



The possibility of fortification of the cast iron smelted in cupola due to alloying it with copper of copper-bearing wastes is studied.

О. С. КОМАРОВ, БНТУ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,
И. Б. ПРОВОРОВА, БНТУ, Н. Б. ЮРОВ, Т. Н. МЕЛЬДЗЮК, ОАО «Могилевский завод «Строммашина»

УДК 621.74; 699.131.7

ЛЕГИРОВАНИЕ ВАГРАНОЧНОГО ЧУГУНА МЕДЬЮ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Проблеме переработки металлосодержащих отходов и, в частности, меди и никеля уделяется большое внимание. Одним из направлений рециклинга этих металлов из отходов в промышленный оборот является их использование для легирования чугуна с целью повышения прочностных характеристик. Получены хорошие результаты по использованию медьсодержащих отходов при выплавке гильзового чугуна в индукционной печи [1]. Проведены исследования по термодинамике восстановления меди и никеля из оксидов и кинетике их перехода из шлака в расплав [2–5]. Но во всех случаях речь не шла о легировании чугуна при его выплавке в вагранке. Ваграночный процесс характеризуется сравнительно низкой температурой расплава чугуна, окислительной атмосферой, кислым окисленным шлаком и встречным потоком газов, выносящим мелкие частицы из шихты, что отрицательно сказывается на усвоении меди из отходов.

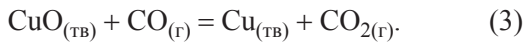
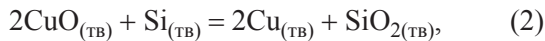
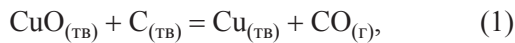
Основной маркой чугуна, выплавляемого в вагранках, является СЧ20. При необходимости повышения марки используют два способа: снижают углеродный эквивалент или легируют такими элементами, как никель и медь. Первый метод может быть использован для крупных толстостенных отливок, так как снижение содержания углерода и кремния неизбежно приведет к отбелу в тонкостенных мелких отливках. Второй метод характеризуется универсальностью и независимо от массы отливок обеспечивает перлитную основу, что позволяет применять его не снижая углеродного эквивалента. В связи с тем что медь и особенно никель являются дорогими металлами, их добавка в шихту повышает себестоимость отливки.

Поэтому оправдана попытка использовать для легирования чугуна не металлическую медь, а ок-

сиды меди, содержащиеся в различного рода отходах. Анализ образующихся в Республике Беларусь медьсодержащих отходов показал, что наиболее приемлемые из них медно-магниевого отработанные катализаторы (87% CuO, 7,4% MgO и 2,6% Al₂O₃), количество которых составляет 20–60 т в год, и отходы травления медных плат (80% CuO, 9% SnO+PbO, 10% FeO) с ежегодным образованием порядка 60 т.

На Минском автомобильном и тракторном заводах легированный медью чугун выплавляют в индукционных печах, в связи с чем отпадает необходимость производить брикетирование смеси, состоящей из оксидов меди, восстановителя (кокса), ваграночного шлака и чугунной стружки. Смесь с определенной пропорцией компонентов загружали вместе с шихтой в печь и плавил по принятой на МАЗе технологии. В качестве носителя меди использовали отработанный медно-магниевый катализатор. Эксперимент показал, что степень усвоения меди составляет порядка 75%, а плавка с добавкой смеси проходит в обычном режиме. При плавке в вагранке засыпка смеси в шихту не может быть использована, так как встречный поток газов приведет к ее выносу из вагранки. Легирующую смесь необходимо брикетировать, в связи с чем в ее состав ввели жидкое стекло и отвердитель (золу торфа). При этом, чтобы избежать нарушения процесса плавки чугуна в вагранке, необходимо было исследовать термодинамику восстановления меди из оксида по мере прогрева брикета, кинетику перехода меди из шлака в расплав чугуна, сопоставить время прогрева брикета до температуры плавления со временем его опускания с шихтой от окна загрузки до верхнего уровня холостой калоши и установить закономерность изменения состава чугуна в копильнике по ходу плавки.

