

The ways of increase of the electroslag technologies safety at production of castings of ferrous and nonferrous metals are described.

Д. М. КУКУЙ, Г. И. КЛЕЩЕНАК, О. Г. ТАРНОВСКАЯ, Е. Г. КЛЕЩЕНАК, БНТУ

УДК 621.74

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ОТЛИВОК ИЗ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Электрошлаковые технологии (электрошлаковый переплав, электрошлаковое кокильное литье, электрошлаковый обогрев и др.) обеспечивают высокое качество литого металла за счет эффективной рафинирующей обработки расплава под слоем специальных флюсов. Электрошлаковые технологии, разработанные сотрудниками ИЭС им.Е.О.Потона Украины более 40 лет назад, совершенствуются и в настоящее время. Важным звеном электрошлаковых технологий, обеспечивающих их эффективность, является рафинирующий флюс. Создать универсальный флюс, обладающий необходимым комплексом свойств и показателей, задача очень сложная. Используемые в настоящее время в электрошлаковых технологиях рафинирующие флюсы представляют собой преимущественно одно- и многокомпонентные композиции, состоящие из галогенных и оксидных соединений. Разработано очень большое количество различных составов рафинирующих флюсов применительно к конкретным металлам и сплавам. Основой большинства рафинирующих флюсов является фторид кальция CaF_2 . Эти флюсы имеют высокую рафинирующую способность и

обладают комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих стабильное протекание электрошлакового процесса и высокое качество выплавляемого металла. Однако эти рафинирующие флюсы имеют серьезный недостаток, так как не обеспечивают экологическую безопасность электрошлаковых технологий.

Даже при эффективной вытяжной вентиляции и системе газоочистки есть опасность здоровью плавильщика, работающего на установках электрошлакового переплава. Это связано с выделением очень ядовитых фторидных соединений в процессе ведения плавов. Даже при использовании хорошо прокаленного флюса происходит взаимодействие фторида кальция с парами воды, имеющимися в воздухе, с выделением летучего фтористого водорода HF , который представляет серьезную опасность для здоровья человека.

В табл. 1 и 2 приведены составы основных рафинирующих флюсов, используемых в настоящее время при электрошлаковой переработке металлоотходов из сталей и медных сплавов. Как видно из данных таблиц, содержание фторидных соединений колеблется в довольно широких пределах [1].

Таблица 1. Флюсы для электрошлаковой переработки сталей

Марка флюса	Расчетный состав шихты, мас. %							
	CaF_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	TiO_2	ZrO_2	NaF
АНФ-1П	100	-	-	-	-	-	-	-
АНФ-5	80	-	-	-	-	-	-	20
АНФ-6	70	30	-	-	-	-	-	-
АНФ-7	80	-	20	-	-	-	-	-
АНФ-8	60	20	20	-	-	-	-	-
АНФ-9	80	-	-	20	-	-	-	-
АНФ-19	80	-	-	-	-	-	20	-
АНФ-20	80	-	-	-	20	-	-	-
АНФ-21	50	25	-	8	-	25	-	-
АН-29	-	55	45	-	-	-	-	-
АН-291	18	40	25	17	-	-	-	-
АН-292	-	60	35	5	-	-	-	-
АН-295	13	53	28	6	-	-	-	-

Примечание. Содержание примесей не должно превышать: SiO_2 – 2,0%; FeO – 0,5%; S – 0,05%; P – 0,02%.

Таблица 2. Составы рафинирующих флюсов для переплава сплавов на основе меди

Марка флюса	Расчетный состав шихты, мас.%								
	NaCl	BaCl ₂	CaF ₂	MgF ₂	BaF ₂	NaF	Na ₃ AlF ₆	YF ₃	CaO
-	-	-	80	20	-	-	-	-	-
-	-	-	15	15	70	-	-	-	-
АНФ-5	-	-	80	-	-	20	-	-	-
АН-А1	10-40	-	-	-	-	30	30	-	-
АН-М1	-	-	-	55	5	40	-	-	-
АН-М3	-	20	80	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	65 75	-	25- 35
-	-	-	15- 20	-	-	7- 12	50 55	5	10

Известные бесфторидные рафинирующие флюсы АН-29 (55% оксида алюминия + 45% оксида кальция) и АН-292 (60% оксида алюминия + 35% оксида кальция + 5% оксида магния) имеют серьезные недостатки, связанные с высокой температурой плавления и высокой вязкостью расплавленного шлака, что создает определенные трудности при проведении электрошлакового процесса.

В связи с этим в НИЛ «Материаловедение и технология литейного производства» БНТУ были проведены работы по созданию экологически

чистых рафинирующих флюсов для электрошлаковой переработки металлоотходов из сталей и медных сплавов. Были исследованы многокомпонентные композиции CaF₂-CaCl₂-BaCl₂-NaCl-CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂.

