

КАЧЕСТВО ЖИДКОЙ МЕДИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕДНОЙ КАТАНКИ

Медная катанка предназначена для производства электротехнических изделий и, в основном, выпускается методом непрерывного литья и прокатки из катодной меди марки М00к по ГОСТ 546-88. Медная катанка является одним из главных составляющих в последующем производстве кабельной продукции.

Процесс производства медной катанки является высокотехнологичным и требует использования высокоточного оборудования для поддержания требуемого качества производимой продукции.

Существует две основные технологии производства медной катанки: «Contirod», принадлежащая немецкой компании «SMS Meer» (холдинг «SMS Group») и «Southwire», принадлежащая американской компании «Southwire Company». В нашей стране представлены обе эти технологии.

На предприятии ОАО «Уралэлектромедь», занимающем первое место в стране по объему производимой катанки, применяется технология «Contirod», на заводах ЗАО «Русская медная компания», занимающего второе место, установлена линия «Southwire».

Также существует технология производства медной катанки из медного лома, с применением огневого рафинирования меди. Данная технология, называемая «La Farga Lacambra» и принадлежащая одноименной испанской компании, применяется на предприятии ЗАО «Каменская Катанка».

В данной работе рассматривается технология «Contirod» с использованием природного газа в качестве источника тепловой энергии (в качестве источника тепловой энергии технология «Contirod» допускает использование как электроэнергии, так и природного газа).

Особенностью использования природного газа является необходимость учитывать состав и дымовых газов, соприкасающихся с поверхностью жидкой меди, и аэродинамические потоки, которые определяют характер теплообмена между газовой средой и поверхностью расплава меди.

Рассматриваемая технологическая схема производства медной катанки включает в себя шахтную печь для плавки катодов,

промежуточный желоб, печь-миксер, разливочный желоб, кристаллизатор и прокатный стан.

Физико-химические реакции газовой среды с жидкой медью после выхода расплава из шахтной печи и в последующих элементах технологической схемы оказывают влияние на качество жидкой меди на этапе разлива.

Считается, что основными элементами, влияющими на качество готовой продукции (медной катанки), являются кислород и водород, которые негативно влияют на качество медной катанки. Водород вызывает так называемые поверхностные трещины, а кислород значительно ухудшает электротехнические свойства меди, а также приводит к появлению трещин по всему объему катанки при прокатке и вытяжке.

Переход водорода и кислорода в расплав меди происходит в результате процессов массообмена, протекающими между поверхностью расплава и газовой средой, соприкасающейся с расплавом.

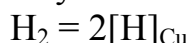
В первую очередь необходимо рассмотреть взаимодействие продуктов сгорания природного газа с расплавом меди последовательно в каждом из указанных элементов технологической схемы.

В данном случае представляет интерес рассмотреть следующее сочетание компонентов: $\text{Cu-O}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CO-CO}_2\text{-N}_2\text{-NO}$ и активных частиц O^{2-} , H^+ , OH^- , Cu^{2+} , Cu^+ , N^{2+} .

На первом этапе составления физико-химической модели возможных реакций были выбраны для рассмотрения взаимодействия между ионами меди с элементами H^+ , N^{2+} , O^{2-} , CO .

При эндотермическом взаимодействии меди и водорода может образовываться гидрид меди CuH , но при температуре более 130°C этот гидрид не обнаружен, поэтому имеет смысл говорить только о диффузии и растворимости атомов водорода в жидкой меди.

Уравнение реакции в данном случае имеет вид:



Растворимость водорода в меди зависит от его концентрации в газовой среде и температуры расплава меди.

Растворимость водорода в жидкой меди в несколько раз выше, чем в твердой, однако абсолютный показатель растворимости невысокий и составляет порядка 2,5 ppm.

Существование стабильного карбида меди находится под вопросом, однако в работе [1] приведены пределы растворимости, г/100 мл:

в твердой меди, при температуре от 700 до 1083°C ,

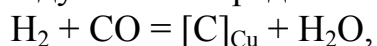
$$\lg C_C = 0.38 - \frac{2510}{T}.$$

в жидкой меди, при температуре T от 1450 до 1800°C ,

$$\lg C_C = 4.53 - \frac{12500}{T}.$$

Здесь и далее T – температура, К.

