



Alloying process of cupola iron by means of input into charge structure of briquettes of the worked-out copper-magnesium catalysts is investigated. This technology allows to carry out recycling of expensive metals, such as copper, and to raise strength properties of cast iron melted in a cupola.

О. С. КОМАРОВ, БНТУ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,
И. Б. ПРОВОРОВА, Т. Д. КОМАРОВА, БНТУ

УДК 621,74; 699.131.7

ЛЕГИРОВАНИЕ ВАГРАНОЧНОГО ЧУГУНА МЕДЬЮ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Доминирующей маркой выплавляемого в вагранках серого чугуна является СЧ20. Растущие требования к прочностным свойствам отливок из серого чугуна заставляют литейщиков искать пути повышения его марки. Этого можно добиться, снижая углеродный эквивалент или вводя в состав чугуна легирующие элементы (Ni, Mn, Cu). Но в первом случае возникает опасность отбела в отливках, а во втором случае растет их себестоимость. Тем не менее, второй способ повышения свойств находит распространение при производстве ответственных отливок для автотракторной промышленности. Чаще других элементов для легирования чугуна применяют медь, содержание которой в количестве около 1% позволяет получить чугун марки СЧ25. Себестоимость чугуна этой марки выше, чем нелегированного чугуна.

С целью снижения себестоимости чугуна можно использовать вторичные ресурсы, такие, как отработанный медно-магниевый катализатор, который содержит: 87%CuO; 7,4%MgO; 2,6%Al₂O₃; 0,9%SiO₂ и 0,2%CaO. Этот катализатор представляет собой мягкий легкоразрушаемый гранулированный материал и в естественном виде не может быть использован в вагранке в связи с разрушением при загрузке и выносом газами.

Исходя из этого, необходимо изготовить брикеты, проверить, успеют ли они прогреться до 1000–1100 °С к моменту подхода к плавильному поясу вагранки, изучить кинетику восстановления меди из оксидов газовой средой (СО) и элементами чугуна (С, Si), а также кинетику перехода меди из шлака в расплав чугуна. Время восстановления и перехода меди в металл должно быть сопостави-

мо со временем пребывания расплавленного металла и шлака в горне вагранки.

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

Электродный бой вводили для того, чтобы создать внутри брикета условия для восстановления меди, чугунную 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 изготавливали брикет диаметром 70 мм и высотой 40 мм, в центр которого помещали платино-платинородиевую термопару, после чего его помещали в тигель сверху на болванку из серого чугуна. Зазор между брикетом и стенками тигля засыпали мелким чугунным ломом. Тигель вместе с брикетом устанавливали в разогретую до 1350 °С силитовую печь и с помощью потенциометра фиксировали изменение температуры в центре брикета. Результаты приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что в течение 20–25 мин температура в центре достигает 1100 °С, где могут проходить процессы плавления чугуна и шлака, а также восстановления меди из оксида.

Расчеты энергии Гиббса ($\Delta T G^\circ$) реакцией взаимодействия оксида меди с восстановителями при температуре 1100 °С имеют отрицательное значение (см. таблицу).

Из таблицы следует, что внутри брикета могут протекать процессы восстановления меди уже во

Значения энергии Гиббса для реакций

Реакция	Энергия Гиббса, кДж/г·моль
$\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$	-215
$\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$	-120
$2\text{CuO} + \text{Si} = 2\text{Cu} + \text{SiO}_2$	-590

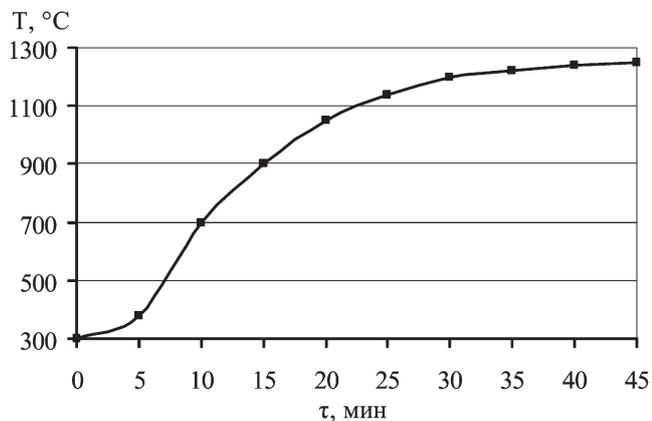


Рис. 1. Изменение температуры центра брикета при нагреве

время ее прогрева по мере опускания шихты в вагранке.

После расплавления брикета и его растворения в шлаке процесс восстановления меди определяется диффузией оксида меди в шлаке к границе шлак-расплав чугуна, диффузией восстановителей (C и Si) в расплаве к этой границе и кинетикой протекания реакции восстановления.

