



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006121314/15, 15.06.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.06.2006

(45) Опубликовано: 10.03.2008 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2004133868 A, 20.04.2006. RU
2186856 C1, 10.08.2002. RU 2195508 C1,
27.12.2002. RU 2097321 C1, 27.11.1997. SU
1420962 A1, 27.09.1996. SU 145755 A1,
21.03.1962. EP 0428410 A2, 22.05.1991.

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр. Ленина, 30, Томский
политехнический университет

(72) Автор(ы):

Дьяченко Александр Николаевич (RU),
Крайденко Роман Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Томский политехнический университет (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для
получения легирующей металлосодержащей
добавки. В способе получения металлосодержащей
добавки медеплавильный шлак смешивают с
бифторидом аммония в пропорциях 100-120% от
стехиометрического количества, необходимого для
взаимодействия с оксидом кремния и сульфидами

металлов, содержащимися в указанном шлаке,
полученную шихту нагревают до температуры 400-
500°C и выдерживают при этой температуре до
полного отделения кремния и серы в виде летучих
гексафторосиликата аммония и сероводорода.
Изобретение позволяет использовать в качестве
металлосодержащей добавки шлаки
медеплавильного производства.

RU 2 318 885 C1

RU 2 318 885 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006121314/15, 15.06.2006**

(24) Effective date for property rights: **15.06.2006**

(45) Date of publication: **10.03.2008 Bull. 7**

Mail address:
**634050, g.Tomsk, pr. Lenina, 30, Tomskij
politeknicheskij universitet**

(72) Inventor(s):
**D'jachenko Aleksandr Nikolaevich (RU),
Krajdenko Roman Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
Tomskij politeknicheskij universitet (RU)**

(54) **METAL-CONTAINING ADDITIVE PRODUCING METHOD FOR METAL ALLOYING**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of metal containing alloying additive.

SUBSTANCE: method for producing metal containing additive comprises steps of mixing copper melting slag with ammonium bifluoride in quantity consisting of 100 -120% of stoichiometric quantity and necessary for interaction with silicon oxide and metal sulfides

present in said slag; heating charge till temperature 400-500°C and soaking it at such temperature until complete separation of silicon and sulfur in the form of volatile ammonium hexafluorosilicate and hydrogen sulfide.

EFFECT: possibility for using slag of copper melting production as metal-containing additive.

3 ex

RU 2 318 885 C1

RU 2 318 885 C1

Изобретение относится к области химической технологии неорганических веществ и может быть использовано в тех случаях, когда в металл необходим ввод добавки, повышающей пластичность, прочность, твердость, жаростойкость, износостойкость и пр.

Известен способ получения металлосодержащей добавки из отдельных компонентов [RU 2186856]. Композиционная добавка для выплавки легированных сталей содержит железистый сплав и оксидный материал. Железистый сплав содержит легирующие элементы и металлические элементы - восстановители в количестве 0,05-20% и 0,2-15% соответственно. Оксидный материал содержит оксиды легирующих элементов, которые входят в состав железистого сплава в количестве 1-98%, и металлические элементы - восстановители в количестве 0,5-15%. В качестве металлических восстановителей используют элементы, сродство которых к кислороду равно и/или больше, чем у углерода, например В, Si, Ti, Al, Zr, Mg, Ca, Ba, РЗМ и/или их смеси. В качестве легирующих элементов шихта может содержать хром, марганец, бор, ванадий, кремний, титан, алюминий, редкоземельные металлы, вольфрам, молибден, кобальт, никель, медь и/или их смеси. Недостатком этого метода являются высокие требования к компонентам.