Процесс восстановления меди из оксида с использованием C, Si и CO протекает в соответствии с химическими уравнениями:



В связи с тем что для протекания реакции (1) необходим тесный контакт частиц оксида меди и кокса, а кремний находится в чугунной стружке, добавляемой в состав смеси, основным восстановителем в период опускания брикета до зоны плавления является CO, который образуется в порах брикета в условиях дефицита кислорода. После расчета $\Delta_r G^0$ получены зависимости, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры процесса

Исследуемые восстановители	$\Delta_r G^0$, Дж
Углерод	$51500 - 182,4T$
Кремний	$-586900 - 4,18T$
Оксид углерода (II)	$-121000 - 6,8T$

Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры процесса при использовании различных восстановителей показана на рис. 1.

Положение прямой 1 на рисунке свидетельствует о том, что процесс восстановления совпадает с началом прогрева брикета и образования CO. С момента начала плавления брикета возрастает роль реакций (1) и (2), так как появляется жидкая фаза. Из этого следует, что основные примеси чугуна могут служить восстановителями меди. При этом процесс восстановления меди из оксида определяется не только термодинамикой, но и кинетикой диффузионного перемещения оксида меди в шлаке, а восстановителей (C и Si) в расплаве чугуна к границе шлак – металл.

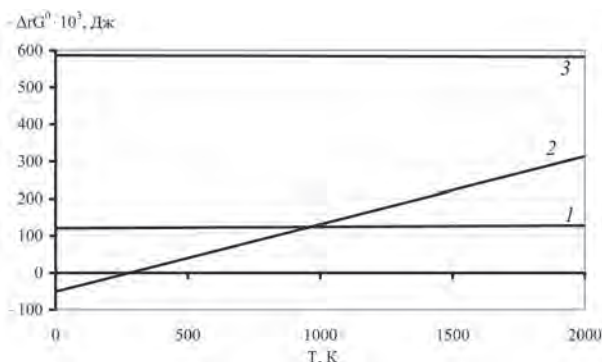


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры процесса восстановления CuO для различных восстановителей: 1 – CO; 2 – C; 3 – Si

Процесс восстановления оксида меди и ее перехода из шлака в чугун включает в себя следующие этапы (рис. 2): 1) конвективная диффузия оксида меди в объеме шлака (зона I); 2) молекулярная диффузия оксида меди через диффузионный слой шлака, прилегающий к поверхности металла (зона II); 3) массопередача оксида меди в металл (граница зон II–III); 4) молекулярная диффузия оксида меди через диффузионный слой металла в его объем (зона III); 5) конвективная диффузия восстановителя в металле (зона IV); 6) молекулярная диффузия восстановителя в металле (зона IV); 7) реакция восстановления оксида меди (граница зон II–III и зона IV). В связи с диффузионным характером процесса восстановления меди из оксида и ее перехода из шлака в расплав легирование через шлаковую фазу может быть длительным.

Известно, что коэффициент распределения меди между шлаком и металлическим расплавом зависит от температуры и состава шлака, но обычно имеет низкое значение, что соответствует почти 100%-ной степени его извлечения при использовании углерода и кремния в качестве восстановителей [6]. Но равновесное распределение меди между шлаком и металлом достигается при длительной их выдержке в защитной или восстановительной атмосфере.

В реальных условиях атмосфера окислительная, а время выдержки ограничено, в связи с чем необходимо было изучить кинетику перехода меди из шлаковой фазы в чугун. Для этого проведена серия экспериментов, в которых плавку осуществляли в лабораторной силитовой печи. В качестве шлаковых материалов использовали отработанный медно-магниевый катализатор (87% CuO), ваграночный шлак (41% CaO, 21% SiO₂, 11% MnO₂, 22% Fe₂O₃), мел, хлорид натрия и плавиковый шпат, которые предварительно прокалили и измельчили до размера частиц 0,1–0,2 мм. В кварцевые тигли с внутренним диаметром 15,5 мм помещали образцы чугуна, содержащего 3,2% C, 2,5% Si, 0,5% Mn, 0,12% Cr. Шлаковые материалы и восстановитель

