



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90156** (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 ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ МІДІ З ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВОГО РОЗПЛАВУ

1

(21) а200801293  
(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, A, 15.03.2004  
RU, 2237733, C2, 10.10.2004  
US, 3244574, 28.01.1969

2

JP, 7062412, A, 07.03.1995  
JP, 9143586, A, 03.06.1997  
WO, 2007028556, A1, 15.03.2007  
(57) Спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, одержаного плавленням металеві шихти, що включає наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву, розділення розплаву і сульфідного шлаку, введення в розплав присадки алюмінію, наступне розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, який **відрізняється** тим, що після розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, розплав фільтрують через керамічний фільтр.

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

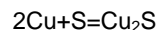
Залежність властивостей сталі від вмісту домішок кольорових металів і ступінь їх впливу на окремі характеристики металопродукції дуже різні. З усіх домішок кольорових металів в сталі найбільш несприятливою домішкою за умовами видалення являється мідь. Постійно накопичуючись в сталі, мідь погіршує умови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

Для видалення розчиненої міді з залізовуглецевих розплавів широке використання знаходить обробка розплаву шлаками. Зазначена технологія відносно проста в реалізації. Для вилучення міді з залізовуглецевих розплавів використовується підвищена спорідненість міді до сірки в порівнянні з залізом. Сульфідизація міді може бути здійснена за допомогою елементарної сірки або сульфіду 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 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, поглинає (розчиняє) сульфід міді, який утворюється по зазначеній реакції.

Загальними ознаками рішення, що заявляється, і аналога являються: спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву, розділення розплаву і сульфідного шлаку.

Збільшення вилучення міді з залізовуглецевого розплаву в указаному способі можна лише за рахунок збільшення кількості шлаку, тобто за ра-

(19) **UA** (11) **90156** (13) **C2**

хунок додаткових витрат матеріалів, які утворюють шлак.

Відомий також спосіб рафінування залізовуглецевих розплавів від міді, в якому метал, що містить домішки міді, розплавляють у плавильному агрегаті і наводять на поверхні розплаву сульфідний шлак, який утворений з сульфідів заліза і алюмінію. 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.Shirmpo, Y.Fukaya, T.Ishikawa, O.Ogawa. - Metallurgical and Materials Transactions B. - №12. - V. 28B. - 1997. - P. 1029-1037). При необхідності збільшення ступеню рафінування від міді 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. Зазначений спосіб забезпечує видалення міді з залізовуглецевих розплавів завдяки фізико-хімічній взаємодії сульфідного шлаку і розплаву. В процесі витримки розплаву під сульфідним флюсом мідь переходить до шлаку за реакцією  $2\text{Cu}+\text{S}=\text{Cu}_2\text{S}$ .

Загальними ознаками рішення, що заявляється, і аналога являються: спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву, 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 збільшення кількості шлаку, тобто за рахунок додаткових витрат матеріалів, які утворюють шлак.

Як прототип вибрано спосіб видалення міді з залізовуглецевого розплаву за патентом України на винахід №65346, МПК C21C1/04, дата подачі заявки 15.07.2003.

Сутність способу полягає в тому, що в способі видалення міді з залізовуглецевого розплаву, який включає плавлення металу, наведення сульфідного шлаку на поверхні розплаву, витримку розплаву під сульфідним шлаком, наступне розділення розплаву і сульфідного шлаку, після розділення розплаву і сульфідного шлаку в розплав присаджують алюміній з наступним розділенням розплаву і шлаку, що утворився.

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 ( $2\text{Cu}+\text{S}=\text{Cu}_2\text{S}$ ). Після витримки розплаву під сульфідним шлаком їх розділяють. Після розділення металу і шлаку в розплав присаджують алюміній. Після присадки алюмінію в об'єм металу утворюється значна кількість неметалевих включень у вигляді сульфідної фази на основі сульфідів алюмінію і заліза, що насичена міддю. Розплав витримують певний час, протягом

якого включення сульфідної фази поступово спливають на поверхню металу - великі швидше, дрібні повільніше - з утвореннями на поверхні розплаву шару сульфідного шлаку. Далі, після витримки розплаву і шлаку, що утворився після присаджування алюмінію, розділяють.