Известен способ переработки медеплавильного шлака [RU 2195508]. Медеплавильный шлак перерабатывают путем многостадийной плавки при 1320-1350°C с получением двухфазного расплава - медно-железного сплава и обедненного шлака. На первой стадии проводят карбидотермическую плавку шихты, содержащей компоненты при следующем соотношении: исходный шлак: восстановитель (кокс): известь 1:(0,18-0,2):(0,23-0,25). Затем обедненный шлак сливают. На последующих стадиях осуществляют цементационную плавку с введением в расплав исходного шлака при соотношении исходный шлак: медно-железный сплав (3-5): цементационную плавку повторяют 5-6 раз до достижения содержания меди в сплаве 15-18%. Обедненные шлаки со всех стадий цементационной плавки объединяют и подвергают карбидотермическому восстановлению с получением безмедистого чугуна и отвального шлака, обеспечивается создание безотходной технологии с получением кондиционных товарных продуктов: медно-железного сплава, безмедистого чугуна и отвального шлака, повышение содержания меди до 15-18% в медно-железном сплаве; снижение энергозатрат и улучшение технологических показателей процесса дальнейшей переработки медно-железного сплава; высокое содержание железа (30-33%) в обедненных шлаках, способствующее их дальнейшей переработке в безмедистые чугуны с содержанием железа 90-95%; получение отвального шлака с минимальным содержанием ценных компонентов (5-7% железа и менее 0,1% меди), пригодного для получения шлаковаты и цемента; улучшение экологической обстановки за счет обеспечения возможности переработки отходов производства не только текущей выдачи, но и твердых отходов. Недостатками способа является высокая энергоемкость и экологическая не безопасность.

Известен способ получения металлосодержащей добавки для легирования стали ванадиевым шлаком [RU заявка №2004133868, 2006.04.20], выбранный в качестве прототипа. Способ включает металлизацию ванадийсодержащего рудного сырья в шахтной печи с использованием в качестве восстановителя горячих восстановительных газов, поступающих из газификатора с жидкой ванной, где с одновременным получением газа производятся ванадийсодержащий полупродукт и ванадийсодержащий шлак, последующую подачу компонентов шихты: металлизированного сырья, ванадийсодержащего полупродукта, а также металлургического скрапа в дуговую электропечь для выплавки стали, отличающийся тем, что перед подачей в электропечь ванадийсодержащий полупродукт поступает в агрегат деванадации для окисления ванадия с получением рафинированного полупродукта и ванадийсодержащего шлака, после чего компоненты шихтовых материалов: рафинированный полупродукт (30-70%), металлизированное сырье (15-50%) и металлургический скрап (10-30%) подают в электропечь, при этом в электропечи вначале проплавляют рафинированный полупродукт и металлургический скрап, сливают металлургический шлак и на полученный расплав подают и проплавляют металлизированное

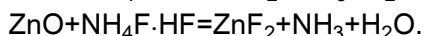
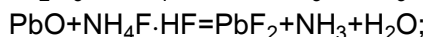
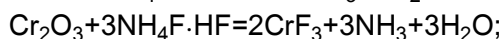
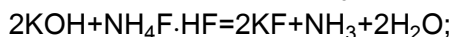
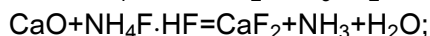
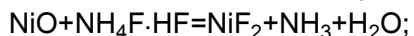
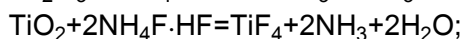
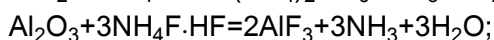
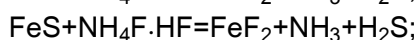
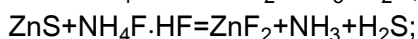
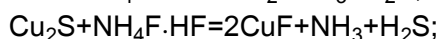
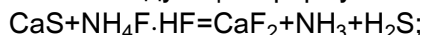
сырье до получения стали, ванадийсодержащий шлак, полученный при деванадации ванадийсодержащего полупродукта, а также не использованное для выплавки стали металлизированное сырье, полученное в шахтной печи, используют как товарную продукцию.

5 Задачей настоящего изобретения является разработка нового способа применения шлака медеплавильного производства в качестве металлосодержащей добавки для легирования металлов.

