

На правах рукописи

БАДМАЖАПОВА ИРИНА БЕЛИКТОЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ
ЛАТУНЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК С РЕГЛАМЕНТИРУЕМЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ КРЕМНИЯ, АЛЮМИНИЯ И СВИНЦА**

Специальность 05.16.04. - "Литейное производство"

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2009

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии литейных процессов
Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Эдис Борисович Тен

Официальные оппоненты:

Профессор Московского государственного индустриального университета,
доктор технических наук,

Аркадий Мордухович Кац

Научный редактор журнала «Вторичные металлы»,
кандидат технических наук, профессор

Владимир Николаевич Супрун

Ведущая организация: ОАО «Московский завод по обработке цветных металлов»

Защита состоится **«24» декабря 2009 года** в 10 часов на заседании диссертационного
совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете
«МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС»

Автореферат разослан « » ноября 2009 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.212.132.02
доктор технических наук, профессор



Семин А.Е.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Цветные металлы, в частности медные сплавы, очень востребованы в промышленности. Объемы их производства непрерывно возрастают. При этом, с одной стороны, требования к продукции имеют тенденцию к повышению. С другой стороны, конкурентные условия вынуждают производителей постоянно искать возможности минимизации производственных затрат.

Наиболее очевидным вариантом снижения затрат является максимальное вовлечение в технологический процесс плавки все большего количества более дешёвых вторичных материалов в виде лома и отходов производства. Высокая эффективность их применения обусловлена тем, что при изготовлении заготовок из медных сплавов основная доля затрат приходится на шихтовые материалы. Но дешёвая шихта является, как правило, и низкокачественной ввиду повышенной загрязнённости нежелательными элементами-примесями, такими как кремний, алюминий, железо, марганец, свинец, висмут и др.

Наряду с проблемой дефицита запасов рудного сырья, в последнее время все более актуальной становится проблема утилизации отходов. Увеличение объемов производства приводит к скоплению огромного количества некондиционного лома и отходов, который необходимо утилизировать. Наиболее остро стоит проблема утилизации медных сплавов, в частности латуней, содержащих вредные с точки зрения экологии элементы. В Европе и США с целью повышения качества жизни человека и его безопасности вводят строгие ограничения по содержанию в сплавах вредных для здоровья и жизнедеятельности человека элементов, таких как свинец, висмут, кадмий и др. Поэтому проблема сокращения полезных ископаемых соседствует с проблемой скопления огромного количества отходов, имеющих техногенный характер и требующих утилизации.

В связи с этим актуальным становится исследование процесса и разработка методов рафинирующей обработки жидкой латуни, обеспечивающих эффективное удаление из неё примесей на стадии приготовления сплава. Это позволит максимально использовать низкосортную шихту - лом и отходы и соответственно снизить производственные затраты при производстве качественных литых заготовок. При этом применение технологии рафинирующей обработки расплавов, полученных с применением низкокачественных латунных отходов, позволит решить также проблемы обеспечения требуемого качества и утилизации техногенных отходов.

Цель работы. Исследование условий и закономерностей экстракции примесей кремния, алюминия и свинца из жидкой латуни и разработка технологии её рафинирующей обработки на стадии приготовления расплава для получения качественных литых заготовок.

Научная новизна

1. Показано, что эффективность экстракции примесей кремния и алюминия зависит от технологических факторов, при этом она возрастает при обработке расплава окислителем совместно с флюсом, при небольшом избыточном расходе окисдно-флюсовой смеси, по мере увеличения длительности и повышения температуры обработки, а также интенсивности перемешивания расплава.

2. Установлено, что скорости окисления кремния и алюминия возрастают с увеличением концентрации удаляемой примеси (Pr) по степенной зависимости и описываются уравнениями вида $v_{\text{Pr}} = k \cdot [\text{Pr}]^n$, где показатели степени равны $n = 3$ и $n = 2$ соответственно при окислении кремния и алюминия.

3. Определено значение энергии активации процесса окисления кремния в жидкой латуни ($E \approx 300$ кДж/моль), которое свидетельствует о протекании процесса в переходном режиме, что подтверждается экспериментальными данными о существенном влиянии на кинетику окисления кремния таких факторов как температура и интенсивность перемешивания.

4. Показано, что метод окислительного рафинирования не позволяет удалять свинец из жидкой латуни, но он может быть экстрагирован из латунного расплава путем связывания в интерметаллидные соединения кальция и РЗМ.

Практическая значимость

1. Разработан комплекс технологий рафинирующей обработки жидкой латуни от примесей кремния, алюминия и свинца, применение которых позволяет в случае выявления после расплавления шихты повышенного содержания таких примесей в расплаве оперативно провести соответствующую рафинирующую обработку и обеспечить получение в литых заготовках содержание указанных примесей в регламентируемых пределах.

2. Разработана технология рафинирующей обработки жидкой латуни от примеси кремния, которая включает окислительную экстракцию его из расплава путем воздействия на него окисдно-флюсовой смесью ($\text{ZnO}+\text{NaCl}$) или ($\text{Cu}_2\text{O}+\text{NaCl}$) при температурах 1200-1220 °С, обеспечивая при этом удаление до 67-93 % кремния.

3. Разработана технология рафинирующей обработки жидкой латуни от примеси алюминия, которая включает окислительную экстракцию его из расплава путем воздействия на него окисдно-флюсовой смесью ($\text{ZnO}+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) или ($\text{ZnO}+\text{NaCl}$) при температурах 1200-1220 °С, обеспечивая при этом удаление до 90-96 % алюминия.

4. Разработана технология интерметаллидного рафинирования жидкой латуни от примеси свинца, которая включает обработку расплава кальцием или РЗМ, формирование в нем интерметаллидных фаз и последующее их частичное отделение от расплава. Применение

разработанной технологии позволяет снизить в латуни общее его содержание на 30-40 %, а оставшуюся часть свинца перевести из свободно-металлического в химически связанное нетоксичное состояние. Разработанная технология интерметаллидного рафинирования позволяет также практически полностью очистить латуни от примеси висмута.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены:

- на международной научно-практической конференции “Прогрессивные литейные технологии”, Москва, МИСиС, 2007 и 2009 г.г.;
- на международной конференции «Литейное производство и металлургия. 2008», г. Гомель, Беларусь, 2008 г.;
- на VI ежегодной конференции «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и экологии», Москва, МИСиС, 2008 г.
- на международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы», Москва, МИСиС, 2009 г.
- на девятом съезде литейщиков России, г. Уфа, 2009 г.
- на научных семинарах кафедры технологии литейных процессов Московского института стали и сплавов (2007-2009 г.г.).

Результаты диссертационной работы отражены в 10 публикациях в виде статей и тезисов докладов конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 33 таблицы, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 93 наименований.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2.1. Обзор практики непрерывного и полунепрерывного литья латуни и возникающих при этом проблем приготовления качественного расплава

Рассмотрены промышленные технологии полунепрерывного и непрерывного литья и проблемы изготовления литых заготовок с регламентируемым содержанием примесей. Проанализированы результаты работ, посвященных рафинированию медных сплавов от примесей.

По результатам изучения литературы были сделаны следующие выводы:

- непрерывное и полунепрерывное литье представляется наиболее производительным и эффективным методом получения латунных заготовок;

- потребность в латунных заготовках постоянно возрастает, при этом требования к ним ужесточаются;

- увеличение производства литых заготовок из латуни происходит в основном за счет вовлечения в переработку большего количества вторичных материалов, однако при этом неизбежно возникает проблема их неконтролируемого загрязнения нежелательными примесными элементами, в частности алюминием, кремнием, железом, хромом, свинцом и др.;

- проблема наращивания объема производства при дефиците качественных и дешевых шихтовых материалов может быть решена на основе активного применения рафинирующих процессов при плавке;

- такие примеси, как кремний и алюминий, которые обладают более высоким сродством к кислороду, чем медь и цинк, могут быть удалены из расплава методом окислительного рафинирования;

- такие примеси, как свинец, которые обладают более низким сродством к кислороду, чем цинк, не могут быть удалены из расплава латуни методом окислительного рафинирования. В то же время, свинец имеет большее сродство к РЗМ и кальцию, может образовать с ними тугоплавкие интерметаллидные соединения. Это создает предпосылки для его экстракции из расплава латуни методом интерметаллидного рафинирования.

Применение комплексной технологии обработки низкокачественных латунных отходов позволит решить, наряду с проблемой дефицита сырья, также и проблему утилизации техногенных отходов.

