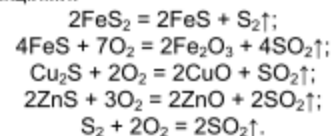
Концентрат руди подається з одного боку печі, а з іншого виходить так званий "недогарок". Шихта добре перемішується у випалювальній печі й попередньо нагрівається теплом від горіння сульфідів. Сірчисті гази, що виходять із печі, очищають від пилу й спрямовують на виробництво H_2SO_4 . При нагріванні під час випалювання мінерали міді та заліза суттєво змінюють склад із утворенням простих сульфідів і парів сірки:



Для випалювання мідних концентратів використовують також багатоподові (до 10 робочих подів) печі з механічним перемішуванням шихти. Максимальна температура ($850^\circ C$) у таких печах досягається на середніх подах. Випалювальні печі мають мінімум один под для перемішування шихти. Зовнішній діаметр таких печей складає 6,5 м, висота – до 10 м.

Концентрат, що переміщується зверху вниз по подам випалювальної печі, нагрівається до температури, за якої настає горіння

сульфідів. При цьому відбувається розкладання вищих сульфідів на прості й сірку за реакціями:



Подібним чином дисоціює арсенопірит:
 $FeAsS = FeS + As$.

Миш'як має високу пружність пари, він легко випаровується й окислюється пічними газами до As_2O_3 :



При наявності надлишку кисню в повітрі окислення оксиду миш'яку продовжується:



У випалювальній печі може відбуватися також безпосереднє окиснення арсенопіриту:

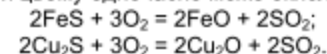


Тверді складові концентрату при його випалюванні взаємодіють між собою. Так, кислотні оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 реагують із основними FeO , CaO , Cu_2O й утворюють сполуки типу солей – силікати, алюмінати та ферити.

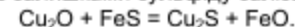
2.2. Технології одержання мідного штейну

Прості сульфідні заліза та міді стійкі за високих температур, тому штейн, незалежно від сировини, завжди складається з Cu_2S і FeS . Штейн має густину приблизно 5000 кг/м^3 , яка залежить від його складу. Пуста порода переходить при плаві в шлак (SiO_2 , CaO , Al_2O_3), який має густину $\sim 3000 \text{ кг/м}^3$, і його можна легко відділити від штейну. У зв'язку з цим навіть при простому розплавленні руди або концентрату мідь залишається в штейні.

Для переведення в шлак частини заліза його сульфід FeS окислюють повітрям. При цьому одночасно може окислюватися також Cu_2S :



На практиці окислюється тільки сірка, що міститься в FeS , а закис міді знову взаємодіє з залишками сульфідів заліза:



Остання реакція є основною в процесах пірометалургії, за якою мідь відділяється від заліза. При цьому одержують штейн, у якому кількість міді досягає 80%, і його називають білим.

Виплавку мідного штейну проводять у відбивних полум'яних (рис.

3), шахтних і електродугових печах. У процесі плавки одержують мідний штейн ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$) і шлак (FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO), у який переходять домішки з розплаву.

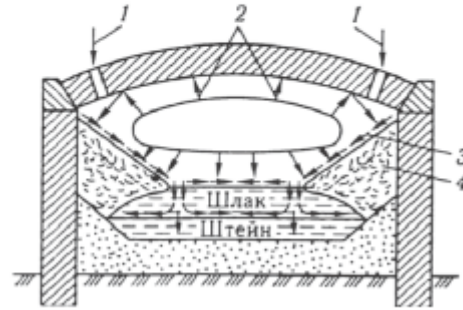


Рис. 3. Схема одержання штейну у відбивній полум'яній печі:

- 1 – отвори для завантаження шихти;
- 2 – тепловипромінювання від факела;
- 3 – зона розплавлення шихти; 4 – шихта.

верхневих шарах шихти утворюється рідкий метал із сульфідних і оксидних евтектик. Штейн проходить крізь шлак і збирається в нижній частині ванни.

Якщо переробляють концентрат, який пройшов термічну обробку, механізм плавки дещо змінюється. Такий концентрат розподіляється по поверхні шлакової ванни. При контактуванні зі шлаком відбувається розчинення оксидних плівок на частках концентрату. При цьому сульфідні опускаються на дно печі й утворюють штейн.

Конструкція печі для плавлення концентратів складається з фундаменту, стін, подину, склепіння, пальників (форсунок), пристроїв для завантаження шихти та видалення з печі продуктів плавки. Для нагріву та розплавлення шихти використовують природний газ, мазут або кам'яновугільний пил. Повітря для окислення компонентів шихти підігрівають до 200–400°C. Температура газів у плавильній зоні досягає 1550–1600°C.

