

# ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОЙ МЕДИ НА ОСНОВЕ НИЗКОСОРТНЫХ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

## ВВЕДЕНИЕ

В процессе металлургического передела медь проходит несколько стадий переработки. Конечный этап переработки электролитическое рафинирование медных анодов, в основе которого лежит анодное окисление меди с последующим образованием катодной меди, которая используется для промышленных целей, в том числе для получения сплавов на основе меди.

В отечественной промышленности выпускают медь 16-ти различных марок (ГОСТ 859–2001). Марку меди определяет количество содержащихся в ней таких примесей как Bi, Sb, As, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn, P, Ag, S и O. Сама медь маркируется буквой «М» и порядковым номером, характеризующим степень ее чистоты. Так, в меди М00 содержится суммарно 0,01% примесей, в меди марок М1, М2, М3 – соответственно 0,1, 0,3 и 0,5% примесей.

Особенно вредной примесью является кислород, если медь нагревают (при термообработке или эксплуатации) в атмосфере, содержащей водород. Атомы водорода быстро диффундируют вглубь металла и восстанавливают оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Пары воды создают высокое давление, что приводит к вздутиям, разрывам и трещинам. Это явление называется «водородной болезнью» меди.

Основными металлургическими особенностями плавки технически чистой меди М1 и МБ(бескислородной) является обеспечение в расплаве возможно более низкого содержания газов (кислорода и водорода). Плавка производится с применением раскислителей поверхностного действия (углерод) в герметически закрытых агрегатах с инертной или восстановительной атмосферой. Показателями качества МБ/М1, кроме ее химического состава и качества поверхности слитка, служит плотность литого металла, которая во многом определяется содержанием газов в расплаве. Количество водорода и кислорода в МБ влияет на плотность литого металла, определяя газо-усадочную пористость литых заготовок. Защита от взаимодействия расплава МБ/М1 с атмосферой в условиях промышленного производства (открытая плавка) в индукционных печах (ИКП) и одновременно удаление кислорода осуществляется древесным углем. Водород оказывает отрицательное влияние на свойства меди. Скорость растворения водорода в жидкой меди, содержащей кислород, обратно пропорционально содержанию кислорода в индукционно перемешиваемых расплавах. Наиболее часто причиной «водородной болезни» (охрупчивания металла) считается совместно присутствующих в меди кислорода и водорода

с образованием паров воды, вызывающего не сплошность металла, и являющейся причиной пористости газо-усадочного характера.

Согласно требованиям государственных стандартов, медь различных марок должна удовлетворять основным требованиям к меди – соответствующим значениям электропроводности, которые в свою очередь должны удовлетворять требованиям и нормам Международной электротехнической комиссии (МЭК), принятым Международной организацией по стандартам (ISO). В международной практике (в технике) пользуются различными зависимостями для выражения удельного сопротивления (или электропроводности). В частности эталон меди принятый этой организацией имеет электросопротивление не более 0,017241 мкОм·м и электропроводность равную 58,0 МСм/м, которая принимается за 100% и соответствует марке М1.

**Таблица. Электрические свойства меди различных марок при температуре 20 °С.** [Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.]

Марка	Наименование	$\rho$ , мкОм·м	$\omega$ , МСм/м
М00б	Бескислородная	0,0170	59,0
М0б	Бескислородная	0,01706	58,6
М0	Катодная, переплавленная	0,01708	58,5
М1	Катодная, переплавленная	0,01724	58,0
М1р	Раскисленная фосфором	0,01754	57,0
М2р	Раскисленная фосфором	0,0208	48,0

Для получения технически чистой меди необходимо снижение содержание не только кислорода до 0,001 % (10 PPM), но и водорода, который может образовать в катанке пористость газоусадочного характера по границам зерен, значительным содержанием водорода в чистой меди считается значение 0,001 см<sup>3</sup> / 100 г (10 PPM) предельно допустимая концентрация водорода зависит также от скорости охлаждения при быстром охлаждении (кокиль) она может быть принята по верхнему пределу 10 PPM (Чурсин В.М. Плавка медных сплавов. М., «Металлургия», 1982. 152 с.). Кроме того примеси, которые значительно снижают электропроводность (особенно железо) в технически чистой меди значительно снижает эти показатели при содержаниях кислорода до 10 PPM.

## **1. Технологические рекомендации по подготовки и переработки низкосортных шихтовых материалов**

## 1.1. Исходное сырье

Краткая справка о сортах и химическом составе меди в процессе ее металлургической переработке в медной промышленности.