Исходя из вышеизложенного, актуальным представляется исследование процесса и разработка технологии рафинирования латуней с целью получения регламентируемого содержания примесей алюминия, кремния и свинца.

2.2. Методика исследования

Объектами исследования являлись:

- латунь ЛС 60-1 с повышенным содержанием ($0,8 \% ^1$) кремния и кремнистую латунь ЛК 75-0,5 - при исследовании процесса экстракции кремния;
- латунь Л60 с $0,07 \%$ алюминия и с повышенным содержанием ($\sim 0,6 \%$) алюминия для проведения промышленных экспериментов - при исследовании процесса экстракции алюминия;
- латунь ЛС58-3 - при исследовании процесса экстракции свинца.

Для окислительной экстракции из жидкой латуни кремния и алюминия в качестве рафинирующих компонентов из многочисленного перечня были выбраны следующие:

- в качестве окислителя - оксид цинка ZnO и оксид меди Cu_2O как компоненты, содержащие кроме кислорода только элементы, входящие в состав латуни, т. е не загрязняющие её новыми примесными элементами;
- в качестве флюса - хлорид натрия $NaCl$ и буру $Na_2B_4O_7$ как наиболее доступные, дешёвые и экологичные компоненты.

Для экстракции из латуни свинца в качестве интерметаллидообразователей использовали РЗМ, кальций и иттрий в виде лигатур медь-церий (медь - мишметалл), медь-кальций и медь-иттрий.

При окислительном рафинировании лабораторные эксперименты проводили в печи сопротивления, исходную латунь плавил в графито-шамотном или корундовом тигле и обрабатывали рафинирующей смесью, состоящей из окислителя и флюса. После чего разливали в изложницы для получения исследовательских образцов. Эксперименты проводили при различных температурах и времени обработки, расходах рафинирующей смеси и условиях перемешивания.

При интерметаллидном рафинировании лабораторные эксперименты проводили в индукционной тигельной печи вместимостью 5 кг с графито-шамотным тиглем. После расплавления шихты расплав латуни перегревали до температуры $1000 ^\circ C$. Затем его в тигле обрабатывали лигатурой, содержащей интерметаллидо-образующий элемент (Ce, Y, или Ca), после чего расплав разливали в изложницы для получения образцов. В некоторых плавках жидкую латунь после введения лигатур дополнительно фильтровали через пенокерамические фильтры с 30 поровыми каналами на дюйм длины (30 ppi).

Промышленные испытания по удалению примесей кремния, алюминия и свинца проводили в условиях плавки в 3-х тонной индукционной тигельной печи. После расплавления шихты и разогрева расплава его подвергали рафинирующей обработке. При рафинировании

¹ Здесь и далее содержание компонентов в сплавах, лигатурах и т.п. приводится в массовых долях, %. Слова «массовая доля» опущены.

расплава латуни от примеси кремния и алюминия в качестве рафинирующего реагента использовали оксидно-флюсовую смесь ($ZnO + NaCl$). При необходимости экстракции свинца расплав обрабатывали лигатурой медь-РЗМ, в которой содержалось 20 % Cu и 80% мишметалла. Расход оксидно-флюсовой смеси и лигатуры определяли в соответствии с исходным содержанием кремния, алюминия и свинца в расплаве и рассчитывали стехиометрически по балансовым уравнениям. Из обработанного расплава получали чушки и слитки, из которых затем изготавливали образцы для анализа состава и изучения структуры.

Содержание алюминия, кремния и свинца в пробах латуни определяли методом количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа с помощью ARL 4460 Spark emission spectrometer в соответствии с ГОСТ 9716.1-79.

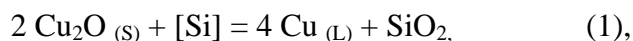
Микроструктуру литой латуни изучали по травленным шлифам на микроскопах «НЕОФНОТ-21» и «Olympus».

Состав свинец-содержащих фаз в латуни определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JOEL SEM high vacuum JSM -6390.

Эффективность рафинирования латуни определяли по относительному изменению содержания примесей.

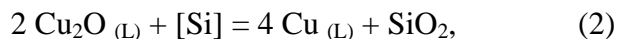
2.3. Закономерности окислительной экстракции кремния из жидкой латуни

При анализе процесса окисления кремния оксидом меди Cu_2O учитывали, что до температуры 1229 °C (1502 K) он участвует в реакции в твердом состоянии:



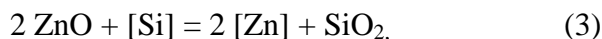
$$\Delta G_1^0 = -482350 + 34,29 \cdot T; \quad \Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 19,155 \cdot T \cdot \lg \frac{a_{Cu}^4 \cdot a_{SiO_2}}{a_{Cu_2O}^2 \cdot a_{Si}};$$

Свыше 1229 °C в окислении кремния Cu_2O участвует в жидком состоянии:



$$\Delta G_2^0 = -592040 + 107,57 \cdot T; \quad \Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 19,155 \cdot T \cdot \lg \frac{a_{Cu}^4 \cdot a_{SiO_2}}{a_{Cu_2O}^2 \cdot a_{Si}};$$

Для реакции окисления кремния оксидом цинка имеем:



$$\Delta G_3^0 = -568400 - 109,85 \cdot T; \quad \Delta G_3 = \Delta G_3^0 + 19,155 \cdot T \cdot \lg \frac{a_{Zn}^2 \cdot a_{SiO_2}}{a_{ZnO}^2 \cdot a_{Si}};$$

При оценке значений ΔG_1 , ΔG_2 и ΔG_3 приняли, что активности $a_{SiO_2} = 1$, $a_{Cu_2O} = 1$ и $a_{ZnO} = 1$, а a_{Si} и a_{Zn} равным их мольным долям.

Согласно результатам расчета, значения ΔG_1 и ΔG_2 с повышением температуры уменьшаются. Так, при температуре 1000 °С ΔG_1 равно -360, -385 и -410 кДж/моль соответственно при содержании кремния в расплаве 0,01, 0,1 и 1,0 %. С повышением температуры значения ΔG_1 линейно уменьшаются и при 1229 °С они составляют -340, -370 и -400 кДж/моль. При $T = 1229$ °С ΔG_2 равно ΔG_1 , но при более высоких температурах уменьшается активнее, чем ΔG_1 , и при 1500 °С становится равным 295, 327 и 362 кДж/моль соответственно при содержании кремния в расплаве 0,01, 0,1 и 1,0 %.

Величина ΔG_3 , в отличие от ΔG_1 и ΔG_2 , имеет обратную зависимость от температуры: при увеличении её от 1000 до 1500 °С значение ΔG_3 возрастает с -650, -675 и -700 до -683, -715 и -750 кДж/моль соответственно при содержании кремния в расплаве 0,01, 0,1 и 1,0 %

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии свободного оксида цинка ZnO и оксида меди Cu₂O окисление кремния по реакциям (1) – (3) при температурах технологического процесса плавки латуни (1100-1400 °С) может реализоваться до концентрации кремния 0,01 % и ниже. При этом, окислительное рафинирование латуни от примеси кремния при помощи оксида цинка ZnO с термодинамической точки зрения вероятнее, чем оксидом меди Cu₂O. То есть, при прочих равных условиях, при использовании в качестве окислителя оксида цинка теоретически возможно рафинирование латуни от кремния до более низких концентраций, чем при использовании оксида меди.

На основе теоретических предпосылок была произведена экспериментальная оценка эффективности рафинирования латуни от примеси кремния. При этом параллельно изучили кинетические закономерности окислительного рафинирования латуни и оценили влияние технологических факторов на эффективность окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси кремния.

В лабораторных плавках расплав латуни готовили в печи сопротивления с графитовым нагревателем и при различных температурах в диапазоне от 950 °С до 1250 °С обрабатывали в течение 30 минут стехиометрически необходимыми количествами ZnO или Cu₂O, а также рафинирующими смесями на их основе - (ZnO + NaCl) или (Cu₂O + NaCl).

Согласно полученным результатам, при температурах 950-1050 °С процесс окисления кремния реализуется очень слабо – содержание кремния снижается лишь на 4-10 %. При отсутствии флюса даже при температуре обработки 1220-1230 °С эффект удаления кремния не превышает 13-20 %. Вместе с тем, при обработке расплава оксидно-флюсовой смесью (ZnO + NaCl) и (Cu₂O + NaCl) рафинирующий эффект возрастает до ~ 60 % в первом случае и 72 % во втором (Рис. 1). При отсутствии флюса оксиды представляют собой рыхлый порошок, который в печи трансформируется в нерасплавляющиеся комки с оплавленным наружным слоем и рыхлой

сердцевинной. Совместно с флюсом оксид быстро формирует жидкую фазу, которая покрывает поверхность расплава и может с ним активно взаимодействовать.