Відбивні полум'яні печі для плавки мідних концентратів почали застосовувати наприкінці XIX-го століття. У цих печах основну частину штейну виплавляють із сирих концентратів. Нагрівають концентрат факелом, що утворюється під час спалювання вуглецевого палива в печі. Процес нагрівання концентрату супроводжується його сушінням і термічною дисоціацією вищих сульфідів та нестійких сполук. Поступово в по-

подину печі виготовляють із динасової цегли або з кварцового піску товщиною 0,6–1,5 м. Стіни викладають хромомагнетитовою, магнетитовою або магнетитохромітовою цеглою. Склепіння печі виготовляють із динасової цегли. Штейн видаляють із дна ванни крізь чавунні льотки, які охолоджуються водою, а шлак – через шлакові вікна.

Процес плавлення мідних концентратів і руди здійснюють також в електричних руднотермічних печах (руднотермічна плавка). У цих електродугових печах шихта плавиться за рахунок теплоти, що виділяється при пропусканні електричного струму крізь шлаковий розплав. Для плавлення штейну використовують шестиелектродні печі, які мають більшу продуктивність порівняно з відбивними.

Готувати мідний штейн можна й у шахтних печах із вертикальним робочим простором (рис. 4). Шахтні агрегати, які використовують у кольоровій металургії, мають прямокутну форму. Шихтові матеріали (руда, флюс і кокс) окремими порціями (колошами) завантажують у піч зверху по мірі їх плавлення. У нижню частину крізь фурми вдувають повітря, де відбувається згоряння сульфідів шихти та палива (коксу). Цю зону називають фокусом печі, і температура в ній досягає 1300–1500°C. У високотемпературній зоні печі плавиться шихта, а розплав стікає у горно, де відбувається розподіл його на шлак і штейн. Відомо чотири види шахтної плавки – відновна, піритна (окисна), напівпіритна та мідно-сірчана. Відновна плавка дозволяє переробляти окислену сировину за рахунок

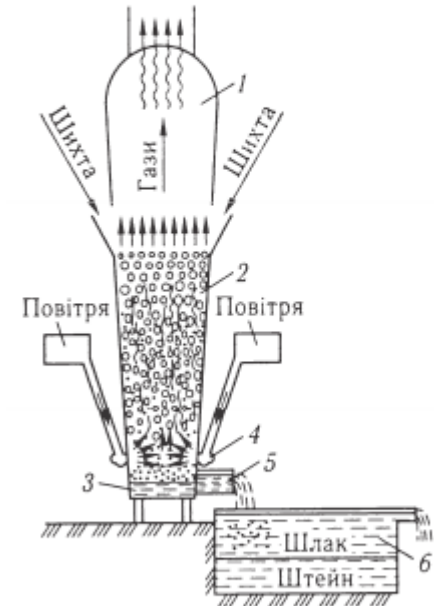


Рис. 4. Схема одержання штейну у шахтній печі:

- 1 – колошник; 2 – шахта печі; 3 – горно;
- 4 – фурма; 5 – випускний жолоб;
- 6 – емність для відстоювання та розділення рідких шлаку та штейну.

тепла, що виділяється при спалюванні коксу. Цей спосіб широко використовують при виробництві чорної міді зі вторинної сировини.

У піритному процесі плавки використовують лише тепло від окиснення (спалювання) самої сульфідної шихти. Цей спосіб плавлення придатний тільки для руд, що містять не менше, ніж 75% піриту.

У сучасній металургії міді застосовують два основних способи плавки – напівпіритний та мідно-сірчаний, у яких використовують тепло від горіння сульфідів у шихті або від спалювання коксу. При плавці в рідкій ванні вихідну сировину безперервно завантажують на поверхню розплаву, який постійно барботується окислювальним газом. Плавку проводять у шахтній печі (рис. 5), середня частина якої виготовлена з мідних плит (кесонів), що охолоджуються водою, а подину та склепіння футерують вогнетривкими матеріалами.