Для изучения кинетики перехода меди из шлака в чугун проведена серия экспериментов, в ходе которых плавку осуществляли в лабораторной силитовой печи. В качестве шлаковых материалов использовали отработанный медно-магнийсодержащий катализатор (87% CuO), ваграночный шлак (41% CaO, 21% SiO₂, 11% MnO₂, 22% Fe₂O₃), мел, хлорид натрия и плавиковый шпат, которые предварительно прокачивали и измельчали до размера частиц 0,1–0,2 мм. В кварцевые тигли с внутренним диаметром 15,5 мм помещали образцы чугуна, содержащего 3,2%С, 2,5%Si, 0,5%Mn, 0,12%Cr. Шлаковые материалы и восстановитель (древесный уголь) смешивали из расчета 1% содержания Cu в чугуне при условии ее полного восстановления и перехода в чугун. Смесь загружали сверху на навеску чугуна, после чего тигли устанавливали в разогретую до температуры 1450 °C 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 плавки изучали влияние времени выдержки расплава в печи, основности шлака и количества затравки

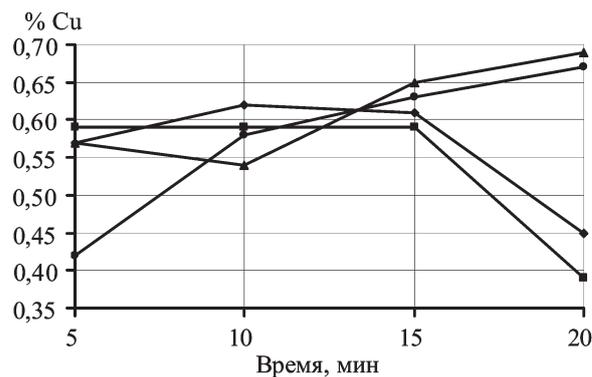


Рис. 2. Влияние времени выдержки после расплавления на содержание меди в различных по высоте слоях слитка: —♦— 5 мм; —■— 20 мм; —▲— 30 мм; —●— 45 мм (чугунная стружка) на переход меди из шлака в металл.

На рис. 2 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.

Время максимального перехода меди из шлака в чугун сопоставимо с временем нахождения расплава шлака и чугуна в горне вагранки или копильнике.

Состав шлака и его вязкость оказывают влияние на коэффициент распределения меди между шлаком и металлом и скорость диффузионного переноса оксида меди в шлаке. Для проверки этого влияния в состав шлака дополнительно вводили 1,2, 3,6 и 4,8% (от навески чугуна) смеси CaCO₃ и CaF₂ с соотношением 4: 1. Результаты показаны на рис. 3. Из рисунка следует, что увеличение основности шлака вначале положительно влияет на среднее содержание меди в слитке, а затем увеличение количества шлака и его вязкости снижает степень легирования чугуна через шлаковую фазу.

Результаты экспериментов по изучению влияния дополнительно введенной в состав шлаковой смеси затравки (чугунной стружки) на переход меди из шлаковой фазы в металл представлены на

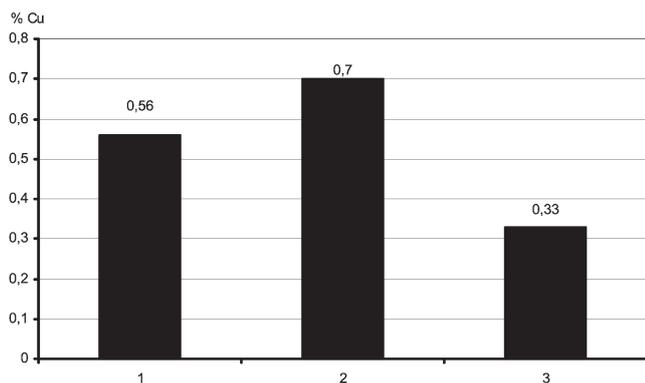


Рис. 3. Влияние основности шлака на усвоение меди чугуном при времени выдержки $\tau = 15$ мин: 1 – 1,2% ($4\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$); 2 – 3,6% ($4\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$); 3 – 4,8% ($4\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$)

рис. 4. Время выдержки расплава в печи во всех случаях было одинаковым (15 мин). Количество чугунной измельченной стружки, добавляемой в шлак, составило 3% от массы слитка.

Анализ полученных результатов показывает, что введение затравки в состав шлаковой смеси приводит к ускорению перехода меди из шлака в металл. Это связано с уменьшением расстояния диффузии. Вместо диффузии к границе шлак – металл происходит диффузия к границе шлак – капли расплавленного в шлаке чугуна и дальнейшая седиментация капель с растворенной медью в расплав. Кроме того, капли чугуна осуществляют восстановление меди уже в шлаке.

Таким образом, установлено, что время выдержки расплава под слоем шлака существенно

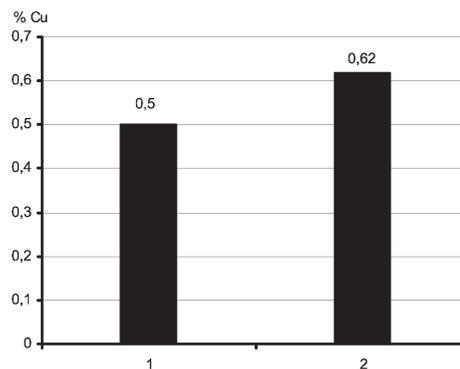


Рис. 4. Влияние добавки чугунной стружки в шлак на среднее содержание меди в слитке: 1 – без затравки; 2 – 3% чугунной стружки

влияет на степень извлечения меди из медьсодержащих отходов. Превышение оптимально необходимой выдержки приводит к обратному переходу меди из металла в шлак. Показано, что проведение процесса восстановления в шлаке и особенно в присутствии капель чугуна обеспечивает ускорение восстановления меди из оксида и ее переход из шлака в расплав чугуна. 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 расплавов чугуна и шлака в горне вагранки или копильнике, что создает предпосылки для легирования ваграночного чугуна за счет использования отработанных медьсодержащих катализаторов.