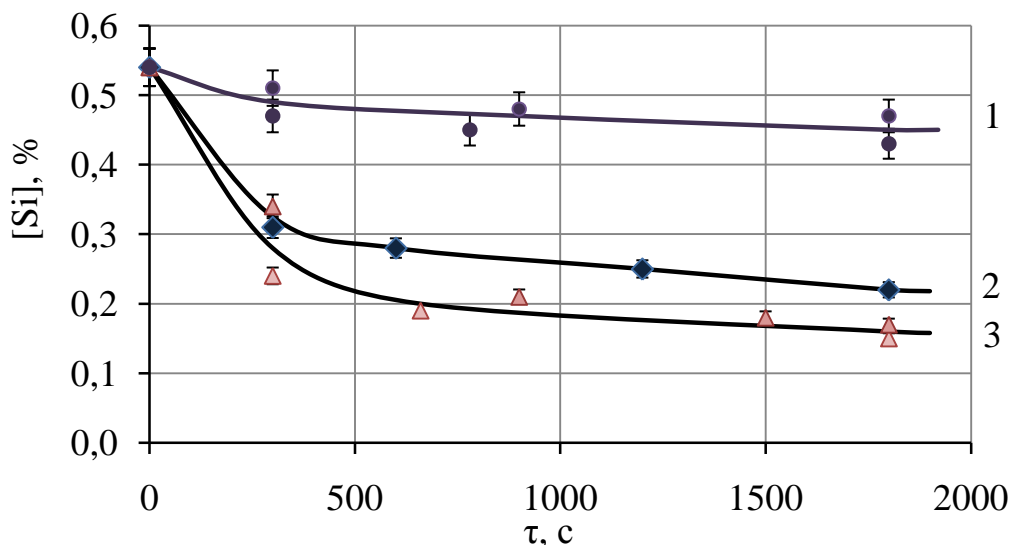


Рис. 1. Изменение содержания кремния при обработке оксидом Cu_2O (1) и оксидно-флюсовой $\text{ZnO} + \text{NaCl}$ (2) или $\text{Cu}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (3) смесью.

В работе изучали также кинетику окисления кремния. Скорость его экстракции из расплава определяли по соотношению:

$$\nu_{\text{Si}} = \frac{([\text{Si}]^{\text{I}} - [\text{Si}]^{\text{II}})}{\Delta\tau} \cdot \frac{F}{V} \quad (4)$$

где $[\text{Si}]^{\text{I}}$ и $[\text{Si}]^{\text{II}}$ – соответственно содержания кремния в начале и конце рассматриваемого интервала времени $\Delta\tau$;

F / V - отношение площади поверхности раздела металл - рафинирующая смесь к объему обрабатываемого расплава, $\text{м}^2/\text{м}^3$ или $1/\text{м}$.

Полученные результаты (рис. 2) показывают, что скорость окислительной экстракции кремния из расплава латуни имеет степенную зависимость от его концентрации:

$$\nu_{\text{Si}} = 0,2 \cdot [\% \text{Si}]^3, \% / (\text{с} \cdot \text{м}) \quad (5)$$

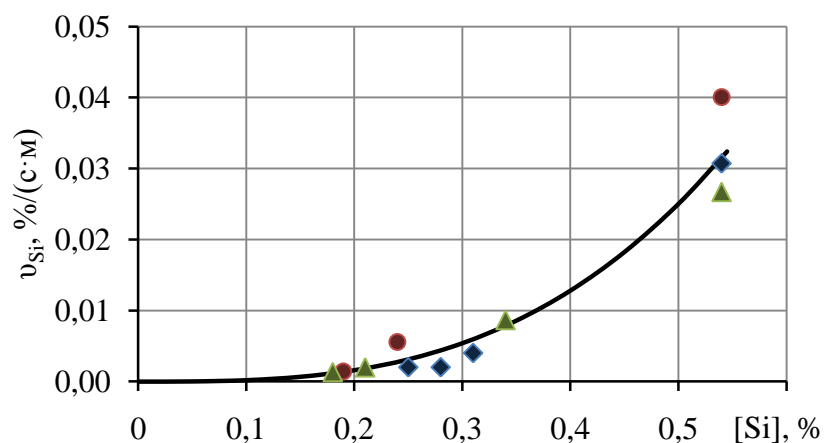


Рис.2. Зависимость скорости окисления кремния при обработке жидкой латуни окисдно-флюсовой смесью $ZnO+NaCl$ (◆) и $Cu_2O+NaCl$ (●,▲).

Таким образом, применение флюса позволяет на порядок интенсифицировать процесс окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси кремния. При этом результаты лабораторных экспериментов однозначно подтверждают тот факт, что скорость удаления кремния из жидкой латуни возрастает по мере увеличения его содержания в расплаве. На рис. 3 приведены данные о влиянии на эффективность удаления кремния расхода окислителя и флюса.

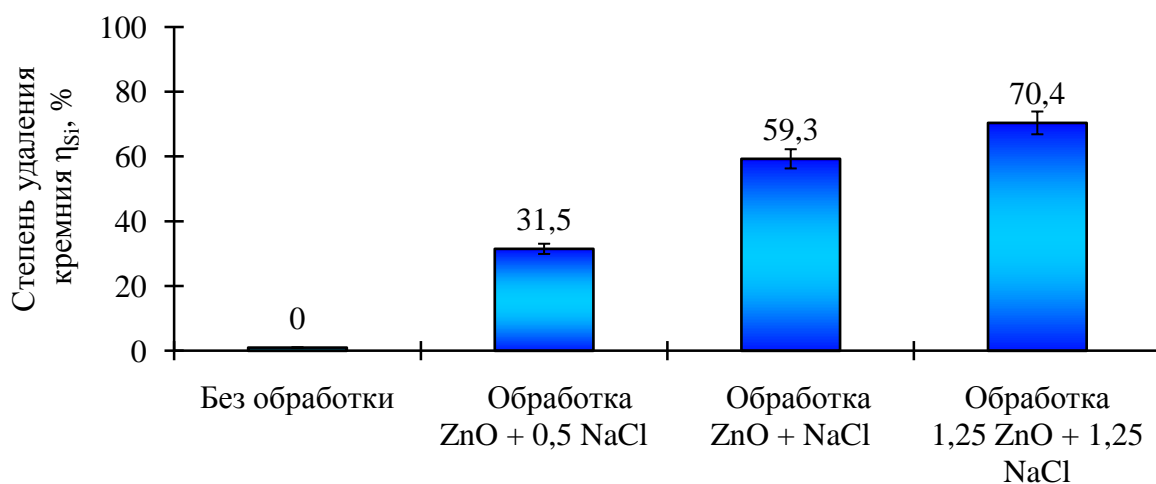


Рис. 3. Влияние расхода рафинирующего компонента на эффективность удаления кремния из жидкой латуни

При недостатке флюса эффективность экстракции кремния снижается почти вдвое. Видимо, только при соотношении окислителя и флюса 1:1 по массе формируется наиболее легкоплавкая фаза. Наибольший эффект удаления кремния достигается при расходе рафинирующей смеси на 25 % превышающем стехиометрически необходимое количество.

На рис. 4 приведена зависимость скорости окисления кремния от его концентрации в расплаве латуни при различных составах рафинирующего компонента. Как видно, скорость удаления кремния при окислительном рафинировании сохраняет степенную зависимость от концентрации кремния. Однако при обработке латуни избыточным количеством окисдно-флюсовой смеси скорость окисления кремния при его высоких начальных концентрациях (0,54-0,35 %) слабо зависит от содержания кремния. Это может быть связано с тем, что при обработке рафинирующей смесью больше теплоты и времени требуется на её расплавление. Несмотря на это, в конечном счете, большее количество окислителя позволяет достичь более высокой степени удаления кремния (70,4% вместо 59,3 %).

