



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90155 (13) C2
(51) МПК (2009)
C21C 1/04 (2006.01)
C21C 7/00
C22B 9/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ МІДІ З ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВОГО РОЗПЛАВУ

1

(21) а200801291
(22) 01.02.2008
(24) 12.04.2010
(46) 12.04.2010, Бюл.№ 7, 2010 р.
(72) КАРПОВ ВОЛОДИМИР ПЕТРОВИЧ, КОСТЕЦЬКИЙ ЮРІЙ ВІТАЛІЙОВИЧ, ОМЕЛЬЧЕНКО ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, МИРОНОВ ДЕНИС ЮРІЙОВИЧ, ТРОЯНСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІЙОВИЧ
(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "КОСТЯНТИНІВСЬКИЙ ЗАВОД "ВТОРМЕТ"
(56) UA, 65346, А, 15.03.2004
RU, 2148658, С1, 10.05.2000
US, 4925488, 15.05.1990
GB, 1192510, 20.05.1970
SU, 777068, А, 07.11.1980
Зигало И. Н., Баптизманский В. И., Вяткий Ю. Ф., и др. Медь в стали и проблемы ее удаления // Сталь. -1991. - № 7. -С. 18-22

2

(57) 1. Спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, одержаного плавленням металеві шихти, що включає наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву з утворенням сульфідів в розплаві, наступне розділення розплаву і сульфідного шлаку, який **відрізняється** тим, що перед розділенням розплаву і сульфідного шлаку в розплав вводять дисперсний вогнетривкий матеріал, щільність якого менше ніж щільність розплаву, але більше ніж щільність сульфідів, а температура плавлення більше температури розплаву.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як вогнетривкий матеріал використовують чисті оксиди металів або їх сполуки і суміші, які мають температуру плавлення, більшу за температуру розплаву.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що фракційність дисперсного вогнетривкого матеріалу вибирають в межах 1-10 мм.

Винахід відноситься до металургії, зокрема до технології рафінування залізовуглецевих розплавів від розчиненої міді.

Залежність властивостей сталі від вмісту домішок кольорових металів і ступінь їх впливу на окремі характеристики металопродукції дуже різні. З усіх домішок кольорових металів в сталі найбільш несприятливою за умовами видалення являється мідь. Постійно накопичуючись в сталі, мідь погіршує умови холодного і гарячого деформування, підвищує схильність металу до злому і розтріскуванню.

Класичні способи рафінування мало придатні для видалення міді з залізовуглецевих розплавів. Для видалення розчиненої міді з залізовуглецевих розплавів в виробництві можуть бути використані: фільтрація розплаву, випар домішки при витримці розплаву в вакуумі, обробка розплаву шлаками.

Метод фільтрації дозволяє досягти досить високого ступеню видалення міді з розплаву (до 70%). Однак висока вартість фільтрів, необхідність часті їх заміни, низька продуктивність обмежують застосування цього процесу.

При видаленні міді із сталі шляхом випару досягається ступінь рафінування близько 30% і вище. Основною проблемою при реалізації даного процесу є необхідність тривалої витримки розплаву при високій температурі у глибокому вакуумі в ході обробки, а також значні втрати конденсату (до 1%).

Рафінування розплаву шлаками відрізняється відносною простотою реалізації. Для видалення міді з залізовуглецевих розплавів може бути використана підвищена спорідненість міді до сірки в порівнянні з залізом. Сульфідизація міді може бути здійснена за допомогою елементарної сірки або сульфідів заліза з різними добавками [Самборский М., Алешников А., Костецкий Ю., Троянский А., «Удаление меди из железоуглеродистых расплавов», Тезисы докладов научной конференции молодых специалистов «-98», г. Мариуполь, 1998, с. 10-11].

Так, відомий спосіб рафінування залізовуглецевих розплавів від міді шляхом їх обробки шлаками на основі сульфідів металів [Зигало И.Н., Баптизманский В.И., Вяткин Ю.Ф. и др., «Медь в

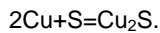
(13) C2

(11) 90155

(19) UA

стали и проблемы ее удаления», Сталь, №7, 1991, с. 18-22]. Відповідно до зазначеного способу метал плавлять, на поверхню залізовуглецевого розплаву завантажують матеріали, які утворюють сульфідний шлак, витримують розплав під сульфідним шлаком, після чого розділяють розплав і сульфідний шлак.