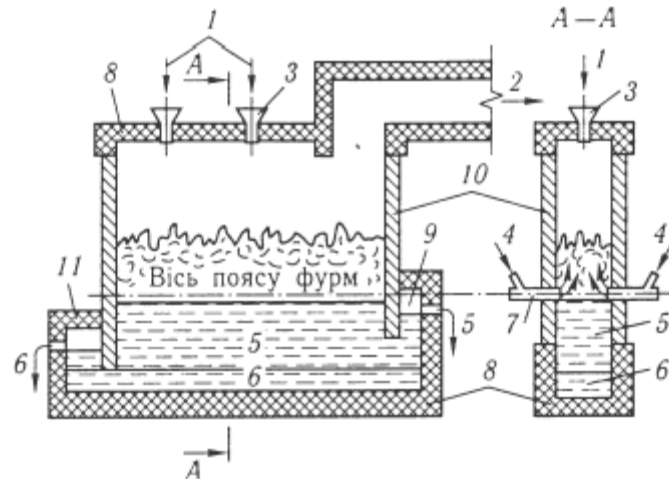


Рис. 5. Схема печі для плавки шихти в рідкій ванні:

- 1 – шихта; 2 – гази; 3 – завантажувальна лійка; 4 – дуття; 5 – шлак;
6 – штейн; 7 – фурми; 8 – вогнетривка футерівка; 9 – сифон для шлаку;
10 – мідні литі кесони; 11 – сифон для штейну.

Кисневмісний газ у плавильну зону подається крізь фурми, що розміщені в бічних стінках уздовж печі на висоті 1,5–2 м від подину. Шихту в піч завантажують дозовано зверху через склепіння. Нагрів

і плавлення сировини здійснюються за рахунок згорання подрібненої сульфідної шихти, яка переміщується назустріч потоку продувочного газу.

Технологія одержання штейну, що створена фірмою "Оутокумпу" (Фінляндія), реалізується в шахтній печі з використанням повітряного дуття, яке збагачене киснем (~ 31%) і нагріте до 800°C. Через склепіння печі в плавильну зону подають шихту та продувають її вказаною повітряною сумішшю. Після розплавлення сульфідно-оксидні краплі поступають на поверхню шлаку й розділяються. Температура в плавильній зоні печі досягає 1350-1400°C, а в камері з рідкими шлаком та штейном – 1250-1300°C. Штейн, що одержаний за цим способом, містить до 60% міді.

Для виробництва штейну застосовується також киснево-факельна плавка в завислому стані. За цією технологією суху сульфідну шихту спалюють у горизонтальному факелі, який створюють шляхом подавання кисневого дуття крізь спеціальні пальники. Температура горіння сульфідів у кисневому середовищі досягає 1500-1600°C. Гази, що при цьому утворюються, містять до 80% SO₂. Такий спосіб широко використовується в Казахстані, Канаді та США і дозволяє одержувати штейн із концентрацією міді до 50%.

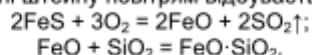
Відома технологія безперервного приготування штейну, що розроблена фірмою "Норанда" (Канада) і подібна до плавки шихти в рідкій ванні. Нагрівання та плавлення шихти проводять у горизонтальній циліндричній обертвовій печі. Повітря з підвищеним (до 37%) вмістом кисню подають через фурми, що розміщені в зоні завантаження шихти. Гази на виході з плавильного агрегату містять 16-20% SO₂. Тому їх використовують для виробництва сірчаної кислоти. Штейн, який одержують за такою технологією, містить 70-75% міді.

2.3. Конвертування мідного штейну

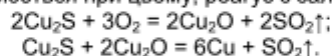
Залежно від складу вихідної сировини та способу її переробки, штейн містить від 20 до 80% міді і піддається конвертуванню. Мета конвертування – одержати чорнову мідь шляхом окиснення сірки та заліза, які входять до складу штейну. Для окислення вказаних елементів розплав штейну продувають повітрям у горизонтальному конвертері. Процес конвертування мідних штейнів поділяють на два періоди. На початку продування (перший період) відбувається окиснення FeS. Закис заліза ошлаковується кварцитом, який додають у конвертер. Утворений при цьому шлак (FeO·SiO₂) періодично зливають, а у конвертер

додають нові порції штейну й продовжують його продувку. Після одержання білого штейну в конвертному шлаці залишається невелика кількість міді, і його відправляють на перероблення.

Окиснення сульфідів заліза та шлакування утвореного в штейні оксиду при продуванні штейну повітрям відбувається за реакціями:



У другий період конвертування розплавлений білий штейн продовжують продувати повітрям для окислення сульфиду Cu_2S до Cu_2O . Закис міді, що утворюється при цьому, реагує з залишковим сульфідом:



У результаті цих реакцій утворюється мідь. Тривалість періоду одержання чорної міді при конвертуванні штейну складає 2-3 години. Чорнову мідь потім очищують від домішок шляхом плавлення її в інших печах або електролізом.