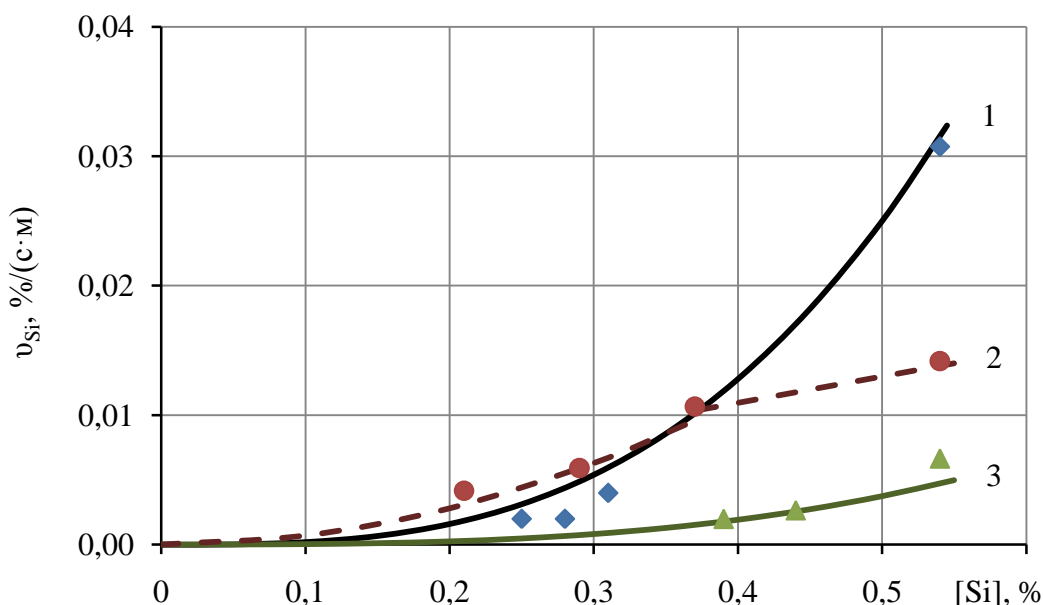


Рис.4. Зависимость скорости окисления кремния при обработке смесью ZnO + NaCl при соотношении компонентов 1:1 (1, ♦); 1,25: 1,25 (2, ●); 1:0,5 (3, ▲)

Рафинирующий эффект существенно зависит также от температуры (рис. 5). При малом перегреве рафинирующая смесь не расплавляется, поэтому контакт его с жидкой латунией происходит по ограниченной поверхности. Вследствие этого и рафинирующий эффект составляет всего 3,6 %. По мере повышения температуры проведения эксперимента степень удаления кремния возрастает и при температурах 1200-1220 °С достигает почти 60 %. Дальнейшее повышение температуры нежелательно ввиду активного испарения цинка и повышенного его угара (до 40 % за 1800 с).

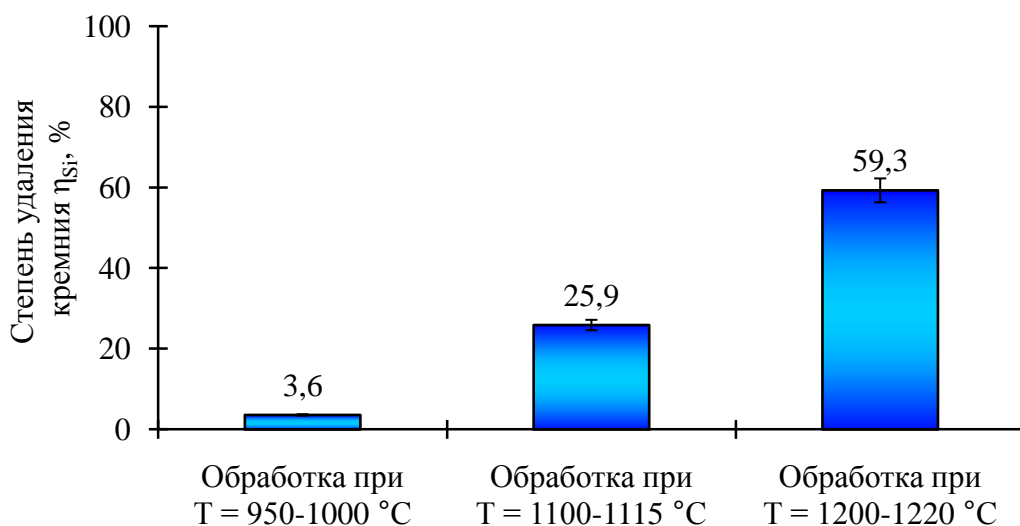


Рис. 5. Влияние температуры на эффективность окислительного рафинирования латуни от примеси кремния при обработке рафинирующей смесью ZnO + NaCl

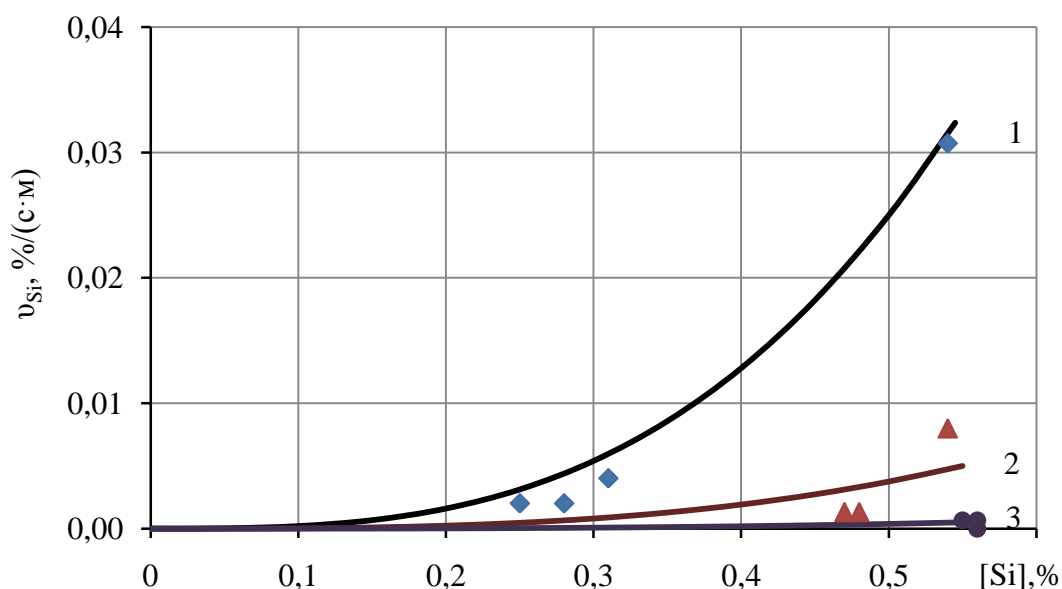


Рис. 6. Влияние температуры на кинетику окисления кремния при обработке оксидно-флюсовой смесью ZnO + NaCl соответственно при температурах 1200-1220 °C (1, \blacklozenge); 1105-1115 °C (2, \blacktriangle); 950-1000 °C (3, \bullet)

Влияние температуры сказывается и на скорости удаления кремния (рис.6). Чем выше температура обработки расплава, тем выше скорость удаления кремния. При 950-1000 °C средняя за 30 мин обработки скорость удаления кремния практически равно нулю (0,00047%/ (с·м).), при увеличении температуры до 1105-1115 °C средняя скорость удаления кремния увеличивается и достигает 0,0031 %/(с·м). При ведении плавки при температурах 1200-1220 °C скорость удаления кремния увеличивается в 2,3 раза (0,0071 %/(с· м)).

Используя данные рис. 6 по кинетике окисления кремния при разных температурах и имея ввиду, что эти зависимости описываются степенной функцией типа (5), рассчитали энергию активации процесса окисления кремния. При этом исходили из того, что влияние температуры на скорость окисления проявляется через константу скорости k , температурная зависимость которой описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель, который зависит от природы реагентов, но не от температуры;

E - энергия активации реакции, Дж/моль;

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль · К).

Для трех температур $T_1 = 1210$, $T_2 = 1110$ и $T_3 = 950$ °С определили значения $k_1 = 0,2$, $k_2 = 0,03$ и $k_3 = 0,001$. Путем логарифмирования уравнения Аррениуса получили следующие соотношения для расчета энергии активации процесса окисления кремния из расплава латуни:

$$E_{1-2} = \frac{(\ln k_1 - \ln k_2) \cdot R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}; \quad E_{1-3} = \frac{(\ln k_1 - \ln k_3) \cdot R}{\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right)}; \quad E_{2-3} = \frac{(\ln k_2 - \ln k_3) \cdot R}{\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right)};$$

В результате расчетов получили $E_{\text{ср}} = 309,755 \pm 31,01$ кДж/моль ≈ 300 кДж/моль .

