

Изобретение относится к металлургии, в частности к производству цветных металлов и сплавов на их основе, например, в индукционных или пламенных печах.

Известен способ защиты поверхности металла от окисления в плавильных печах и миксерах, включающий нанесение слоя тщательно прокаленного древесного угля [1]. При нанесении на поверхность расплава слоя древесного угля и поддержании его высоты на уровне 250-400 мм в течение всего процесса переплава возможно получение меди с низким содержанием кислорода. Однако, при этом из-за высокой длительности процесса его производительность низка. Кроме этого, в связи с опасностью науглероживания металла за счет образования карбидов легирующих и основных элементов и понижения вследствие этого прочностных и пластичных свойств, не допускается использование защитных покрытий на основе древесного угля при плавлении алюминиевых и кремниевых бронз, латуней и никелевых сплавов [2].

Известны также способы рафинирования, модифицирования и микролегирования металлов, включающие проведение плавки под слоем специальных флюсов, содержащих раскислительные, модифицирующие микролегирующие компоненты. Например, для раскисления и микролегирования бором меди используют флюс, содержащий 50% карбида кальция, 35% оксида кальция и 15% буры [1]. Однако активное окисление такого флюса кислородом воздуха приводит к быстрому понижению концентрации карбида кальция, что заставляет использовать графитовый колокол для ввода флюса на поверхность расплава или проводить плавку в вакууме. Оба варианта существенно понижают технологичность и эффективность процесса.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому техническому решению (прототипом) является способ переплава латуней, включающий введение на поверхность расплава металла хлоркалийевого флюса, дополнительно содержащего 15-19 % мас. молотого кокса или графитовой стружки в качестве восстановителя [3]. При этом, по сравнению с использованием флюса, не содержащего углерод, несколько снижается угар металла, сокращается длительность плавки и расход электроэнергии.

Недостатком известного способа является невозможность существенного повышения качества металла, так как он не обеспечивает активацию процессов рафинирования, микролегирования и модифицирования переплавляемого металла.

Другим недостатком известного способа является высокий расход углеродного материала (15-19% мас. от загрузки флюса), к качеству которого (в частности по содержанию серы и фосфора) предъявляются жесткие требования. В ряде случаев, например, при переплаве алюминия, алюминиевых и кремниевых бронз, латуней и никелевых сплавов, введение больших количеств углеродсодержащих компонентов неизбежно вызывает загрязнение металла за счет образования карбидов [2].

Среди недостатков, присущих прототипу и другим известным способам переплава металлов с использованием углеродсодержащих флюсов, следует отметить трудности модифицирования и микролегирования металлов, связанные с высоким угаром (окислением) модифицирующих и микролегирующих добавок. Отмеченное в [3] изменение вязкости шлака к концу плавки (вплоть до перехода его в порошкообразное состояние) дополнительно ухудшает защиту переплавляемого металла от окисления, о чем свидетельствует рост содержания окиси алюминия в шлаке.

Основной причиной указанных недостатков является отсутствие надежной защиты расплавов металла и флюса от доступа кислорода воздуха, что в условиях повышенной температуры, имеющей место на поверхности расплава, ведет к быстрому окислению как компонентов флюса, так и металла. Введение в состав флюса углерода в виде молотого кокса или графитовой стружки лишь в небольшой степени ингибирует протекающие на поверхности расплава окислительные процессы из-за незначительной площади контакта расплава с частицами углеродного материала. Кроме того, введение указанных углеродных материалов практически не позволяет ограничить доступ кислорода к поверхности расплава.

При использовании углеродных материалов в принципе возможно протекание процессов восстановления оксидов до металлов за счет создания высокой концентрации восстановителя (монооксида углерода - CO) над поверхностью расплава [3]. Однако при осуществлении процесса по известному способу [3] данный маршрут раскисления металла и флюса, по-видимому, не является значимым. Это обусловлено низкой стационарной концентрацией CO над расплавом как из-за уноса его путем конвекции, так из-за незначительной скорости газификации используемых углеродных материалов, что связано с их низкой удельной поверхностью ($\leq 1-2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Некоторое снижение расхода электроэнергии при осуществлении переплава по прототипу [3] по-видимому связано с дополнительным разогревом верхнего слоя расплава за счет теплоты сгорания добавляемых углеродных материалов. Однако эта экономия не может быть значительной из-за высоких потерь тепла излучением при отсутствии эффективной теплоизоляции зеркала расплава.