При високих температурах мідь має більш високу спорідненість до сірки ніж залізо і тому переходить до шлаку за реакцією:



Сульфідний шлак, що знаходиться у контакті з залізовуглецевим розплавом, забезпечує надходження сірки до розплаву і одночасно поглинає (розчиняє) сульфід міді, який утворюється за зазначеною реакцією.

Загальними ознаками рішення, що заявляється, і аналога є: спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву з утворенням сульфідів в розплаві, наступне розділення розплаву і сульфідного шлаку.

Кількість міді, що може бути видалена з розплаву до шлаку залежить від хімічного складу шлаку і його кількості. При використанні шлаку оптимального складу збільшити вилучення міді з залізовуглецевого розплаву можна лише за рахунок додаткових витрат матеріалів, які утворюють шлак. Крім того, для виділення сульфідної фази із розплаву необхідна тривала витримка розплаву під сульфідним шлаком, що істотно подовжує цикл рафінування.

Як прототип вибрано спосіб рафінування залізовуглецевих розплавів від міді, в якому металеву шихту, що містить надлишкову кількість міді, плавлять в плавильному агрегаті з отриманням залізовуглецевого розплаву. Після цього на поверхні розплаву наводять сульфідний шлак. При взаємодії сульфідного шлаку з розплавом створюються необхідні фізико-хімічні умови для протікання реакції $2\text{Cu}+\text{S}=\text{Cu}_2\text{S}$. Розплав витримують певний час, протягом якого включення сульфідної фази поступово спливають на поверхню розплаву - великі швидше, дрібні повільніше - з утвореннями на поверхні розплаву сульфідного шлаку. Після витримки розплаву під сульфідним шлаком (після того, як надлишкова мідь перейде з розплаву до шлаку, розплав і шлак розділяють [Copper Removal from Carbon-Saturated Molten Iron with $\text{Al}_3\text{S}_2\text{-FeS}$ Flux / R.Shimpo, Y.Fukaya, T.Ishikawa, O.Ogawa. - Metallurgical and Materials Transactions B. - №12. - V. 28B. - 1997. - P. 1029-1037]. Розділення сульфідного шлаку та розплаву після вилучення надлишкової міді з розплаву запобігає зворотному переходу міді у розплав під час здійснення подальших технологічних заходів по доведенню металу до заданого хімічного складу. При необхідності збільшення ступеню рафінування від міді в способі-прототипі пропонується проводити рафінування сульфідним шлаком у декілька стадій з розділенням розплаву і шлаку на кожній стадії і передачею шлаку з наступної стадії на попередню. При цьому

забезпечується більш раціональне використання шлаку.

Загальними ознаками рішення, що заявляється, і прототипу є: спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву з утворенням сульфідів в розплаві, наступне розділення розплаву і сульфідного шлаку.

Спосіб-прототип забезпечує видалення міді із залізовуглецевого розплаву з більш раціональним використанням речовин, що утворюють сульфідний шлак, (рафінування у декілька стадій з передачею шлаку з наступної стадії на попередню). Але для виділення сульфідної фази із розплаву, як і за способом аналогом, необхідна тривала витримка розплаву під сульфідним шлаком, що істотно подовжує цикл рафінування. При цьому навіть тривала витримка розплаву не забезпечує повне виділення сульфідної фази із розплаву. Наприклад, під час рафінування 195 кілограмів залізовуглецевого розплаву в тиглі індукційної печі для утворення сульфідного шлаку в металевий розплав було введено 6кг суміші з порошку сірки та сульфиду заліза. Матеріали вводили протягом 10 хвилин у струмі аргону. Після цього ще 15 хвилин витримували метал під шаром сульфідного шлаку, що утворився, і видаляли сульфідний шлак з поверхні металу протягом 3 хвилин. Після повного очищення дзеркала металу від сульфідного флюсу, відбирали пробу металу на хімічний аналіз та здійснювали випуск розплаву у розливальний ківш. Таким чином, повний цикл обробки тривав протягом приблизно 28 хвилин, з яких 15 хвилин це під шаром сульфідного флюсу для видалення більш повного спливання сульфідних неметалевих включень з об'єму металу. Початковий вміст міді в розплавленому металі складав 1,46мас.%. Після обробки сульфідним флюсом концентрація міді знизилась до 0,82мас.%. Тобто загальний ступінь рафінування склав $(1,46-0,82)/1,46 \cdot 100\% = 43,84\%$. Як показали результати металографічних досліджень зразків металу, які були відібрані разом з другою пробой на хімічний аналіз, після 12 хвилинної витримки метал ще містить досить великі сульфідні неметалеві включення, які насичені міддю. Так, на шліфі під мікроскопом на площі 0,12x0,16мм було зафіксовано 16 окремих сульфідних включень розміром від 6мкм до 18мкм. Невисока швидкість розділення сульфідної і металеві фаз може бути пояснена значною адгезією між ними [Вайсбург С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. Москва, "Металлургия", 1996, с. 304].