Используя значения энергии активации $E = 300$ кДж/моль, определили значения k_0 :

$$k_{01} = \frac{k_1}{\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)} = 1,6 \cdot 10^{10} \quad k_{02} = \frac{k_2}{\exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)} = 1,5 \cdot 10^{10} \quad k_{03} = \frac{k_3}{\exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right)} = 1,7 \cdot 10^{10}$$

$$k_0 \text{ ср} = 1,6 \cdot 10^{10} \pm 0,25 \cdot 10^{10} \quad 1/[(\%)^2 \cdot \text{с} \cdot \text{м}]$$

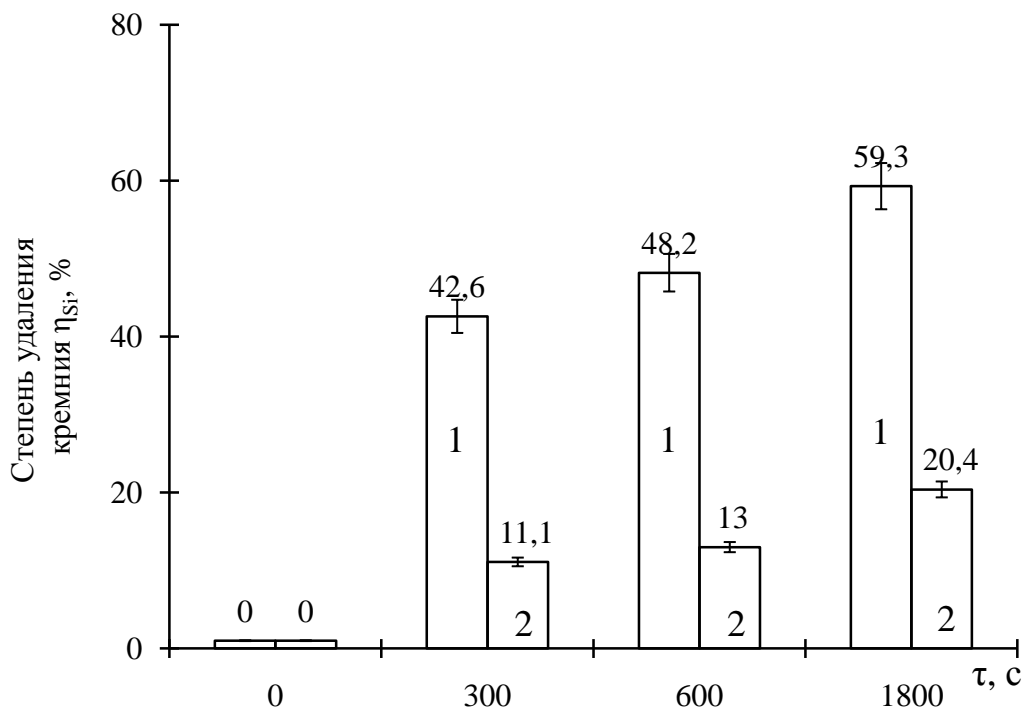
Таким образом, получили общий вид уравнения кинетики окисления кремния:

$$v_{\text{Si}} = 1,6 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{300000}{RT}\right) \cdot [\% \text{Si}]^3, \quad \%/(\text{с} \cdot \text{м}) \quad (7)$$

Рассчитанное значение энергии активации ($E \approx 300$ кДж/моль) меньше, чем при кинетическом режиме (≥ 400 кДж/моль), но больше, чем при диффузионном режиме (≤ 150 кДж/моль). Следовательно, процесс окисления кремния протекает в переходном режиме, то есть лимитируется как химико-адсорбционной, так и диффузионной стадиями.

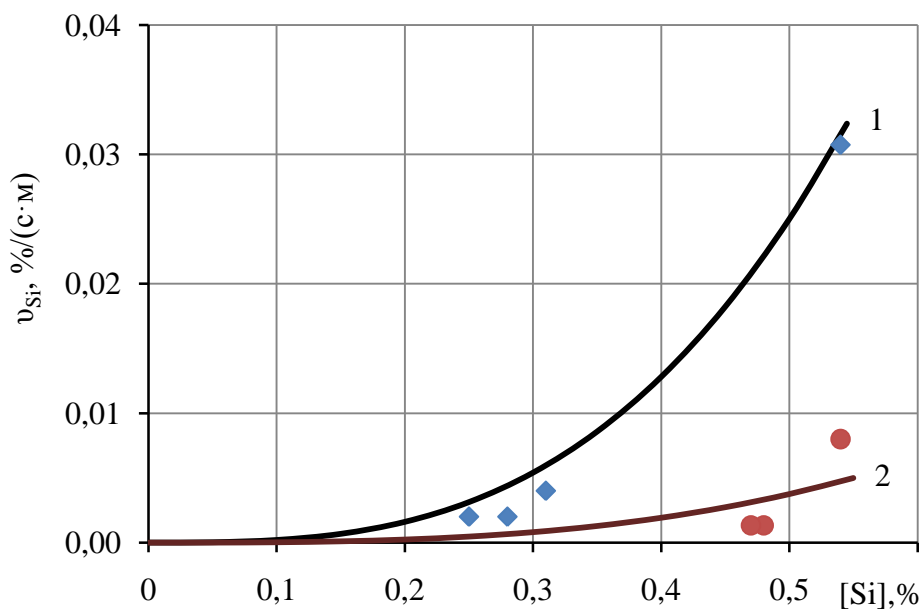
Подтверждением этого является то, что степень удаления кремния зависит не только от температуры обработки (рис. 5 и 6), но также от внешнего воздействия путем механического перемешивания (рис. 7 и 8). В условиях перемешивания расплава с рафинирующей смесью эффективность рафинирования выше в 3 раза в отличие от плавки в аналогичных условиях без

перемешивания. При этом основной рафинирующий эффект достигается в первые 300-600 с обработки.



1 - При механическом перемешивании; 2 - Без внешнего воздействия.

Рис. 7. Влияние продолжительности и внешнего воздействия на эффективность удаления кремния



1 - При механическом перемешивании; 2 - Без внешнего воздействия.

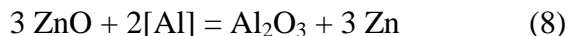
Рис. 8. Зависимость скорости окислительного рафинирования латуни от примеси кремния при обработке оксидно-флюсовой смесью ZnO-NaCl

Как следует из рис. 8, влияние механического перемешивания проявляется полнее при высоком начальном содержании кремния в жидкой латуни. Так, при одинаковых внешних условиях обработки (температуре 1200-1220 °С и продолжительности воздействия окислительно-флюсовой смесью ZnO-NaCl в соотношении 1:1 в течение 30 минут) скорость удаления кремния при механическом перемешивании достигает 0,031 %/(с·м), в то время как при плавке без перемешивания она составляет лишь 0,008 %/(с·м).

Таким образом, на примере очистки от кремния показана высокая эффективность метода окислительного рафинирования жидкой латуни от примесных элементов, имеющих большее сродство к кислороду, чем цинк. При этом достигаемый эффект существенно зависит от многих технологических факторов: состава и количества рафинирующего агента, длительности и температуры обработки, а также интенсивности перемешивания расплава в процессе рафинирующей обработки. При рекомендуемых параметрах обработки обеспечивается рафинирующий эффект на уровне 70-90 %.

2.4. Закономерности окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси алюминия

Окисление алюминия оксидом цинка реализуется по реакции:



$$\Delta G_4^0 = -1680020 - 509,96 \cdot T; \quad \Delta G_4 = \Delta G_4^0 + 19,155 \cdot T \cdot \lg \frac{a_{\text{Zn}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{ZnO}}^3 \cdot a_{\text{Al}}}$$

Оценку значений ΔG_4 проводили, приняв активности $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ и $a_{\text{ZnO}} = 1$, а a_{Al} и a_{Zn} равным их мольным долям. Согласно результатам расчета, величина изменения энергии Гиббса ΔG_4 при температуре 1000 °С составляет - 900, - 950 и - 1000 кДж/моль соответственно при содержании алюминия в расплаве 0,01, 0,1 и 1,0 %. С повышением температуры значения ΔG_4 линейно возрастают и при 1500 °С составляют -590, -660 и -730 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии свободного оксида цинка окисление алюминия по реакции (8) при температурах технологического процесса плавки латуни (1100 - 1500 °С) может реализоваться при концентрации алюминия 0,01 % и ниже.