Техническим эффектом заявляемого изобретения является повышение качества металла за счет активации процессов рафинирования, микролегирования и модифицирования переплавляемого металла, а также существенное снижение расхода электроэнергии, связанное с уменьшением потерь тепла излучением с поверхности расплава.

Указанный технический эффект достигается тем, что в известном способе переплава металлов и сплавов, включающем подачу на поверхность расплава флюсообразующих и рафинирующих смесей, содержащих углеродные материалы, в качестве углеродных материалов используют терморасщепленный графит или графит, способный к терморасщеплению при нагревании, в количестве M_y , равном

$$M_y = (1,5-6,0) \cdot (v_r/v_{фл}) \cdot (1/K_b) \cdot M_{фл},$$

где 1,5-6,0 - эмпирический коэффициент,

v_r - насыпная плотность подаваемого на поверхность расплава графитового материала (кг/дм^3);

$v_{фл}$ - насыпная плотность флюсообразующей смеси (кг/дм^3);

K_b - коэффициент увеличения объема подаваемого на поверхность расплава графитового материала при нагревании;

$M_{фл}$ - масса флюсообразующих компонентов смеси (кг).

Отличием заявляемого способа от прототипа является то, что вместо молотого кокса или графитовой стружки в качестве углеродного материала используют терморасщепленный графит или графит, способный к терморасщеплению при нагревании в диапазоне температуры, которая имеет место на поверхности расплава.

Реализация заявляемого способа возможна в нескольких вариантах.

По одному из вариантов во флюсообразующие и рафинирующие смеси вводят терморасщепленный графит, полученный предварительно любым из известных способов, в том числе путем термического или химического (реагентного) расщепления соединений интеркалирования графита [4, 5].

По другому варианту во флюсообразующие и рафинирующие смеси вводят любые соединения интеркалирования графита, способные к терморасщеплению, получаемые любыми способами [4, 6]. В качестве таких соединений могут быть использованы, например, соединения интеркалирования графита с кислотами Бренстеда и Льюиса, такими как HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , CF_3COOH , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , соединения интеркалирования графита с металлами, такими как K, Na, Mg, Ca, Sr, а также остаточные соединения указанных соединений интеркалирования графита, полученные химическими или электрохимическими способами.

По третьему варианту во флюсообразующие и рафинирующие смеси вводят содержащие графит смеси, нагревание которых позволяет получать терморасщепленный графит. Отметим, что такие смеси не являются соединениями интеркалирования графита, а представляют собой механические смеси графита с расщепляющим агентом. Компоненты таких смесей при комнатной температуре в химические реакции между собой не вступают и допускают хранение в течение неограниченного времени. При нагревании таких смесей происходит образование терморасщепленного графита. В качестве расщепляющих агентов в указанных смесях могут быть использованы, например, перхлораты и нитраты металлов, хлорное железо и хлорная кислота [7].

Указанные варианты допускают реализацию заявляемого изобретения в различных модификациях. Отметим возможность применения терморасщепленного графита и графита, способного к терморасщеплению при нагревании, как в виде порошка, так и в виде гранул, блоков, таблеток, в том числе и полученных с использованием различных связующих.

Возможной модификацией заявляемого способа является совместное применение терморасщепленного или терморасщепляющегося графита и известных раскисляющих материалов, в том числе и содержащих углерод.

Указанные варианты заявляемого изобретения имеют лишь иллюстративный характер и не ограничивают объема заявляемого изобретения.

При реализации заявляемого изобретения в случае переплава предварительно окисленной меди с содержанием кислорода 0,10-0,12 % мас. улучшается качество металла за счет снижения содержания кислорода до 0,001-0,02 % мас. против 0,07-0,08 % мас. при реализации прототипа.