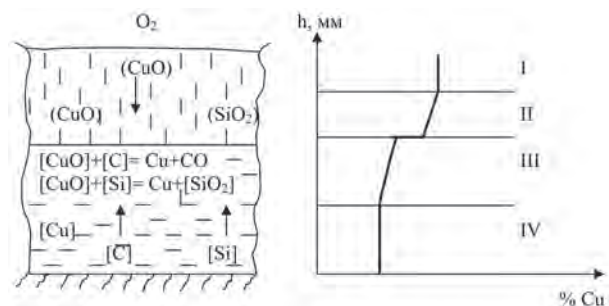


Рис. 2. Схема восстановления CuO углеродом и кремнием: I–IV – зоны

(древесный уголь) смешивали из расчета 1% содержания Cu в чугуна при условии ее полного восстановления и перехода в чугун. Смесь загружали сверху на навеску чугуна, после чего тигли устанавливали в разогретую до температуры 1450 °С печь и выдерживали в течение 5, 10, 15 или 20 мин с момента окончания плавления чугуна в тигле. После выдержки в печи тигли извлекали, охлаждали, а затем проводили химический анализ сплава на содержание меди в различных по высоте участках.

В процессе проведения лабораторных плавов изучали влияние времени выдержки расплава в печи на переход меди из шлака в металл.

На рис. 3 показано влияние времени выдержки расплава в печи от 5 до 20 мин на распределение меди по высоте слитка. Высота слитков составляла 50 мм, а химический анализ проводили на высоте 5, 20, 30 и 45 мм от верхней точки слитка (граница раздела шлак-металл).

Анализ полученных результатов показывает, что выдержка в течение 10–15 мин обеспечивает максимальный переход меди в чугун и ее равномерное распределение по высоте. Дальнейшая выдержка расплава под шлаком приводит к обратному процессу, в ходе которого, по-видимому, медь окисляется на поверхности шлака кислородом атмосферы и происходит ее обратный переход из металла в шлак. Выдержка в течение 5 мин недостаточна для диффузии меди в нижние слои слитка. Верхние слои насыщаются медью уже в процессе плавки и непродолжительной выдержки.

В связи с изложенным выше необходимо было изготовить брикеты, проверить, успеют ли они прогреться до 1000–1100 °С к моменту подхода к плавильному поясу вагранки. Время восстановления и перехода меди в металл должно быть сопоставимо со временем пребывания расплавленного металла и шлака в горне вагранки.

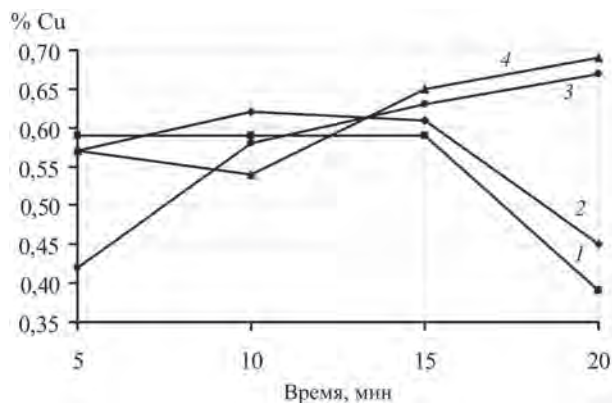


Рис. 3. Влияние времени выдержки после расплавления на содержание меди в различных по высоте слоях слитка: 1 – 20 мм; 2 – 5; 3 – 45; 4 – 30 мм

Для исследования времени прогрева брикета приготовили смесь, содержащую 40% отработанного и измельченного в порошок катализатора; 40% чугуна стружки; 4% электродного боя; 4% жидкого стекла и отвердителя; 0,6% NaCl; измельченный ваграночный шлак – остальное.

Электродный бой вводили, чтобы создать внутри брикета условия для восстановления меди, чугуна стружку – для образования капель чугуна и сокращения вследствие этого расстояния диффузии меди к чугуну, ваграночный шлак – для упрощения процесса образования жидкого шлака в брикете при его прогревании.

Из приведенной смеси изготовили брикет диаметром 70 мм и высотой 40 мм, в центр которого установили платина-платинородиевую термопару, после чего его поместили в тигель сверху на болванку из серого чугуна.

Зазор между брикетом и стенками тигля засыпали мелким чугуном ломом. Тигель вместе с брикетом установили в разогретую до 1350 °С силитовую печь и с помощью потенциометра фиксировали изменение температуры в центре брикета. Результаты приведены на рис. 4. Из рисунка следует, что в течение 20–25 мин температура в центре достигает 1100 °С и в нем могут идти процессы плавления чугуна и шлака, а также восстановления меди из оксида.