Исходный состав медеплавильного шлака:

Элем.	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	O	S
% (масс)	4,76	16,32	0,69	14	0,08	26,44	0,64	0,48	0,08	0,05	0,03	33,26	3,17

10 Согласно заявленному способу производят смешение предварительно измельченного продукта с бифторидом аммония и последующую прокалку смеси в интервале температур 400-500°C. При охлаждении газовой фазы выделяется твердый продукт - десублимат, представляющий собой гексафторосиликат аммония и тетрафторид титана. Десублимат является сырьем для получения оксида кремния высокой чистоты, оксида титана и бифторида аммония. Удаление избыточной серы, представленной в медеплавильных шлаках сульфидами кальция, меди, свинца, цинка, железа, достигается использованием бифторида аммония. Способ включает смешение медеплавильного шлака с бифторидом аммония и последующую прокалку смеси в интервале температур 400-500°C. Количество используемого бифторида аммония составляет 100-120% от стехиометрического. Реакции взаимодействия компонентов медеплавильного шлака с бифторидом аммония идут согласно следующим формулам:



40 В результате реакций получают фториды исходных элементов, выделяются газообразный аммиак, вода и фтороводород. Из аммиака и воды при конденсации в жидкостном абсорбере может быть получен NH_4OH . А H_2S идет на стандартную утилизацию. Растворив полученные фториды, мы отделяем в твердом виде фторид кальция, алюминия, железа и свинца, которые могут быть подвергнуты дальнейшей переработке. Раствор, содержащий фториды калия, меди, хрома, никеля и цинка, подвергаем аммиачному гидролизу с выделением в твердом виде гидроксидов, с последующим получением оксидов, калия, меди, хрома, никеля и цинка, данная смесь может служить металлосодержащей добавкой для легирования металлов. Из раствора можно регенерировать бифторид аммония.

50 Преимущество использования шихты из медеплавильных шлаков перед металлосодержащими добавками, изготовленными из отдельных компонентов, заключается в экономической выгоде, т.к. при изготовлении металлосодержащих добавок используются готовые металлические порошки, а в данном случае используется смесь металлов,

полученная в результате первичной переработки рудного материала и являющаяся отходом производства.

Пример 1

Шлак медеплавильного производства в количестве 30 г, содержащий оксиды, сульфиды металлов и оксид кремния, смешивали с 90 г бифторида аммония и нагревали до температуры 400°C. Выдерживали в течение 0,5 часа, происходило сублимационное отделение кремния в виде гексафторосиликата аммония и удаление серы в виде сероводорода. Фториды металлов растворяли в воде, в раствор добавляли аммиачную воду. После осаждения гидроксидов металлов под действием аммиачной воды их из раствора отделяли фильтрацией, прокаливали при 200°C для получения оксидов металлов, являющихся металлосодержащей добавкой. Полученную металлосодержащую добавку массой 10 г. вводили в расплав железа массой 150 г. Проводили сравнение сплава с исходным материалом и определили, что жаростойкость увеличилась на 20%, износостойкость - на 17%, пластичность - на 12%.

Пример 2

Отличается от примера 1 тем, что реакцию взаимодействия медеплавильного шлака с бифторидом аммония проводили в изохорических условиях (в автоклаве) при температуре 400°C. При этом уменьшается потеря бифторида аммония за счет испарения и увеличивается скорость процесса.

Пример 3

Отличается от примера 1 тем, что реакцию взаимодействия медеплавильного шлака с бифторидом аммония проводили при недостатке бифторида аммония, что предотвращало загрязнение техногенного силиката бифторидом аммония, а после окончания реакции смесь нагревали до 400°C.

Формула изобретения

Способ получения металлосодержащей добавки для легирования металлов, отличающийся тем, что медеплавильный шлак смешивают с бифторидом аммония в пропорциях 100-120% от стехиометрического количества, необходимого для взаимодействия с оксидом кремния и сульфидами металлов, содержащимися в указанном шлаке, полученную шихту нагревают до температуры 400-500°C и выдерживают при этой температуре до полного отделения кремния и серы в виде летучих гексафторосиликата аммония и сероводорода.