В лабораторных экспериментах по удалению алюминия исходную латунь Л60 с содержанием алюминия 0,07 % обрабатывали смесью окислителя ZnO и флюса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в соотношении по массе 1:1 при температуре ~1200 °С. Расход окислителя соответствовал стехиометрически необходимому для полного окисления алюминия по реакции (8).

Расплав периодически перемешивали и через определенные интервалы времени отбирали пробы для спектрального анализа химического состава латуни, в том числе содержания алюминия.

Согласно полученным результатам (рис.9), процесс окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси алюминия протекает весьма эффективно. Рафинирующий эффект, оцениваемый по изменению содержания алюминия $\eta_{Al} = (\Delta Al / Al) \cdot 100$, составляет почти 80 % при обработке в течение 300 сек и достигает 91- 96 % после 1800 с обработки.

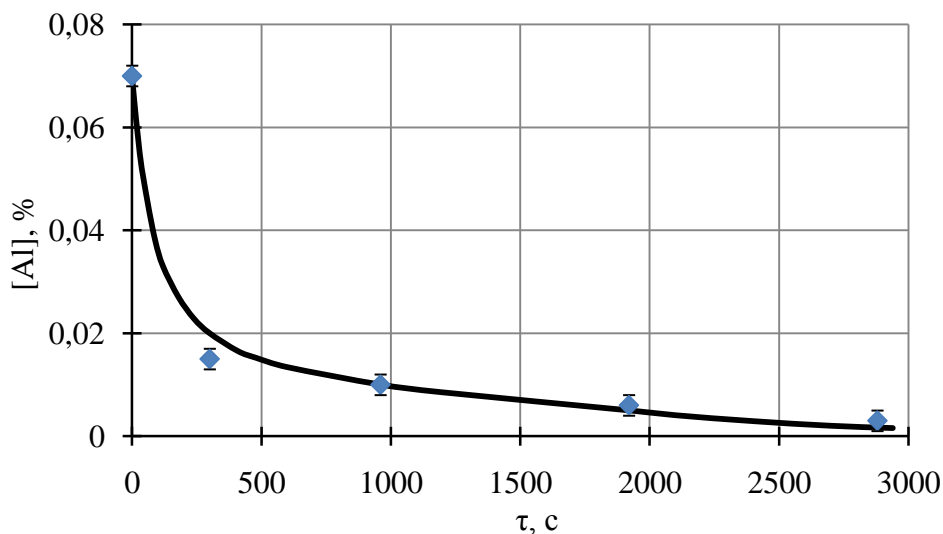


Рис.9. Изменение содержания алюминия в зависимости от продолжительности обработки

При этом процесс окисления алюминия протекает не только эффективно, но и интенсивно, что оценивали по скорости окисления, которую вычисляли по соотношению:

$$v_{Al} = \frac{([Al]^I - [Al]^II)}{\Delta\tau} \cdot \frac{F}{V} \quad (9)$$

где $[Al]^I$ и $[Al]^II$ – соответственно содержания алюминия в начале и конце рассматриваемого интервала времени $\Delta\tau$.

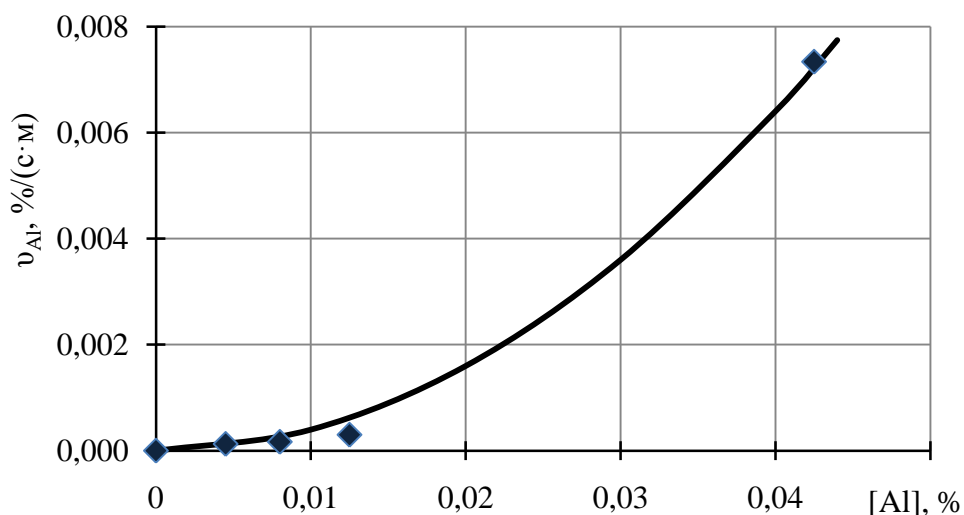


Рис.10. Зависимость скорости окисления алюминия от его концентрации в расплаве латуни

Как видно, скорость удаления алюминия при окислительном рафинировании имеет степенную зависимость от концентрации алюминия (рис.10):

$$v_{Al} = 4 \cdot [\%Al]^2 \quad (10)$$

Таким образом, результаты лабораторных экспериментов показывают возможность глубокого удаления примеси алюминия из расплава латуни методом окислительного рафинирования. Процесс рафинирования протекает наиболее активно в течение первых 300 – 900 секунд обработки латуни, а скорость его протекания имеет степенную зависимость ($n = 2$) от содержания алюминия в обрабатываемом расплаве.

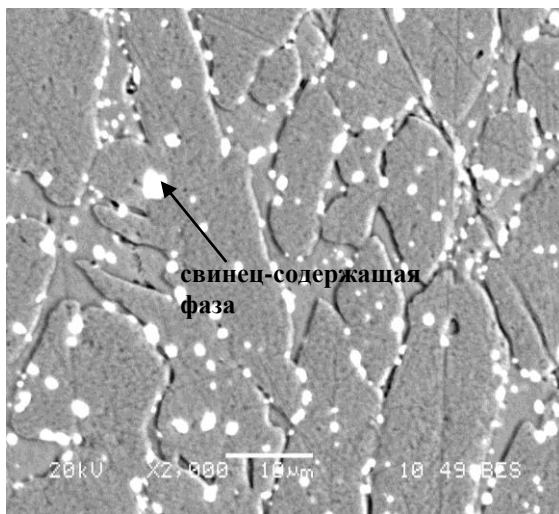
2.5. Исследование интерметаллидного рафинирования латуни от свинца и висмута

Метод окислительного рафинирования латуни, применяемый для удаления кремния и алюминия, неприемлем для удаления свинца. Если при выплавке меди и бронз свинец может быть эффективно экстрагирован из расплава, то в случае латуни (медно-цинкового сплава) этот метод непригоден, так как свинец имеет меньшее сродство к кислороду, чем второй компонент сплава - цинк. Поэтому для удаления примеси свинца из расплава латуни предложен метод интерметаллидного рафинирования. Предпосылками для этого является образование устойчивых химических соединений свинца с РЗМ и кальцием.

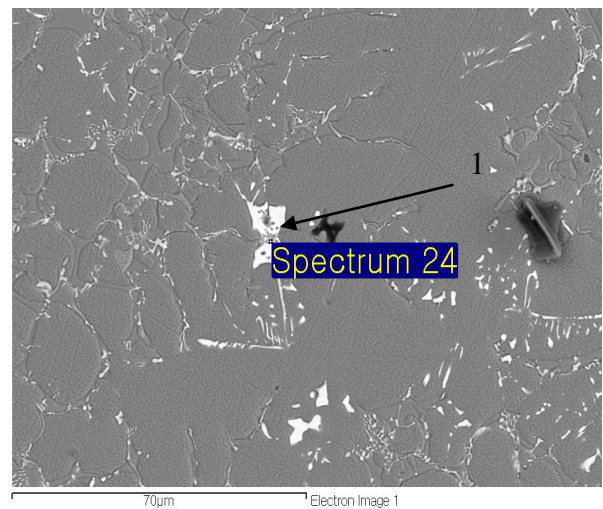
Анализ диаграмм состояния Ce-Pb показал образование устойчивых интерметаллидов CePb₃, CePb и Ce₂Pb с температурами плавления соответственно 1170, 1160 и 1380 °С. В системе La-Pb образуются устойчивые интерметаллиды LaPb₃, LaPb и La₂Pb, которые имеют температуру плавления 1090, 1246 и 1318 °С. С кальцием свинец образует два интерметаллида с температурой плавления свыше 1000 °С: Ca₂Pb (1205 °С) и Ca₅Pb₃ (1205 °С). Наиболее

тугоплавкие интерметаллиды свинец образует с иттрием: Y_5Pb_4 и Y_5Pb_3 имеют температуру плавления 1650 и 1760 °С соответственно. Высокая температура плавления интерметаллидов является предпосылкой того, что в жидкой латуни они также могут находиться в виде твердых и жидких частиц. В этом случае их можно будет удалить из расплава последующей дополнительной флюсовой или фильтрационной обработкой.