Расчеты изобарного потенциала ΔG возможных реакций между компонентами рафинирующего флюса при его переплаве проводили по методу Владимирова. Результаты расчетов приведены в табл. 3, 4 и на рис. 1, 2. Для проведения расчетов была разработана специальная программа.

Таблица 3. Уравнения химических реакций между компонентами флюса, не содержащего воду

Номер реакции	Уравнения химической реакции
1	CaO+2NaCl→CaCl ₂ +Na ₂ O
2	CaO+BaCl ₂ →CaCl ₂ +BaO
3	Al ₂ O ₃ +3CaCl ₂ →2AlCl ₃ +3CaO
4	Al ₂ O ₃ +3BaCl ₂ →2AlCl ₃ +3BaO
5	Al ₂ O ₃ +6NaCl→2NaCl ₃ +3Na ₂ O
6	Na ₂ O+SiO ₂ →Na ₂ O·SiO ₂
7	Na ₂ O+2SiO ₂ →Na ₂ O·2SiO ₂
8	SiO ₂ +2CaCl ₂ →SiCl ₄ +2CaO
9	SiO ₂ +2BaCl ₂ →SiCl ₄ +2BaO
10	SiO ₂ +4NaCl→SiCl ₄ +2Na ₂ O
11	MgO+BaCl ₂ →MgCl ₂ +BaO
12	MgO+2NaCl→MgCl ₂ +Na ₂ O
13	MgO+CaCl ₂ →MgCl ₂ +CaO
14	MgO+SiO ₂ →MgO·SiO ₂
15	CaF ₂ +MgO→CaO+MgF ₂
16	2CaF ₂ +SiO ₂ →2CaO+SiF ₄

Таблица 4. Уравнения химических реакций между компонентами флюса, содержащих воду

Номер реакции	Уравнения химической реакции
1	CaF ₂ +CaCl ₂ +2H ₂ O→2HCl+2CaO+2HF
2	2CaF ₂ +SiO ₂ +2H ₂ O→CaSiO ₃ +CaO+4HF
3	2NaCl+SiO ₂ +2H ₂ O→Na ₂ SiO ₃ +2HCl
4	BaCl ₂ +H ₂ O→2HCl+BaO
5	CaCl ₂ +H ₂ O→2HCl+CaO
6	2CaF ₂ +2SiO ₂ +4NaCl→SiCl ₄ +SiF ₄ +2CaO+2Na ₂ O
7	2BaCl ₂ +SiO ₂ +2H ₂ O→BaO+4HCl+BaSiO ₃
8	4CaCl ₂ +SiO ₂ +2H ₂ O→SiCl ₄ +4CaO+4HCl

Установлено, что в бесфторидных системах (табл. 3, рис. 2) выделение летучих компонентов (AlCl₃) наблюдается между Al₂O₃ и NaCl (реакция 5), остальные реакции 2, 6 и 7 протекают без выделения летучих компонентов. Кроме того, выделение летучих ядовитых соединений SiCl₄,

SiF₄ термодинамически маловероятно (реакции 8, 9, 10, 16) без присутствия воды в составе рафинирующего флюса.

Присутствие воды в составе рафинирующего флюса или высокая концентрация паров воды в зоне плавки приводит к протеканию реакций с

выделением летучих соединений HF и HCl (табл. 4, рис. 2), которые представляют опасность для здоровья человека. Следует отметить, что при участии воды возможно образование одновременно хлористого водорода HCl и четыреххлористого кремния SiCl₄, являющегося очень ядовитым соединением.

Предельно допустимое содержание свободного хлора в воздухе 0,001 мг/л, поэтому выделение не только фтор- и хлорсодержащих соединений в процессе переплава рафинирующего флюса может создать предпосылки для ухудшения экологической безопасности при осуществлении электрошлаковых технологий.

Результат анализа возможности протекания реакции в процессе переплава рафинирующего флюса при электрошлаковой наплавке изделий из медных сплавов (рис. 1) показывает, что при отсутствии воды в рафинирующем флюсе, а также паров воды в печном пространстве протекание реакций с выделением летучих соединений фтора и хлора термодинамически маловероятно даже при высоких температурах более 1000 К.

Исследование химического и фазового состава переплавленного шлака, содержащего воду, подтверждает результаты термодинамических расчетов. Установлено, что чем выше содержание воды в рафинирующем флюсе, тем ниже содержание фторидных и хлоридных соединений в переплавленном флюсе, что свидетельствует об интенсивном выделении фтористого и хлористого водорода в атмосферу.