При переплаве и микролегировании медных сплавов использование заявляемого способа позволяет увеличить содержание микролегирующего элемента бора в металле в 3-6 раз за счет снижения его угара.

Кроме того, по сравнению с прототипом существенно (по крайней мере на 20%) снижается расход электроэнергии.

Указанный технический эффект, по нашему мнению, обусловлен в первую очередь за счет высокоэффективной теплоизоляции поверхности расплава и надежной его изоляции от воздуха слоем терморасщепленного графита.

Терморасщепленный графит представляет собой низкоплотный углеродный материал ($\nu = 0,001-0,005 \text{ кг/дм}^3$) с высокой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 30-100 \text{ м}^2/\text{г}$), червеобразные частицы которого переплетены между собой и образуют труднопроницаемую для газов теплоизолирующую массу [4].

Фактически, при реализации заявляемого изобретения на поверхности расплавленного металла формируется устойчивое слоистое защитное покрытие следующего строения, К поверхности металла примыкает слой расплавленных флюсообразующих, микролегирующих и рафинирующих компонентов, над которым расположена газовая полость, ограниченная сверху слоем терморасщепленного графита. Нижняя часть указанного слоя терморасщепленного графита имеет температуру, близкую к температуре расплава, а верхняя имеет температуру, близкую к температуре окружающей среды. Очевидно, что газовая полость образуется в результате газификации нижней, раскаленной части слоя терморасщепленного графита медленно диффундирующим через него кислородом воздуха [8]. Поскольку скорость диффузии кислорода через труднопроницаемый для газов слой терморасщепленного графита низка, а условия для газификации имеются только в нижней части этого слоя, то указанная газовая полость заполнена преимущественно монооксидом углерода (CO). В результате этого над поверхностью расплава образуется зона с высокой стационарной концентрацией CO, что способствует протеканию процессов раскисления флюса и металла и препятствует угару легирующих добавок. Отметим, что указанная газовая полость практически полностью устраняет возможность непосредственного контакта углеродного материала с поверхностью расплава и, следовательно, науглероживания металла. Кроме того, образующееся слоистое покрытие препятствует проникновению вредных газовых примесей (водорода, азота) к поверхности расплава и их растворению в переплавляемом металле.

Дополнительным эффектом формирования на поверхности металла такой слоистой структуры является практически полное устранение потерь тепла излучением с поверхности расплава, что приводит к значительному снижению расхода электроэнергии (либо другого энергоносителя).

Таким образом, приведенный комплекс свойств сформированного защитного покрытия обеспечивает достижение технического эффекта изобретения.

Экспериментальным путем определено количество терморасщепленного графита ($M_{\text{г}}$) или графита, способного к терморасщеплению при нагревании, необходимое для достижения технического эффекта изобретения. Заявляемый диапазон параметра $M_{\text{г}}$ определяется согласно эмпирической формулы:

$$M_y = (1.5-6,0) \cdot (v_f/v_{фл}) \cdot (1/K_B) \cdot M_{фл}.$$

При расходе терморасщепленного или способного к терморасщеплению графита менее $1,5 \cdot (v_f/v_{фл}) \cdot (1/K_B) \cdot M_{фл}$ (нижний заявляемый предел) технический эффект изобретения не достигается по параметрам качества металла и экономии электроэнергии, так как при этом количество терморасщепленного графита недостаточно для образования защитного слоя.

Увеличение расхода терморасщепленного или способного к терморасщеплению графита более $6,0 \cdot (v_f/v_{фл}) \cdot (1/K_B) \cdot M_{фл}$ (верхний заявляемый предел) нецелесообразно, так как не ведет к улучшению параметров качества металла и снижению расхода электроэнергии против достигнутых величин.