На рис. 11,а показана микроструктура исходной латуни, в которой представлена свинцовистая мелкодисперсная фаза, равномерно распределенная по всей поверхности шлифа. Она в основном состоит из свинца (Табл. 1).



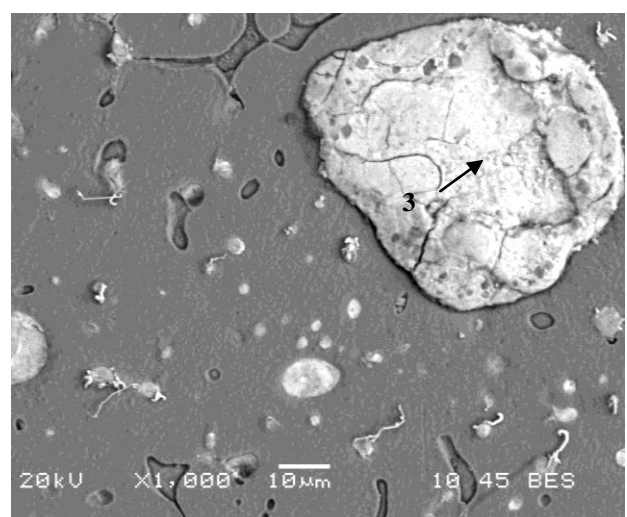
а



б



в



г

Рис. 11. Микроструктура латуни: исходной (а), обработанной мишметаллом (б), иттрием (в) и кальцием (г)

Табл. 1. Состав структурных составляющих исходной латуни, после ее обработки мишметаллом, иттрием и кальцием

Элемент	Состав свинец содержащей фазы в исходной латуни, %	Состав фазы 1 в латуни, обработанной мишметаллом, %	Состав фазы 2 в латуни, обработанной иттрием, %	Состав фазы 3 в латуни, обработанной кальцием, %
Cu	14,06	6,81	22,82	2,24
Zn	9,65	5,24	2,18	-
Pb	76,29	65,69	41,87	91,10
La	-	10,48	-	-
Ce	-	12,80	-	-
Ca	-	-	-	5,50
Y	-	-	27,80	-
Прочие	ост.	ост.	ост.	ост.

После расплавления шихты жидкую латунь обрабатывали в печи мишметаллом, кальцием и иттрием. Полученный расплав дополнительно рафинировали путем пропускания расплава через пенокерамический фильтр.

В латуни, обработанной мишметаллом, выявлены новообразования в виде светлых включений размером около 10 мкм (рис. 11, б). Спектральный анализ показал (табл.1), что в них, наряду со свинцом, содержится более 20 % РЗМ. Поэтому их идентифицировали как интерметаллиды. После обработки латуни мишметаллом содержание свинца снизилось на 13 %. Последующее фильтрование позволило увеличить эффект рафинирования до 29 %.

После введения иттрия в латуни образуются иглообразные интерметаллиды, длиной около 80 мкм сложного состава (рис. 11, в), состоящие из 23-30% Cu, 22-28% Y и 34-42% Pb (табл. 1). При этом общее содержание свинца снижается на ~ 35-41 %.

При обработке расплава латуни кальцием образуются интерметаллидные включения размерами до 50 мкм (рис. 11, г). Результаты анализа их состава представлены в табл. 1. После ввода кальция содержание свинца сократилось на 13%, при дополнительном фильтровании расплава латуни, обработанной кальцием, содержание свинца снижается на 25,9 %.

Висмут также является вредной примесью в двойных латунях. Однако, шихтовые материалы загрязняются висмутом крайне редко. Поэтому прямые эксперименты по интерметаллидному рафинированию латуни от висмута не проводили. Но эффект экстракции висмута при обработке латуни кальцием и РЗМ выявили как побочный эффект интерметаллидного рафинирования свинца. Причем, эффект рафинирования латуни от висмута в несколько раз превышает аналогичный эффект для свинца. Так, при обработке латуни кальцием содержание висмута снижается на 95%, тогда как степень экстракции свинца составил только 13%. При дополнительном фильтровании расплава, обработанного кальцием, степень экстракции

свинца повышается до 29 %, при этом содержание висмута анализом не выявляется.

Полученные результаты показывают, что обработка жидкой латуни кальцием и РЗМ позволяет в той или иной мере снизить общее содержание свинца. Однако, иттрий и кальций являются более эффективным рафинирующим компонентом, чем мишметалл. Дополнительная фильтрационная обработка при прочих равных условиях обеспечивает повышение эффективности рафинирования латуни от примеси свинца в 1,6 - 2,5 раза и полное удаление примеси висмута.

Таким образом, метод интерметаллидного рафинирования позволяет решить задачу частичной экстракции свинца из жидкой латуни, которую невозможно решить при других методах рафинирующей обработки. При этом формирование интерметаллидов обеспечивает нейтрализацию большей части неэкстрагированного свинца путем перевода его из свободного состояния в химически связанное, экологически безопасное состояние.

2.6. Опытно-промышленное опробование технологий окислительного и интерметаллидного рафинирования латуни

Эффективность метода окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси кремния опробовали в производственных условиях при плавке латуни в 3-х тонной индукционной печи. Исходное содержание кремния в жидкой латуни колебалось от 0,030 до 0,096 %. В качестве рафинирующего реагента использовали оксидно-флюсовую смесь ($ZnO + NaCl$). Расплав за 15 мин до выпуска плавки обрабатывали в печи указанной рафинирующей смесью. Расход её определяли по номограмме (Рис.12, а).

Полученные результаты (Табл. 2) свидетельствуют о том, что эффективность рафинирования латуни от кремния составляет 67-93 %, причем степень экстракции кремния возрастает с повышением содержания кремния в расплаве.

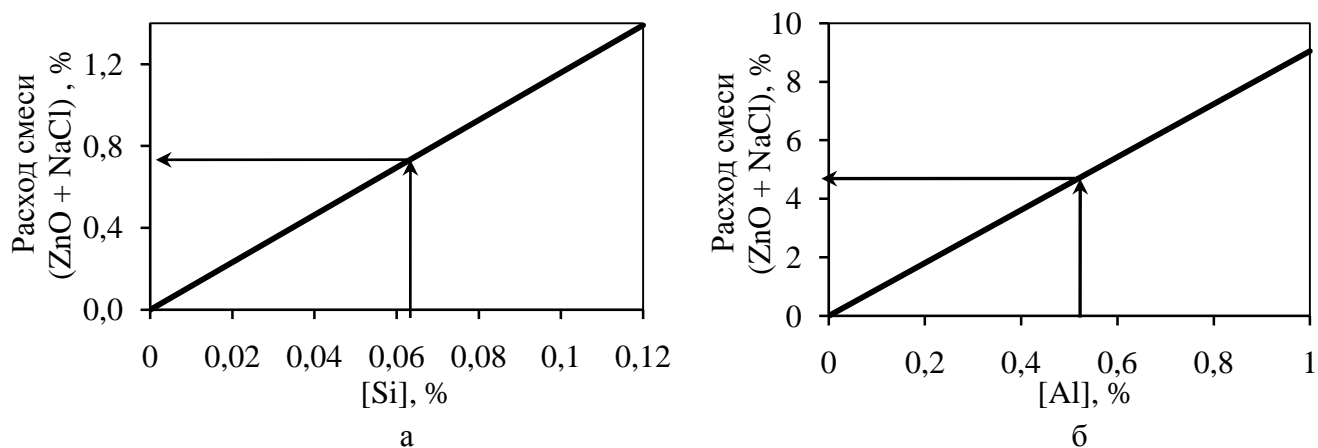


Рис. 12. Номограмма для расчета расхода оксидно-флюсовой смеси ($ZnO + NaCl$) при рафинировании расплава латуни от кремния (а) и от алюминия (б)