На основании проведенных исследований были разработаны пути повышения экологической безопасности электрошлаковых технологий, используемых при изготовлении изделий из черных и цветных металлов:

1. Электрошлаковые установки должны быть оборудованы эффективной системой газоочистки и вытяжной вентиляции, а также установлены в помещениях с минимально возможным содержанием паров воды в атмосфере.

2. Использовать низкофторидные и бесфторидные рафинирующие флюсы. Особое внимание уделять тщательному прокаливанию флюса перед его использованием. Хранить флюс только в герметичной упаковке или таре, так как наличие в рафинирующем флюсе влаги приводит к выделению летучих и ядовитых соединений фтора и хлора.

3. При использовании хлорсодержащих рафинирующих флюсов необходимо в плавильном тиг-

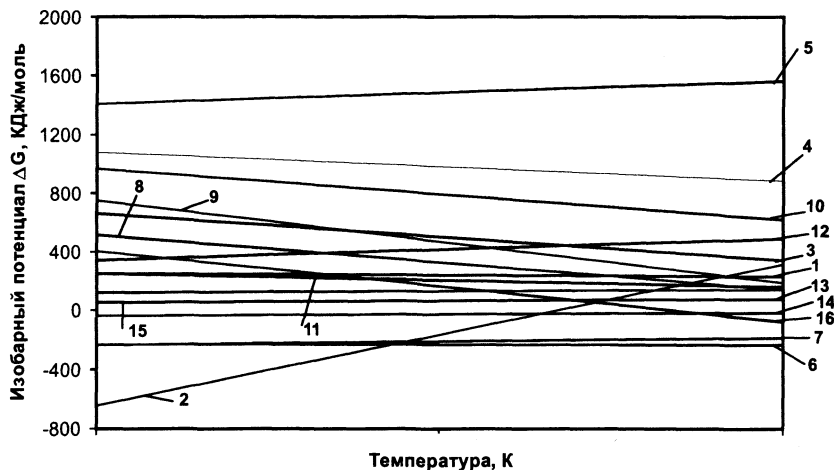


Рис. 1. Изменение изобарного потенциала реакций между компонентами рафинирующего флюса в процессе его переплава: номера кривых соответствуют номерам реакций, приведенным в табл. 3

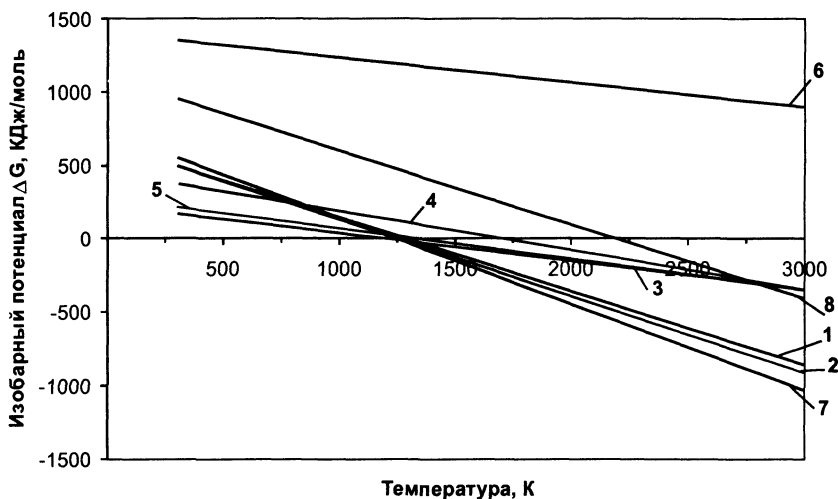


Рис. 2. Изменение изобарного потенциала реакций между компонентами рафинирующего флюса, содержащего воду в процессе его переплава: номера кривых соответствуют номерам реакций, приведенным в табл. 4

ле электрошлаковой установки применять хромомагнетитовую футеровку. Применение шамотной футеровки приводит к ее разъеданию с выделением летучих кремнийхлоридных соединений.

4. Для переработки металлоотходов (стружка) медных сплавов на электрошлаковых установках рекомендуется использование специальных легкоплавких низкофторидных рафинирующих флюсов, содержащих менее 5% CaF₂ (разработка БНТУ) и обеспечивающих минимальный выброс в атмосферу вредных для здоровья человека соединений.

5. Необходимо строго соблюдать требования инструкций по охране труда и технике безопасности, а также технологическую дисциплину.

Соблюдение указанных выше требований позволяет в значительной степени снизить экологические проблемы, связанные с использованием электрошлаковых технологий при переработке металлоотходов из черных и цветных металлов.

Высокое качество металлов должно сочетаться с их высокой экологической безопасностью.

Литература

1. Латаш Ю.В., Медовар Б.И. Электрошлаковый переплав. М.: Металлургия, 1970.