Таким образом, установлено, что время прогрева брикета до температуры плавления сопоставимо с временем опускания шихты в зону плавления, а время восстановления меди из оксида и ее перехода в чугун примерно соответствует времени нахождения расплава чугуна и шлака в горне вагранки или копильнике, что создает предпосылки для легирования ваграночного чугуна за счет использования отработанных медьсодержащих катализаторов.

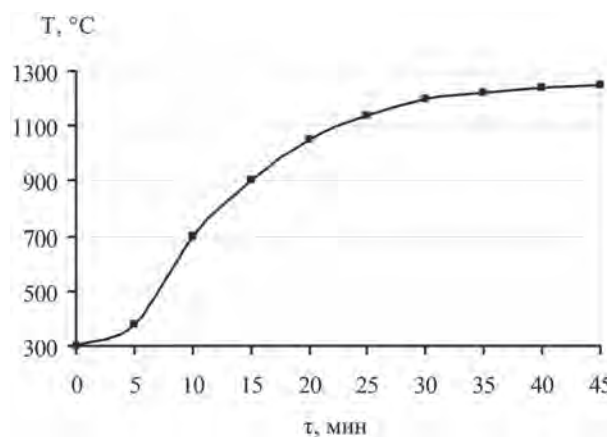


Рис. 4. Изменение температуры центра брикета при нагреве. Брикет высотой 40 мм, диаметром 70 мм, начальная температура печи 1350 °С

Представляла интерес попытка оценить возможность восстановления меди углеродом и ее растворения в каплях чугуна, образовавшегося в брикете в результате плавления чугуночной стружки, а также изучить превращения, происходящие в брикете за время его нахождения в плавильной зоне вагранки. Ориентировочно это время составляет 10 мин.

В ходе эксперимента брикет, помещенный в графитовый тигель, устанавливали в разогретую до 1350 °С силитовую печь, сверху опускали платина-платинородиевую термопару ПП-10 до соприкосновения с брикетом. После достижения температуры поверхностного слоя 1300 °С выдерживали брикет в печи в течение 10 мин, после чего его вместе с тиглем извлекали из печи, в тигель засыпали сверху и с боков брикета электродный бой для предотвращения окисления металлической составляющей брикета и охлаждали брикет до комнатной температуры.

На боковых поверхностях и в верхней части брикета образовалась корочка расплавленного шлака, в то время как внутренняя часть представляла собой легко разрушаемый конгломерат.

Брикет раздробили и подвергли магнитной сепарации, которая позволила установить, что только небольшая часть образовавшегося при дроблении порошка не магнитна.

Шлак, образовавшийся в результате оплавления боковой части брикета, содержал крупные корольки омедненного чугуна, а в нижней части вблизи боковых поверхностей в оплавленном шлаке образовались крупные куски чугуна с желтой поверхностью.

Проведенные исследования показали, что за время, сопоставимое со временем опускания шихты до плавильного пояса вагранки и временем нахождения шихты в плавильной зоне, происходит восстановление меди из оксидов, ее диффузия в оплавленном шлаке к королькам чугуна и растворение в них. Таким образом, имеются условия для локального создания восстановительной атмосферы внутри брикета. Окислительная атмосфера вокруг брикета не препятствует процессу восстановления меди и ее переходу из шлака в корольки, вместе с которыми она растворяется в расплаве чугуна в горне вагранки.

С целью изучения изменения содержания меди в расплаве чугуна при плавке в вагранке с копильником примем следующие условные обозначения: Q – производительность вагранки, т/ч; h – высота шихты от холостой колоши до загрузочного окна, м; g – емкость копильника, т; m – масса шихты выше холостой колоши, т; D – внутренний диаметр вагранки, м; ρ – средняя плотность шихты, т/м³.