Спосіб-прототип забезпечує збільшення ступеня видалення міді із залізовуглецевого розплаву без зростання витрат речовин, що утворюють сульфідний шлак. Але для виділення сульфідної фази (сульфіди алюмінію і заліза) із розплаву необхідна тривала витримка розплаву після присадки алюмінію, 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 бгк суміші з порошку сірки та сульфиду заліза. Матеріали вводили протягом 10 хвилин у струмі аргону. Після цього ще 5 хвилин витримували метал під шаром сульфідного шлаку, що утворився, і видаляли сульфідний шлак з поверхні металу протягом 2 хвилин. Після повного очищення дзеркала металу від сульфідного флюсу, відбирали пробу металу на хімічний аналіз та присаджували до розплаву алюміній (до 1хв.). Далі витримували метал протягом 10 хвилин до закінчення формування нового шару сульфідної фази на його дзеркалі і потім видаляли цей сульфідний шлак з поверхні металу. Потім відбирали остаточну пробу металу для аналізу та здійснювали випуск розплаву у розливальний ківш. Таким чином, повний цикл обробки тривав протягом приблизно 28 хвилин, з яких 10 хвилин це витримка після присадки алюмінію. Початковий вміст міді в розплавленому металі склав 1,46мас.%. Після обробки сульфідним флюсом концентрація міді знизилась до 0,82мас.%, а після присаджування алюмінію і витримки протягом 10 хвилин за результатами хімічного аналізу вміст міді зменшився до 0,73мас.%. Тобто загальний ступінь рафінування склав  $(1,46-0,73)/1,46 \cdot 100\% = 50\%$ . Ступінь рафінування за рахунок присаджування алюмінію до металевого розплаву, який насичений сіркою, склав  $(0,82-0,73)/0,82 \cdot 100\% = 10,97\%$ . Як показали результати металографічних досліджень зразків металу, які були відібрані разом з другою пробую на хімічний аналіз, після 10 хвилинної витримки метал ще містить досить великі сульфідні неметалеві включення, які насичені міддю. Так, на шліфі під мікроскопом на площі 0,12х0,16мм 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 після присадки алюмінію.

нію, 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, розділення розплаву і сульфідного шлаку, введення в розплав присадки алюмінію, наступне розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, відповідно до винаходу, після розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, розплав фільтрують через керамічний фільтр.

Зазначені ознаки складають сутність винаходу.

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, розділення розплаву і сульфідного шлаку, введення в розплав присадки алюмінію, наступне розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, фільтрування розплаву через керамічний фільтр після розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, забезпечує скорочення витримки розплаву після присадки алюмінію, а також більш повне розділення фаз розплаву.

Пояснюється це тим, що відмітні ознаки способу (після розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, розплав фільтрують через керамічний фільтр) в сукупності з істотними ознаками, спільними з прототипом, забезпечують наступні особливості способу.

- видалення сульфідних включень, що утримують мідь, виконують фільтрацією розплаву;
- видалення сульфідних включень фільтрацією розплаву не вимагає тривалої витримки розплаву (не чекають поки спливають всі сульфідні включення);
- тривалість циклу рафінування скорочується;
- досягається більш повне розділення фаз розплаву (більш повне видалення сульфідних включень, що утримують мідь).

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

Металеу 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). 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 кількарізове повне або часткове скачування шла-

ку і наведення свіжого шлаку. Таким способом досягається підвищення кратності шлаку при рафінуванні.