При осуществлении заявляемого способа использовали модифицированную индукционную печь типа ИСТ-0,25 с диаметром плавильного пространства 350 мм и высотой 470 мм. Переплавку подвергали отходы и лом электротехнической меди с предварительным окислением металла путем подачи оксида меди и продувки воздухом для снижения концентрации загрязняющих примесей (Fe, Al, Sn). После снятия окислительного шлака производили отбор проб металла для определения содержания в нем кислорода. Обычно содержание кислорода на этой стадии составляло 0,10-0,12% мас. и принималось нами в качестве исходной концентрации кислорода в переплавляемом металле. Затем в печь загружали флюсовую смесь в количестве 8-12 кг, что составляло ~5% от массы переплавляемого металла. Для каждой плавки масса загрузки металла составляла 200 кг. При переплаве медных отходов использовали стандартный хлоркалийевый флюс [3] (обозначен нами далее как флюс "А") или флюс, содержащий (% мас.) 50 карбида кальция, 35 оксида кальция и 15 буры [2] (обозначен нами далее как флюс "В"). При осуществлении способа по прототипу в печь дополнительно вводили молотый доменный кокс или графит, а по заявляемому способу - терморасщепленный или терморасщепляющий графит. Для определения возможности масштабирования процесса осуществлен опытно-промышленный переплав электротехнической меди в индукционной печи типа ИЛК-6 с загрузкой 5 т отходов и лома и 120 кг флюса В по описанной выше технологии.

Отливки из бронзы получали переплавом кондиционных отходов бронзы марки Бр. ОЦ 10-2 в модифицированной индукционной печи типа ИСТ-0,25 при загрузке лома 200 кг. Переплав вели по следующей технологии. Одновременно с ломом в печь загружали 8-12 кг хлоркалийевого флюса (флюс А), после полного расплавления металла и снятия шлака проводили модифицирование сплава бором с использованием 8 кг флюса, состоящего из 90% мас. буры и 10% мас. порошка магния (обозначен нами далее как флюс "С"). Дополнительно вводили молотый доменный кокс или графит при осуществлении переплава по прототипу или терморасщепляющий графит согласно заявляемому способу. Качество получаемых отливок бронзы оценивали по количеству введенного в металл микролегирующего компонента бора, а также определением твердости (НВ), предела прочности и относительного удлинения стандартных образцов металла.

При проведении переплава по прототипу в качестве углеродных материалов использовали молотый доменный кокс или молотый электродный графит марки ЭГО-100 с размерами частиц 0,5-5 мм.

Терморасщепленный графит (ТРГ) получали нагреванием в вертикальной трубчатой печи фирмы "Foseco Trading AG" при 1000°C [9] соединения интеркалирования графита с серной кислотой - остаточного бисульфата графита (ОБГ). Остаточный бисульфат графита получали последовательной обработкой порошка природного чешуйчатого графита марки ГТ-1 концентрированным водным раствором хромового ангидрида и концентрированной серной кислотой с последующей обработкой окисленного графита водой и сушкой конечного продукта [10].

В качестве соединений интеркалирования графита, используемых в виде добавок к флюсообразующим, микролегирующим и рафинирующим смесям, применяли остаточный бисульфат графита [10], а также стабилизированный остаточный нитрат графита (ОНГ). Последний синтезировали последовательной обработкой порошка природного чешуйчатого графита марки ГТ-2 дымящей азотной кислотой, ледяной уксусной кислотой, водой и сушкой конечного продукта [11].

В качестве содержащих графит смесей, способных к образованию терморасщепленного графита, использовали бинарную механическую смесь (БМС), содержащую равные весовые количества природного чешуйчатого графита марки ГТ-1 и моногидрата перхлората магния [7].

Значения насыпной плотности образцов ТРГ ($v_f, \text{кг/дм}^3$) и коэффициента увеличения объема при нагревании подаваемого на поверхность расплава терморасщепляющегося графита (параметра K_B для ОБГ, ОНГ и БМС) определяли по следующей методике. Известный, объем (V_0) образца терморасщепляющегося графита вносили на 2 мин в металлическую кювету, предварительно установленную в разогретую до 1000°C муфельную печь. После этого кювету с образовавшимся терморасщепленным графитом извлекали из печи, определяли массу ТРГ (m) и значение занимаемого им объема (V_k) после насыпания в измерительный цилиндр в условиях свободного падения частиц ТРГ под действием силы тяжести. Значения параметров v_f и K_B определяли как среднее арифметическое из трех параллельных измерений с использованием следующих соотношений: $v_f = m/V_k$, $K_B = V_k/V_0$.