Табл. 2 Эффективность окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси кремния при плавке в индукционной печи

Плавка	Содержание кремния [Si], %			Степень удаления кремния η_{Si} , %
	По расплавлении шихты (До обработки)	После обработки		
		Перед выпуском плавки	В слитке	
1	0,030	0,012	0,010	66,7
2	0,060	0,015	0,010	83,3
3	0,080	0,010	0,007	91,3
4	0,084	0,020	0,006	92,9
5	0,096	0,024	0,011	88,5

Эффективность метода окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси алюминия опробовали в производственных условиях также при плавке латуни в 3-х тонной индукционной печи. Исходное содержание алюминия в жидкой латуни был равен 0,56 %. В качестве рафинирующего реагента использовали оксидно-флюсовую смесь ($ZnO + NaCl$). Расход смеси определяли по номограмме (Рис. 12, б). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Табл. 3 Эффективность окислительного рафинирования жидкой латуни от примеси алюминия при плавке в индукционной печи

Время обработки, τ , мин	Содержание алюминия в пробах, [Al], %	Степень удаления алюминия, η_{Al} , %
0	0,56	0
10	0,56	0
30	0,54	3,6
40	0,50	10,7
75	0,34	39,3
100	0,24	57,1
130	0,15	73,2
175	0,05	91,1
200	0,02	96,4
250	0,00	~100,0

Как видно, при окислительном рафинировании достигается практически полное удаление алюминия из жидкой латуни.

Испытания метода интерметаллидного рафинирования проводили в условиях плавки латуни ЛС58-3 в индукционной печи вместимостью 3 т. При этом в качестве интерметаллидообразователя использовали мишметалл в виде лигатуры с медью. Полученные результаты показывают, что в промышленных условиях степень экстракции свинца составляет всего 15 %, что в 2-2,7 раз ниже, чем в лабораторных плавках. Вместе с тем, эти плавки подтвердили высокий эффект удаления висмута, который составил 64 %.

Таким образом, результаты опытно-промышленного опробования подтвердили данные лабораторных испытаний технологий окислительного и интерметаллидного рафинирования латуни. Обработка расплава латуни окисдно-флюсовой смесью используется по факту выявления при анализе состава металла плавки после расплавления шихты избыточного содержания в расплаве примесей кремния и алюминия.

3. Выводы:

1. Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования подтвердили возможность эффективной экстракции из жидкой латуни примесных элементов, имеющих большее сродство к кислороду, чем цинк, методом окислительного рафинирования. В частности, эффективность экстракции кремния и алюминия из жидкой латуни составила соответственно 67-93 и 91-96 % в зависимости от условий проведения экспериментов.

2. Показано, что эффективность экстракции примесей зависит от технологических факторов, при этом она возрастает при обработке расплава окислителем совместно с флюсом, при небольшом избыточном расходе окисдно-флюсовой смеси, по мере увеличения длительности и повышения температуры обработки, а также интенсивности перемешивания расплава.

3. Показано, что скорости окисления кремния и алюминия возрастают с увеличением концентрации удаляемой примеси (Pr) по степенной зависимости и описываются уравнениями вида $v_{Pr} = k \cdot [Pr]^n$, где показатели степени равны $n = 3$ и $n = 2$ соответственно при окислении кремния и алюминия.

4. Рассчитана по экспериментальным данным энергия активации процесса окисления кремния в жидкой латуни. Получено значение $E \approx 300$ кДж/моль, которое свидетельствует о том, что этот процесс протекает в переходном режиме, то есть лимитируется как химико-адсорбционной, так и диффузионной стадиями. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными о существенном влиянии на кинетику окисления кремния таких факторов как температура и интенсивность перемешивания.

5. Представлено обоснование предпосылок для интерметаллидного рафинирования жидкой латуни от примеси свинца путем её обработки РЗМ и кальцием, экспериментально подтверждено формирование в жидкой латуни свинец-содержащих интерметаллидных фаз и доказана возможность экстракции свинца в количестве 13-41 % в зависимости от условий обработки расплава. Показано, что, невысокая эффективность экстракции свинца при интерметаллидном рафинировании жидкой латуни обусловлена неполнотой удаления из расплава интерметаллидных частиц, но при этом обработка расплава РЗМ и кальцием позволяет нейтрализовать большую часть свинца путем перевода его из свободно-металлического (техногенного) состояния в химически связанное, экологически безопасное состояние.

6. Разработаны технологии окислительного рафинирования латуни от примесей кремния и алюминия, которые предусматривают обработку расплава при температурах 1200-1220 °С оксидно-флюсовыми смесями ($ZnO+NaCl$), ($Cu_2O+NaCl$) или ($ZnO+Na_2B_4O_7$) и обеспечивают при этом удаление до 67 - 93 % кремния и до 90 - 96 % алюминия. Оперативное определение требуемого количества оксидно-флюсовой смеси в зависимости от содержания кремния и алюминия в расплаве латуни осуществляется при помощи соответствующих номограмм.

7. Разработана технология интерметаллидного рафинирования жидкой латуни от примеси свинца и висмута, которая включает обработку расплава кальцием или РЗМ, формирование в нем интерметаллидных фаз и последующее их отделение от расплава. Применение разработанной технологии обеспечивает практически полную очистку латуни от примеси висмута и снижение содержания свинца на 30-40 %.

8. Разработанные технологии окислительного и интерметаллидного рафинирования представляют собой составные части комплекса технологий обработки жидкой латуни, применение которых позволяет в случае выявления после расплавления шихты повышенного содержания в расплаве примесей кремния, алюминия, свинца и висмута оперативно провести соответствующую рафинирующую обработку и получить в литых заготовках содержание указанных примесей в регламентируемых пределах и обеспечить, таким образом, максимальное использование низкосортной шихты без ущерба для качества литых заготовок.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

1. Тен Э. Б., Бадмажапова И. Б., Матвеев С. В., Сморгчов А. С., Yoon E. H., Kwak B. S., Kwon H. J. Предпосылки рафинирования латуни от примеси свинца // Труды восьмого съезда литейщиков России. - Ростов-на-Дону. - 2007. - Том 1.- С. 247-249.
2. Тен Э. Б., Бадмажапова И. Б., Yoon E. H, Kwak B. S., Kwon H.J. Эффективность интерметаллидного рафинирования латуни от свинца // Прогрессивные литейные технологии. Труды 4-й международной научно-практической конференции. - М.: МИСиС. - 2007.- С. 244-246
3. Тен Э.Б., Бадмажапова И.Б., Киманов Б.М. Кинетика раскисления жидкой меди углеродом// Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 2008 .- № 7.- М.: МИСиС.- С.41-45.
(E.B. Ten, I. B. Badmazharova, B.M. Kimanov. Kinetics of the Carbon Reduction of Liquid Copper// "Steel in translation"-2008. – Vol. 38. - № 7. – P.533-536.)
4. Тен Э.Б., Бадмажапова И.Б. Влияние технологических факторов на эффективность окислительного рафинирования жидкой латуни// Литье и металлургия. Беларусь. - 2008. - №3. - С. 64-68.
5. Тен Э.Б., Бадмажапова И.Б. Интерметаллидное рафинирование латуни как один из методов комплексной технологии рециклинга медного лома и отходов.// Труды VI ежегодной конференции «Новые тенденции рационального использования вторичных ресурсов и экологии». - М.: МИСиС. -2008. - С. 47-50.
6. Тен Э.Б., Бадмажапова И.Б. Технологии рафинирующей обработки медных расплавов // Труды девятого съезда литейщиков России. – Уфа. –2009. –С. 126-130
7. Бадмажапова И.Б. Разработка технологии интерметаллидного рафинирования латуни от свинца на основе анализа диаграмм состояния. //Сборник трудов всероссийской молодежной школы - конференции «Современные проблемы металловедения». - Пицунда.- 2009.- С. 14.
8. Тен Э.Б., Бадмажапова И.Б. Эффективность и кинетика окислительного рафинирования жидкой латуни от кремния// Литейщик России.- 2009. - № 10. - С. 30-33.
9. Тен Э.Б., Бадмажапова И.Б. Эффективность и кинетика рафинирования латуни от алюминия // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 2009. - № 11. - С. 37-39.
10. Тен Э. Б., Бадмажапова И. Б. Актуальность и эффективность рафинирования латуни от примеси алюминия // Прогрессивные литейные технологии. Труды 5-й международной научно-практической конференции. - М.: НИТУ МИСиС.- 2009. - С. 106-109.