Масса шихты над холодной колошей (m) может быть рассчитана по формуле:

$$m = \frac{\pi D^2 h \rho}{4}. \quad (4)$$

Время подхода шихты с добавкой меди к плавильному поясу:

$$\tau_0 = \frac{m}{Q} = \frac{\pi D^2 h \rho}{4Q}. \quad (5)$$

Если масса жидкого чугуна в копильнике в этот момент A , τ , k_0 – содержание меди в расплаве, поступающем в копильник, %, k – содержание меди в расплаве чугуна в копильнике в некоторый момент τ ($\tau > \tau_0$), а скорость отбора металла из копильника Q_K (т/ч), то массовый баланс можно представить в виде:

$$Q k_0 \tau = Q_K k \tau + A k.$$

Отсюда

$$k = \frac{Q k_0 \tau}{A + Q_K \tau}. \quad (6)$$

Время, в течение которого будет достигнута требуемая концентрация k , может быть рассчитано по формуле:

$$\tau = \frac{A k}{Q k_0 - Q_K k}. \quad (7)$$

Анализ приведенных зависимостей показывает, что чем меньше металла в копильнике (A) и меньше отбор металла из него, тем скорее можно достичь требуемой концентрации (k) меди в чугуне.

В производственном эксперименте, проведенном на Могилевском заводе «Строммашина» на вагранке производительностью 5 т/ч с копильником емкостью 5 т, легированный медью чугун выплавляли после плавки в течение 2 ч обычного чугуна. Для более эффективного использования легирующей смеси сделали пересыпку коксом, выплавляли и максимально удалили из копильника обычный чугун, после чего начали загрузку шихты с добавкой брикетов, содержащих 100% частей прокаленных медьсодержащих отходов, 18% частей чугуночной стружки; 30% частей ваграночного шлака, 15% частей отсева кокса. Жидкое стекло и отвердитель (зола торфа) добавляли из расчета 8% от массы брикета. Всего сделано пять завалок по 600–650 кг с добавкой 60–65 брикетов (24–26 кг) из расчета содержания 1% меди в чугуне при условии ее 100%-ного усвоения. Масса брикета 400 г.

Через 20 мин после расчетного начала плавки легированного чугуна были отлиты пробы для испытания на разрыв, химический анализ чугуна и шлака и отбел. Вторая серия проб взята по исте-

чении 30 мин после первой и третья – через 10 мин после второй. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Результаты испытаний

Номер пробы	Cu в чугуна, %	Cu в шлаке, %	σ_v , МПа	Высота отбела, мм
1	0,42	0,87	252,6	3,1
2	0,48	0,45	299,5	3,0
3	0,39	0,18	225,8	3,2

Шихта соответствовала выплавке чугуна марки СЧ20, для которого глубина отбела в пробе находится в пределах 4,0–4,5 мм.

Производственный эксперимент показал, что для легирования медью ваграночного чугуна с целью повышения его марки и снижения отбела можно использовать медно-магниевого отработанные катализаторы и медьсодержащие отходы травильных процессов. При этом решаются одновременно две проблемы: экологическая – утилизация отходов и техническая – улучшение свойств чугуна. Совершенствование состава брикетов и технологии их применения при плавке в вагранке позволит повысить степень усвоения меди.

Литература

1. С л у ц к и й А. Г., С м е т к и н В. А., С л у ц к а я В. А., Т р у б и ц к и й Р. Э. Исследование процесса восстановления при получении легированных высокоуглеродистых сплавов // *Литье и металлургия*. 2006, № 4. С. 115–117.
2. К о м а р о в О. С. и др. / О. С. Комаров, И. Б. Проворова, В. И. Волосатиков, Д. О. Комаров, Н. И. Урбанович. Анализ и разработка методов рециклинга меди из отработанных медьсодержащих катализаторов // *Литье и металлургия*. 2009. № 4. С. 76–78.
3. К о м а р о в О. С. Проблемы переработки отходов электролизных и травильных производств // *Литье и металлургия*. 2011. № 1. С. 49–51.
4. К о м а р о в О. С. / О. С. Комаров, В. И. Волосатиков, И. Б. Проворова, Т. Д. Комарова. Легирование ваграночного чугуна медью за счет использования отработанных медно-магниевого катализаторов // *Литье и металлургия*. 2011. № 4. С. 37–39.
5. К о м а р о в О. С. и др. / О. С. Комаров, В. И. Волосатиков, И. Б. Проворова, Т. Д. Комарова. Анализ кинетики легирования чугуна через шлаковую фазу // *Литье и металлургия*. 2012. № 1. С. 84–87.
6. Экономное легирование железо-углеродистых сплавов / С. Н. Леках, М. Н. Мартынюк, А. Г. Слущкий и др.: Под общ. ред. С. Н. Лекаха. Мн: Навука і тэхніка, 1996.