Конкретные варианты осуществления заявляемого способа иллюстрируют примеры.

Пример 1 (сравнительный, по прототипу). В индукционную печь типа ИСТ-0,25 загружают 200 кг отходов и лома электротехнической меди и плавят их с подачей оксида меди и продувкой воздухом. После снятия окисленного шлака содержание кислорода в металле составляет 0,12 % мас. Затем в печь подают 8 кг хлоркалийевого флюса (флюс А), содержащего 1,5 кг молотого доменного кокса. По завершении плавки получают медь с содержанием кислорода 0,08 % мас. Расход электроэнергии, пошедший на плавку принят равным 1,00.

Пример 2. (сравнительный, по прототипу). Процесс ведут как в примере 1, но вместо 1,5 кг молотого доменного кокса используют 1,5 кг молотого электродного графита. Получают металл с содержанием кислорода 0,07 % мас. Относительный расход электроэнергии равен 1,00.

Пример 3 (сравнительный, по известному способу [2]). Процесс ведут как в примере 1 (исходное содержание кислорода в меди равно 0,1 % мас), но при загрузке 8 кг флюса В, содержащего 50% мас.

карбида кальция, 35 % мас. оксида кальция и 15 % мае. буры, без дополнительного введения других углеродных материалов. Получают медь с содержанием кислорода 0,02 % мас. Относительный расход электроэнергии равен 1,05, то есть на 5% выше, чем по прототипу.

Пример 4-14. Процесс ведут как в примере 1, но варьируя тип и расход используемого флюса, а также природу и характеристики (насыпную плотность и параметр K_b) используемого терморасщепленного графита или графита, способного к терморасщеплению. Данные приведены в табл.1.

Пример 15. Процесс ведут как в примере 3, но переплаву подвергают 5т отходов и лома электротехнической меди в индукционной печи типа ИЛК-6 с исходным содержанием кислорода 0,10% мае. Использовали 120 кг флюса В и 0,69 кг стабилизированного остаточного нитрата графита (ОНГ с параметром K_b , равным 255. Результаты приведены в табл.1.

Пример 16. В индукционную печь типа ИСТ-0,25 загружают 200 кг кондиционных отходов бронзы марки Бр.ОЦ 10-2 с подачей хлоркалийевого флюса А. После полного расплавления металла снимают шлак и в печь подают 8 кг флюса С, содержащего 90 % мас. буры и 10 % мас. порошка металлического магния. По окончании плавки получают металл с характеристиками, приведенными в табл.2.

Примеры 17-18. Процесс ведут как в примере 16, но с подачей в печь вместе с флюсом С 1,5 кг молотого доменного кокса (пример 17) или 1,5 кг молотого электродного графита (пример 18) в соответствии с прототипом. Характеристики полученной бронзы приведены в табл.2.

Пример 19. Процесс ведут как в примере 16, но с подачей в печь 0,011 кг стабилизированного остаточного нитрата графита (ОНГ). Результаты приведены в табл.2.

Примеры 20-24. Процесс ведут как в примере 19, но варьируя количество используемого стабилизированного остаточного нитрата графита. Результаты приведены в табл.2.

Таким образом, для достижения технического эффекта изобретения (повышения качества металла за счет активации процессов рафинирования, микролегирования и модифицирования переплавляемого металла, а также снижения расхода электроэнергии, связанного с уменьшением потерь тепла излучением с поверхности расплава) на поверхность расплава необходимо вводить терморасщепленный графит или графит, способный к терморасщеплению, в количестве M_y , равном

$$M_y = (1,5-6,0) \cdot (\nu_r / \nu_{фл}) \cdot (1/K_b) \cdot M_{фл}.$$

Положительный эффект от использования заявляемого технического решения состоит в существенном повышении качества переплавляемого металла при одновременном снижении расхода электроэнергии и углеродных материалов. Предлагаемый способ прост и может быть реализован в промышленных условиях.