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу видалення міді з залізовуглецевого розплаву, в якому за рахунок технологічних особливостей, забезпечується скорочення загальної тривалості циклу рафінування за рахунок скорочення витримки розплаву під сульфідним шлаком, а також більш повне розділення фаз розплаву. Поставлена задача вирішується тим, що в способі видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву з утворенням сульфідів в розплаві, наступне розділення розплаву і сульфідного шлаку, відповідно до вина-

ходу, перед розділенням розплаву і сульфідного шлаку в розплав вводять дисперсний вогнетривкий матеріал, щільність якого менше ніж щільність розплаву, але більше ніж щільність сульфідів, а температура плавлення більше температури рідкого металу, який рафінують.

Зазначені ознаки складають сутність винаходу.

Доцільно в якості дисперсного вогнетривкого матеріалу використовувати чисті оксиди металів або їх з'єднання і суміші, які мають температуру плавлення більшу за температуру рідкого металу, що обробляють, причому фракційність дисперсного вогнетривкого матеріалу доцільно вибирати в межах 1-10мм.

Істотні ознаки винаходу знаходяться в причинно-наслідковому зв'язку з технічним результатом, що досягається.

Так, спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву з утворенням сульфідів в розплаві, наступне розділення розплаву і сульфідного шлаку, введення в розплав перед розділенням розплаву і сульфідного шлаку дисперсного вогнетривкого матеріалу, щільність якого менше ніж щільність розплаву, але більше ніж щільність сульфідної фази, а температура плавлення більше температури металу, який рафінують, забезпечує скорочення загальної тривалості циклу рафінування за рахунок скорочення витримки розплаву під сульфідним шлаком, а також більш повне розділення металеві та сульфідної фаз.

Пояснюється це тим, що відмітні ознаки способу (перед розділенням розплаву і сульфідного шлаку в розплав вводять дисперсний вогнетривкий матеріал, щільність якого менше ніж щільність розплаву, але більше ніж щільність сульфідів, а температура плавлення більше температури рідкого металу, який рафінують) в сукупності з істотними ознаками, спільними з прототипом, забезпечують наступні технологічні особливості:

- видалення сульфідних включень, що утримують мідь, здійснюють примусово дисперсними частинками вогнетривкого матеріалу, які, спливаючи в розплаві з більшою швидкістю ніж дрібні сульфідні включення, захоплюють і виносять їх на поверхню розплаву;

- дисперсні частинки вогнетривкого матеріалу являються основою (підкладкою) для утворення нових сульфідів, які легше утворюються на границі розділу фаз - «тверда фаза-рідка фаза» ніж безпосередньо в об'ємі металевого розплаву;

- видалення сульфідних включень із розплаву зазначеним шляхом не вимагає тривалої витримки розплаву під шлаком, бо зазначені включення пришвидшено виносяться дисперсними частинками вогнетривкого матеріалу на поверхню металеві ванни, а деяка частина сульфідів утворюється безпосередньо на поверхні вогнетривких часток, тим самим зменшуючи кількість сульфідів, що можуть виникнути в об'ємі металу;

- після спливання дисперсні частинки вогнетривкого матеріалу накопичуються на поверхні металевого розплаву під шаром сульфідного шлаку, розділяють розплавлений метал і сульфідний

шлак, що полегшує наступне видалення сульфідного шлаку з поверхні металеві ванни.

Тобто, зазначені технологічні особливості забезпечують скорочення витримки розплаву під сульфідним шлаком, скорочення загальної тривалості циклу рафінування, а також більш повне розділення фаз розплаву (більш повне видалення сульфідних включень, що утримують мідь).

Нижче приведений докладний опис способу, що заявляється, і приклади його реалізації.