- Черная медь (из руды) 80-87% меди (примеси, % цинк 2-6; свинец 1-2; олово 0,7 - 1,8; никель 0,5-3,0; остальное железо).
- Черновая медь 97-98,5% (примеси, % цинк 0,02; свинец 3 - 0,5; олово 0,05 - 0,12; железо 0,1).
- Анодная медь 99,7 - 99,2% (примеси сотые и тысячные доли %).
- Катодная медь 99,99 - 99,50 (по ГОСТ 859-2001).

Для выбора перспективной технологической схемы переработки лома меди в промышленном масштабе представляется целесообразным проводить предварительную работу по классифицированию лома меди. Эта работа определит сортность лома по его химическому составу. Категории меди могут быть установлены на основе визуальной оценки, с помощью различных методов химического анализа и др. методами.

Различные категории шихты меди могут быть получены в результате переплава лома меди в индукционной тигельной печи (имеющейся на базе) с различным подбором шихты:

1. 100% проволоки или кабеля, или др. видов лома;
2. 50% проволоки и 50% кабеля;
3. 30% проволоки; 30% кабеля; 40% кусковой меди и т.п.
  - Электротехническая медь, соответствующая стандартным показателям катодной меди (содержание меди 99,99 – 99,5%).
  - Медь по чистоте соответствующая анодной меди (99,7 – 99,2%).
  - Лом меди с усредненными показателями, отвечающими химическому составу черновой меди (99,5 – 97%) - **не допустим**.
  - Шихта «грязная» (меди меньше 90%) - **не допустима**.

## 1.2 Основы технологии рафинирования меди от примесей.

Технология огневого рафинирования основана на проведении окислительно-восстановительной плавки. Сначала металл окисляется, например, путем погружения древесины, а затем раскисляется углеродом. Медный лом всех сортов, собираемый в России это главным образом отходы деформированных изделий, которые в свое время были произведены из катодной меди разных марок можно считать беззолотистыми видами черновой меди. Поэтому при последующем электролитическом рафинировании анодов из этой меди на дополнительные прибыли рассчитывать маловероятно.

Традиционное огневое рафинирование для получения анодной меди на базе лома твердой меди малоперспективно для создания нового производства в условиях центральной России.

### 1.3 Общее заключение по переработке лома

1. Возможен ряд вариантов переработки лома меди в зависимости от чистоты исходного продукта. Для принятия решения по выбору технологической схемы и оборудования необходимо в первую очередь провести подготовительную работу по определению и выбору оптимальной шихты из различных видов лома меди.

2. Традиционная технология переработки различных сортов медного сырья по схеме **“шихта - расплав - анодная медь - электролитическое рафинирование - катодная медь”** мало рентабельна при переработке твердого электротехнического лома меди. Организация очистки анодной меди электролитическим рафинированием долговременна, экологически напряженна, потребует значительных капитальных затрат и практически не окупится. Целесообразно отдавать на электролитическую обработку предприятию поставщику низкосортный лом, с последующим получением катодной меди.

3. Представляется перспективным организовать производство товарного продукта вторичной меди в виде слитков (**“кабельная медь”** — вайербарсы) красной меди по химическому составу равноценному катодной меди М0, М1. (ГОСТ 859 - 2001). Такой товарный вид чистой меди будет конкурентен катодной меди. Такой материал может быть использован в составе шихты до 50 % металлозавалки.

4. Наиболее интересным представляется выбор схемы переработки лома меди путем двух стадийного процесса: расплавление лома в индукционных печах с последующей технологической обработкой жидкой меди путем рафинирования до чистоты соответствующей стандартным маркам катодной меди внепечной обработкой. Следует, однако признать, что подобная схема является перспективной, но не имеющей пока аналогов в мировой практике.

5. Достаточно перспективен технологический процесс переплава лома меди в дуговых сталеплавильных печах (ДСП) отечественного производства.

Применение этих агрегатов для плавки твердой меди потребует технической модернизации типовых печей, эксплуатируемых в отечественной подотрасли электрометаллургии стали. Возможно проектирование и изготовление новой дуговой электропечи с учетом особенностей переработки лома меди (ВНИИЭТО и Новосибирский 3-д электропечей).

6. С учетом отечественного опыта плавки меди организация переработки лома меди (в т.ч. низкосортного) возможна в индукционных канальных печах. Однако, учитывая разносортность медного лома потребуются относительно несложная в техническом отношении установка на стандартных ИКП единиц однонаправленного движения металла ОДМ (однонаправленного движения металла в каналах).