Т а б л и ц а 1

Зависимость относительного расхода электроэнергии и содержания кислорода в металле при переплаве окисленной меди от типа и расхода углеродного материала

№ приме- ра	Угле- род- ный мате- риал	М _у , кг	Флюс ^б		Эмпи- риче- ский коэф- фици- ент	γ _г , кг/дм ³	γ _{фл.} , кг/дм ³	K _в	Содержание кислорода, % мас		Отно- ситель- ный рас- ход элект- ро- энер- гии
			Тип	М _{фл.} , кг					Исх.	Кон.	
1	кокс	1,50	А	8	—	—	1,45	—	0,12	0,080	1,00
2	графит	1,50	А	8	—	—	1,45	—	0,12	0,070	1,00
3	—	—	В	8	—	—	1,50	—	0,10	0,020	1,05
4	ТРГ	0,02	А	8	1,50	0,003	1,45	1	0,12	0,020	0,80
5	ТРГ	0,01	В	8	1,00	0,002	1,52	1	0,11	0,015	1,03
6	ТРГ	0,02	В	8	1,50	0,002	1,51	1	0,11	0,005	0,87
7	ТРГ	0,03	В	10	2,00	0,002	1,50	1	0,10	0,003	0,85
8	ТРГ	0,06	В	8	4,00	0,003	1,48	1	0,12	0,002	0,83
9	ТРГ	0,10	В	8	6,00	0,003	1,47	1	0,11	0,001	0,80
10	ТРГ	0,10	В	8	6,50	0,003	1,50	1	0,11	0,001	0,80
11	ОНГ	0,05	В	8	3,80	0,600	1,52	220	0,12	0,001	0,80
12	ОНГ	0,09	В	12	5,00	0,550	1,50	255	0,12	0,001	0,80
13	БМС	0,08	В	9	2,50	0,800	1,51	150	0,11	0,001	0,82
14	БМС	0,13	В	11	3,50	0,800	1,50	160	0,10	0,002	0,81
15 ^в	ОНГ	0,69	В	120	4,00	0,550	1,50	255	0,11	0,001	0,80

^а Переплав 200 кг отходов и лома меди в печи типа ИСТ-0,25.

^б Флюс (% мас.): А — KCl 100; В — CaC₂ 55, CaO 35, Na₂B₄O₇ 15.

^в Переплав 5 т отходов и лома меди в печи типа ИЛК-6.

Таблица 2

Зависимость параметров качества металла, полученного при переплаве кондиционных отходов бронзы Бр.ОЦ 10-2 под флюсом С ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 90 % мас., Mg – 10 % мас.) от типа и расхода углеродного материала. Расход флюса ($M_{\text{фл}}$) для всех плавов равен 8 кг.

№ примера	Углеродный материал	M_y , кг	Эмпир. коэффициент	γ , кг/дм ³	$\gamma_{\text{фл}}$, кг/дм ³	K_v	Содержание бора, %	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное удлинение, %	Твердость, НВ
16	–	0,000	–	–	1,67	–	0,002	29	15	90
17	кокс	1,500	–	–	1,66	–	0,008	29	15	90
18	графит	1,500	–	–	1,63	–	0,008	29	15	92
19	ОБГ	0,011	1,0	0,459	1,63	204	0,008	29	16	94
20	ОБГ	0,017	1,5	0,458	1,66	198	0,020	34	24	125
21	ОБГ	0,028	2,5	0,454	1,61	203	0,030	33	24	125
22	ОБГ	0,045	4,0	0,455	1,63	197	0,040	32	22	123
23	ОБГ	0,068	6,0	0,457	1,62	198	0,050	30	20	115
24	ОБГ	0,071	6,5	0,452	1,63	205	0,060	29	15	110