Возможные реакции между газовой средой и жидкой медью:



Вследствие малых концентраций науглероживающих компонентов и низкой растворимости углерода в меди, ее насыщение из газовой фазы представляется маловероятным, поэтому в рассматриваемой модели данные реакции не учитываются.

Растворимость азота в меди не обнаружена до температуры 1400 °С при атмосферном давлении. Данный факт представляется интересным для дальнейшего изучения, так как возможны варианты использования азота для продувки расплава меди, для интенсификации процесса дегазации расплава.

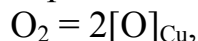
Азот оказывается более активным при химическом взаимодействии с металлами, чем водород. В тоже время образование нитридов в процессе плавки, поддержания металла в жидком состоянии или кристаллизации должно соответствовать некоторым граничным условиям. Объясняется это тем, что молекулярный азот крайне устойчивый комплекс теплота диссоциации которого составляет 870 854,40 Дж/моль. Возникновение атомарного азота, проявляющего повышенную активность к металлам, возможно при диссоциации азотистых соединений, например, NO. Сжигание природного газа сопровождается образованием оксидов азота. Процесс образования нитридов проходит с затратами теплоты. При образовании комплекса CuN_3 медь адсорбирует азот при температуре не менее 1800 °С с поглощением теплоты 266 699,20 Дж/моль.

Наиболее активным газом по отношению к меди является кислород.

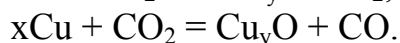
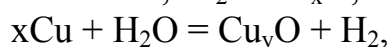
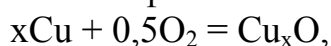
Кислород в меди может находиться как в растворенном состоянии, так и образовывать оксиды.

В системе медь – кислород известно существование двух оксидов в свободном состоянии: CuO и Cu_2O с температурами плавления 1336 °С и 1230 °С соответственно [2].

Образование атомарного кислорода в рассматриваемой системе происходит в результате следующих реакций:



Реакции образования оксидов можно записать следующим образом, считая металл и оксид несмешанными фазами:



Интересной особенностью кислорода является практически нулевая растворимость в твердой меди [2]. Данная особенность кислорода является

крайне важной при построении физико-химической модели состояния расплава меди.

По данным [2] растворимость кислорода в твердой меди выражается следующими формулами:

– растворимость кислорода в твердой меди при температуре от 750 до 1030 °С, г/100 мл: $\lg C_o = 0.5 \lg P_{O_2} - 1.53 + \frac{1860}{T}$.

– растворимость кислорода в жидкой меди при температуре от 1065 до 1400 °С, г/100 мл: $\lg C_o = 0.5 \lg P_{O_2} + 1.42 + \frac{3953}{T}$.

Пределы растворимости кислорода, выше которых термодинамически неизбежно образование оксидов [3], г/100 мл:

– в твердой меди $\lg C_{o_{\max}} = 3.41 - \frac{6600}{T}$ (в диапазоне от 750 до 1030 °С);

– в жидкой меди $\lg C_{o_{\max}} = 7.15 - \frac{9260}{T}$ (в диапазоне от 1065 до 1216 °С).

В тоже время диссоциация оксидов меди получает значительное развитие при умеренных температурах.

Изменение парциального давления кислорода $P(O_2)$ в зависимости от температуры протекания реакции $Cu_2O \leftrightarrow 2Cu + 0,5O_2$, по результатам исследований Халла, выражается следующей зависимостью:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{17940}{T} + 0,242 \lg T - 0,000641T + 9,417.$$

Таким образом, для технологической схемы получения качественной медной катанки при использовании природного газа как основного источника тепловой энергии необходим расчетный анализ и исследования взаимодействия газовой фазы с потоком жидкой меди по всем ее элементам. Полученные результаты позволят сформулировать граничные условия надежной реализации процесса получения качественной катанки, нейтрализуя влияние неконтролируемых внешних факторов, таких как изменение тепловой нагрузки, коэффициент соотношения топливо-воздух, износ футеровки и объекта в целом, изменение параметров окружающей среды (атмосферное давление, влажность воздуха) и т.д.

Список использованных источников

1. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах : пер. с нем. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
2. Окисление металлов. Т. 2 / под ред. Ж. Бенара : пер. с фр. М.: Металлургия, 1969. 448 с.
3. Казенас Е.К., Чижигов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.