Існує також процес фірми "Міцубісі" (Японія), який призначений для прямого одержання чорної міді. Він відбувається у трьох різних агрегатах. Сульфідний концентрат разом із флюсами та повітрям, яке збагачене киснем, подають у першу плавильну піч крізь вертикальні фурми. Після розплавлення шихти штейн і шлак із печі перетікають у електроліч, де відбувається їх розподіл та зменшення концентрації міді в шлаку до 0,4-0,5%. Штейн через сифон безперервно перетікає у піч для конвертування. Після продування штейну повітрям у цій печі одержують чорнову мідь, яку подають у міксер і на полум'яне рафінування. Конвертерний шлак, який після продувки штейну містить 13-18% міді, повертають у першу плавильну піч.

2.4. Рафінування міді

Рафінування чорної міді проводять полум'яним та електролітичним способами. При цьому відбувається видалення шкідливих домішок і вилучення з чорної міді благородних та інших металів. Вогневе рафінування здійснюють у відбивних печах за температури 1130-1150°C протягом 20 годин. Якщо чорнову мідь заливають у піч з конвертера, то процес її рафінування скорочується на 6-8 годин.

Під час рафінування відбувається окислення міді й домішок киснем повітря, що надходить крізь занурені в рідкий метал сталеві труби:

$$4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}.$$

Утворений оксид Cu_2O добре розчиняється в міді й швидко розповсюджується по всьому об'єму ванни. Багато домішок (Al, Si, Mn, Zn,

Fe, Sn, Ni та ін.) мають вищу спорідненість до кисню, ніж мідь, тому майже одночасно окислюються за реакцією:



Оксиди Sb_2O_3 , PbO , ZnO випаровуються і виводяться з пічного простору. Інша частина домішок утворює оксиди, що переходять до шлаку (FeO , Al_2O_3 , SiO_2). Au і Ag окислюються й залишаються розчиненими в міді.

Шлак скачують, а метал відновлюють продувкою природним газом:

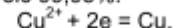
$$4\text{Cu}_2\text{O} + \text{CH}_4 = 8\text{Cu} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow.$$

Після вогневого рафінування розплав містить 99,0-99,5% міді та 0,5-1,0% домішок. Мідь розливають у виливниці спеціальної форми для анодів, які потім використовують для електролітичного рафінування.

Електроліз проводять для одержання міді високої чистоти шляхом вилучення з неї благородних та інших металів-домішок. Проводять електроліз в електролітичних ваннах, заповнених розчином CuSO_4 із додаванням H_2SO_4 (рис. 6).

Електролітичні ванни футерують листовим свинцем, асфальтом або вінілпластом. На рівній відстані від одного по черзі в електроліт занурюють анодні пластини чорної міді та катоди, якими слугують тонкі пластини чистої електролітичної міді.

Після включення постійного струму аноди поступово розчиняються, катіони Cu^{2+} переходять в електроліт, і на катодах відбувається їх розрядження з виділенням металічної міді чистотою 99,95%:



Електроліт періодично поповнюють. Частина домішок (As, Sb, Bi) залишається в розчині, а інші (Au, Ag, Se, Te, Pb, Sn, Pt) випадають у вигляді шламу, який вивантажують з ванни, переробляють та вилучають цінні метали. Розчинення анодів, маса яких становить 200-300 кг, триває 20-30 діб. Питомо витрата електроенергії – 250-350 кВт·год на 1 т міді. Катодна мідь, що одержана шляхом електролізу, не завжди придатна для безпосереднього використання, особливо в електротехнічній промисловості. Тому катоди переплавляють на злитки у відбивних, електродувових та індукційних печах.

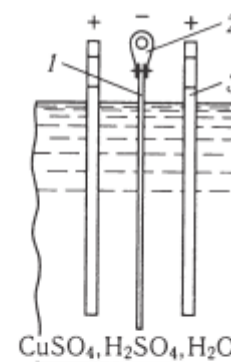


Рис. 6. Схема електролітичного рафінування міді:
1 – катод з електролітичної міді;
2 – катодна штанга;
3 – анод з чорної міді.

Поряд із розглянутими технологіями до 40% всієї міді одержують зі вторинної сировини: стружка, вирубка, висічка, брухт і зношені деталі машин, предмети домашнього побуту та інші. Спочатку вторинну сировину сортують, а потім переплавляють. Одержану таким шляхом мідь рафінують відомими способами.