## 2. Выводы и рекомендации

с учетом технологических рекомендаций, известных в мировой и отечественной промышленности можно сделать следующие выводы и рекомендации для получения заявленных требований по химическому составу:

Cu	не менее 99.7 %
Fe	менее 10 ppm
S	менее 15 ppm
Bi	менее 1 ppm
As, P, Pb, Sb, Se - каждый	менее 3 ppm
Fe+Si+Sn+Ni+Zn+Co суммарно	менее 20 ppm
O <sub>2</sub>	менее 30 ppm

Необходимо также регламентировать содержание водорода менее 10 ppm. Для получения стабильно низкого газосодержания необходимо обеспечить содержание водорода менее 1 ppm, кислорода менее 10 ppm.

1. На первом этапе необходимо уделить особое внимание подготовке исходных шихтовых материалов:

- Не рекомендуется прямое использование медного лома и отходов без предварительного переплава, так как процесс предназначен только для плавки и литья, а не для рафинирования.
- При использовании в шихте предварительно отлитых вайербарсов или чушек необходимо учесть ПДК по примесям, с учетом их разбавления, но не более 20...30 % от массы металлозавалки. При отсутствии рафинирования подготовительного сплава возможно накопление не только излишнего содержания газов, но и неметаллических включений в виде оксидов, нитридов и т.п.

2. При плавке меди в индукционной печи происходит процесс диффузионного (поверхностно) раскисления меди.

- Для полного раскисления меди необходимо использование предварительно прокаленного древесного угля в течении 3 - 4 часов при температуре 650 -800 °(рекомендуют использовать уголь I сорта марки Б).

- Не рекомендуется использование угля сомнительного происхождения, который не всегда получают способом пиролиза, он содержит большое количество влаги и примесей.
- Для проведения плавки могут быть рекомендованы другие виды прокаленных углеродосодержащих материалов, например **графит измельченный крупностью от 1 до 5 мм**, или графитовый коксик крупностью 5..50 мм.
- В процессе плавки в течении всего периода металл должен быть покрыт слоем прокаленного древесного угля до 250 мм. Добавку угля в печь рекомендуется вводить в начале смены. Переливка расплава миксер следует проводить в защитной или нейтральной атмосфере (сухого азота).
- Особенностью диффузионного раскисления меди древесным углем является большая длительность процесса, которая может составлять до 0,7..0,9 часа после расплавления порции шихты. Не допускается применение баллонного азота, который содержит большое количество влаги.
- Возможно раскисление расплава перед разливкой фосфором Фосфор вводят в виде лигатуры медь-фосфор (7...10 % P) [37,38,40].  

$$5\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{P} \Rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$$

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 \Rightarrow 2\text{CuPO}_3$$

$$6\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{P} \Rightarrow 2\text{CuPO}_3 + 10\text{Cu}$$

Остаточное количество фосфора в отливках не должно превышать 0,06 %

3. Возможность использования лома и отходов меди для использования в технологическом процессе имеет несколько особенностей.

- Возможен ряд вариантов переработки лома меди в зависимости от чистоты исходного продукта. Для принятия решения по выбору технологической схемы и оборудования необходимо в первую очередь провести подготовительную работу по определению и выбору оптимальной шихты из различных видов лома меди.
- Традиционная технология переработки различных сортов медного сырья по схеме **“шихта - расплав - анодная медь - электролитическое рафинирование - катодная медь”** мало рентабельна при переработке твердого электротехнического лома меди. Организация очистки анодной меди электролитическим рафинированием долговременна, экологически напряженна, потребует значительных капитальных затрат и практически не окупится. Целесообразно отдавать на электролитическую обработку

предприятию поставщику низкосортный лом, с последующим получением катодной меди.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
2. Чурсин В.М. Плавка медных сплавов. М., «Металлургия», 1982. 152 с.
3. Аглицкий В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди, М.,Металлургия, 1971.
4. Бескислородная медь. Ватрушин Л.С., Осинцев О.Е., Козырев А.С. , М. Metallurgy, 1982. 192 с.
5. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибииков Е.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учеб. для вузов. 2-е изд., доп. и пераб. М., Изд-во МИСиС , 1996

## **ВОПРОСЫ**

1. В связи с обнаружением в ломе меди образцов с содержанием меди 99,9% но превышающим показатели допустимых примесей некоторых элементов ( Sn .Ni . Pb.Ag.Zn ) в марках М1,М2, прошу сообщить, какие возможные марки низколегированной меди могут быть в ломе меди и какими методами можно определить медь это или низколегированная медь при работе с ломом?
2. Имеется ли возможность разделить лом меди по маркам М0 ,М1,М2 ,при условии, что различить в ломе электротехническая проволока или сварочная проблематично, кусковая медь - это часть шины электротехнической или вырубки из листов и т.п.