Металеву шихту, що містить надлишкову кількість міді, плавлять в плавильному агрегаті (наприклад, в індукційній печі), щоб отримати залізовуглецевий розплав. Після цього на поверхні розплаву наводять сульфідний шлак. Під час взаємодії сульфідного шлаку з розплавом останній насичується сіркою і створюються необхідні фізико-хімічні умови для протікання реакції $2\text{Cu} + \text{S} = \text{Cu}_2\text{S}$ (у відсутності сульфідного шлаку реакція не протікає).

Далі, перед розділенням розплаву і сульфідного шлаку в розплав вводять дисперсний вогнетривкий матеріал, щільність якого менше ніж щільність розплаву, але більше ніж щільність сульфідів, а температура плавлення більше температури рідкого металу, який рафінують. В якості вогнетривкого матеріалу можливе використання Al_2O_3 з добавкою оксиду цирконію ZrO_2 , щільність якого 5010кг/м^3 , а температура плавлення 2054°C . Фракційність дисперсного вогнетривкого матеріалу вибирають в межах 1-10мм.

Після витримки розплаву під сульфідним шлаком їх розділяють. Операція скачування шлаку з поверхні металу добре відома металургам і зазвичай здійснюється шляхом механічного згрібання шлаку з поверхні розплаву. З метою підвищення ступені вилучення міді з розплаву можуть мати місце проміжні операції оновлення шлаку (розділення металу і шлаку), тобто кількаразове повне або часткове скачування шлаку і наведення свіжого шлаку. Таким способом досягається підвищення кратності шлаку при рафінуванні.

На цьому процес видалення міді з залізовуглецевого розплаву (процес рафінування) закінчується.

Приклади реалізації способу видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що заявляється.

Чавун розплавляли у індукційній плавильній печі ємністю 200кг. Після розплавлення шихти і утворення залізовуглецевого розплаву відбирали пробу сплаву на хімічний аналіз.

Після цього на поверхні розплаву наводили сульфідний шлак шляхом введення в металеву ванну 6,5кг суміші з порошку сірки та сульфиду заліза. Матеріали вводили протягом 10 хвилин у струмі аргону.

Далі, перед розділенням розплаву і сульфідного шлаку в розплав вводили дисперсний вогнетривкий матеріал, який уявляв собою Al_2O_3 з добавкою оксиду цирконію ZrO_2 , щільність якого 5010кг/м^3 , а температура плавлення 2054°C . Фракційність дисперсного вогнетривкого матеріалу вибирали в межах 1-10мм. Введення вогнетривкого матеріалу до об'єму металу здійснювали у струмі аргону за допомогою погрудної фурми протягом 4 хвилин.

Розплав витримували протягом 5 хвилин для взаємодії шлаку та дисперсного вогнетривкого матеріалу з розплавом металу.

Далі розділяли розплав металу і шлак протягом 2 хвилин. Брили пробу на хімічний аналіз і випускали плавку.

В Таблиці 1 приведені результати використання способу, що заявляється.

Таблиця 1

№	Концентрація сірки і міді в розплаві у контрольні моменти плавки				Загальна тривалість циклу рафінування, хвилини
	Після розплавлення, мас. %		Після введення дисперсного вогнетривкого матеріалу і розтігання сульфідного шлаку і розплаву, мас. %		
	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	
1	0,26	1,46	0,65	0,70	10+4+5+2=21
2	0,10	1,40	0,60	0,73	
3	0,19	1,00	0,74	0,53	
4	0,10	0,53	0,75	0,29	

В Таблиці 2 приведені результати використання способу прототипу.

Таблиця 2

№	Концентрація сірки і міді в розплаві у контрольні моменти плавки				Загальна тривалість циклу рафінування, хвилини
	Після розплавлених, %		Після розділення сульфідного шлаку і розплаву, %		
	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	
1	0,26	1,46	0,75	0,82	10+15+3=28
2	0,10	1,40	0,67	0,89	
3	0,19	1,00	0,82	0,63	
4	0,10	0,53	0,84	0,37	

Порівняння приведених результатів свідчить, що при використанні способу, що заявляється:

- загальна тривалість циклу рафінування скорочується на 25%;
- ступінь видалення міді збільшується в середньому в 1,3 рази.

Тобто, способом видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що заявляється, вирішується задача винаходу - скорочення загальної тривалості циклу рафінування за рахунок скорочення витримки розплаву під сульфідним шлаком, а також більш повне розділення фаз розплаву.