Після остаточного (кінцевого) розділення металу і шлаку в розплав присаджують алюміній. Це призводить до утворення в об'ємі розплаву, який насичений сіркою після взаємодії з сульфідним шлаком, часток сульфідної фази на основі сульфідів алюмінію і заліза. Алюміній присаджують в розплав після остаточного розділення розплаву і сульфідного шлаку. Якщо присаджувати алюміній в розплав до розділення металу і шлаку, то це призведе до зменшення ступеню видалення міді з розплаву та додаткових витрат матеріалів, що утворюють шлак. Присаджений алюміній розподіляється між металом і шлаком та порушує фізико-хімічну рівновагу між ними, що призводить до втрати оптимального для видалення міді складу шлаку, що в свою чергу спричиняє зменшення коефіцієнту розподілу міді між металом і шлаком і відповідно знижує ступінь видалення міді. Частинки сульфідів алюмінію і заліза, що утворилися, поглинають мідь з розплаву, що забезпечує зменшення концентрації міді в ньому.

Далі розплав і утворений після присадки алюмінію шлак знову розділяють (наприклад, шляхом механічного скачування шлаку гребком). Якщо не розділяти розплав і шлак, що утворився після присаджування алюмінію, це призведе до зменшення ступеню видалення міді з розплаву, так як під час подальших дій по доведенню металу до заданого хімічного складу мідь, що перейшла до цього шлаку повернеться до розплаву і відповідно зменшить досягнуту ступінь видалення міді.

Після розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, розплав фільтрують через керамічний фільтр без тривалої витримки розплаву. В якості керамічного фільтра можуть бути, наприклад, використані фільтри типу Vukorog HTX або Vukorog HT, виробництва фірми LANIK, Чеська Республіка. В процесі фільтрування з розплаву видаляються сульфідні включення, що утримують мідь.

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

Конкретні приклади реалізації способу видалення міді з залізовуглецевого розплаву, що заявляється.

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

Після цього на поверхні розплаву наводили сульфідний шлак. Для наведення сульфідного шлаку використовували порошкоподібні сірку та сульфід заліза у загальній кількості 10кг. Розплав обробляли шлаком протягом 12 хвилин. Після цього їх розділяли (2хв.) і знову брали пробу на хімічний аналіз (0,5хв.).

Далі в сплав присаджували чушковий алюміній у кількості 2кг і протягом 5хвилин чекали утворення нового шлаку на дзеркалі розплаву. Далі знову розділяли сульфідний шлак і розплав. Очистивши дзеркало металу від сульфідної фази брали пробу металу на хімічний аналіз.

Після розділення розплаву і шлаку, що утворився від присадки алюмінію, розплав фільтрували крізь два керамічні фільтри типу Vukorog НТХ пористістю 10ppr товщиною 50мм, які були розмі-

щені один за одним. Після фільтрування розплаву також брали пробу на хімічний аналіз.

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 розділення сульфідного шлаку і розплаву мас. %		Після присаджування алюмінію, витримки протягом 5 хвилини і розділення розплаву і шлаку, мас. %		Після фільтрації розплаву, мас. %		
	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	
1	0,26	1,6	0,75	0,81	0,28	0,72	0,18	0,39	12+2+0,5+5=19,5хв.
2	0,10	1,4	0,67	0,89	0,31	0,75	0,21	0,43	
3	0,19	1,0	0,82	0,63	0,29	0,56	0,22	0,30	
4	0,10	0,53	0,84	0,37	0,26	0,29	0,16	0,21	

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 розплавлення, мас. %		Після розділення сульфідного шлаку і розплаву, мас. %		Після присаджування алюмінію, витримки протягом 10 хвилин і розділення розплаву і шлаку, мас. %		
	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	[S]	[Cu]	
1	0,25	1,50	0,69	0,77	0,28	0,70	12+2+0,5+10=24,5хв
2	0,10	1,50	0,66	0,79	0,30	0,73	
3	0,19	1,00	0,70	0,63	0,30	0,53	
4	0,10	0,50	0,85	0,35	0,32	0,29	

Порівняння результатів використання способу, що заявляється, з результатами, що одержані за способом прототипом свідчать, що при використанні способу, що заявляється:

- загальна тривалість циклу рафінування скорочується на 20%;
- ступінь видалення міді збільшується в 1,7 рази.

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