Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»
Российская академия естественных наук

ВЕСТНИК ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Отделение металлургии

Сборник научных трудов

Издается с 1994 г. ежегодно

Выпуск 39

Москва
Новокузнецк
2017

ISSN 2073–2848

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)
ББК 34.3я4
В 387

В 387 **Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии**: Сборник научных трудов. Вып. 39 / Редкол.: Е.В. Протопопов (главн. ред.), М.В. Темлянцев (зам. главн. ред.), Г.В. Галевский (зам. главн. ред.) [и др.]: Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2017 – 244 с., ил.

Издание сборника статей, подготовленных авторскими коллективами, возглавляемыми действительными членами и членами-корреспондентами РАЕН, других профессиональных академий, профессорами вузов России. Представлены работы по различным направлениям исследований в области металлургии черных и цветных металлов и сплавов, порошковой металлургии и композиционных материалов, физики металлов и металловедения, экономики и управления на предприятиях.

Сборник реферируется в РЖ Металлургия.
Электронная версия сборника представлена на сайте *http://www.sibsiu.ru* в разделе «Научные издания»

Ил. 99, табл. 46, библиогр. назв. 224.

Редакционная коллегия: Аренс В.Ж., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН, вице-президент РАЕН, г. Москва; Райков Ю.Н., д.т.н., д.ч. РАЕН, председатель горно-металлургической секции РАЕН, ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва; Протопопов Е.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (главный редактор), СибГИУ, г. Новокузнецк; Темлянцев М.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Галевский Г.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Буторина И.В., д.т.н., проф., СПбГПУ, г. Санкт-Петербург; Волокитин Г.Г., д.т.н., проф., д.ч. МАНЭБ, ТГАСУ, г. Томск; Медведев А.С., д.т.н., проф., д.ч. МАН ВШ, НИТУ «МИСиС», г. Москва; Максимов А.А., д.т.н., проф., г. Новокузнецк; Немчинова Н.В., д.т.н., проф., НИ ИрГТУ, г. Иркутск; Руднева В.В., д.т.н., проф. (отв. секретарь), СибГИУ, г. Новокузнецк; Спирин Н.А., д.т.н., проф., д.ч. АИН, УрФУ, г. Екатеринбург; Черепанов А.Н., д.ф.-м.н., проф., член РНК ТММ, ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск; Юрьев А.Б., д.т.н., проф., АО «Евраз – ЗСМК», г. Новокузнецк.

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)
ББК 34.3я4

© Сибирский государственный индустриальный университет, 2017

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ И РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ

Галевский Г.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Деев В.Б.	д-р техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», г. Москва
Кулаков С.М.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Лавров В.В.	д-р техн. наук, проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Немчинова Н.В.	д-р техн. наук, проф., НИ ИрГТУ, г. Иркутск
Руднева В.В.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Темлянцев М.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Шур Е.А.	д-р техн. наук, проф., АО «ВНИИЖТ», г. Москва

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ 7

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ 8

К.С. Ёлкин, Д.К. Ёлкин, А.И. Карлина
Теоретические основы и практика восстановительной плавки кремния 9

В.А. Крюковский, Г.А. Сиразутдинов, М.Я. Минцис, П.В. Поляков
Анализ отечественного опыта развития технологии и совершенствования оборудования в электролитическом производстве алюминия 15

О.Б. Рахманов, А.В. Аксенов, Н.В. Немчинова, М.М. Солихов, Е.А. Черношвец
Флотация золотосодержащий руды месторождения «Иккижелон» (Республика Таджикистан) 23

В.М. Павловец, Р.О. Ракуц
Анализ способов аэродинамического воздействия на комкующиеся материалы 29

В.М. Павловец, М.К. Шабалина
Активация процесса окомкования железорудных материалов механическими устройствами 37

В.О. Синельников, Д. Калиш, М. Шуцки
Математическое моделирование процесса разбрызгивания шлака на футеровку кислородного конвертера 44

В.Б. Деев, Е.С. Прусов, Э.Х. Ри, С.В. Сметанюк, О.Г. Приходько, К.В. Пономарева
Жидкотекучесть модифицированного заэвтектического силумина, содержащего железо 50

В.Б. Деев, Э.Х. Ри, Е.С. Прусов, О.Г. Приходько, К.В. Пономарева, А.И. Куценко
Влияние различных тепловых и электромагнитных воздействий на процесс кристаллизации металлических расплавов 54

Г.Г. Крушенко, В.П. Назаров, О.А. Платонов, С.Н. Решетникова
Повышение качества литых деталей двигателя летательного аппарата 59

С.К. Аринова, А.З. Исагулов, Св.С. Квон, В.Ю. Куликов, Е.П. Щербакова, А.М. Достаева
Исследование структуры отливок из жаропрочных сплавов, полученных способом ЛГМ 65

А.А. Уманский, М.В. Филиппова, М.В. Темлянцев, А.В. Головатенко, А.С. Симачев
Разработка теоретических основ повышения энергоэффективности процессов пластической деформации сложнолегированных сталей специального назначения при их обработке давлением 73

М.А. Полякова, А.Е. Гулин
Повышение механических свойств среднеуглеродистой проволоки при альтернативном волочении 83
Н.В. Щукина, Н.А. Черемискина, Н.Б. Лошкарев, В.В. Лавров
Улучшение теплотехнических показателей работы кольцевой печи ОАО «ЧТПЗ» 90
В.Г. Григорьев, С.В. Тепикин, А.А. Кузаков, А.П. Пьянкин, Е.В. Тимкина, А.А. Пинаев
Автоматическая подача сырья в производстве алюминия 97
С.М. Кулаков, А.И. Мусатова, В.Н. Кадыков
Графическое моделирование функционирования производственных систем в металлургии 105
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ 114
Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Г.Н. Черновский
Использование кремнеземсодержащей пыли электроплавки металлургического кремния и высококремнистых ферросплавов в производстве карбида кремния 115
Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский
Плазмосинтез карбида циркония: научные и технологические основы и особенности наносостояния 136
В.И. Чушенков, Ю.Л. Крутский, Т.С. Квашина
Получение карбидов ванадия и хрома для легирования твердого сплава WC-CO 154
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ 162
A.M. Dostayeva, D.U. Smagulov, N.V. Nemchinova
Phase transformations in alloys of the Al-Zr-Fe-Si system 163
Е.С. Прусов, В.Б. Деев, Е.М. Рахуба
Влияние температурно-временной обработки расплава на структуру и свойства эвтектических композитов системы Al-Si-Mg 170
Е.Н. Сафонов
Формирование и характеристики зоны упрочнения при плазменной закалке заэвтектоидных сталей 175
В.Н. Цвигун, Е.А. Шур, Р.С. Койнов
Подповерхностные усталостные трещины («крылья бабочки») при контакте качения 183
ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ... 191
С.Г. Коротков, Я.Е. Сазонова
Оценка мероприятий по защите атмосферного воздуха в теплоэнергетике 192

В.Г. Григорьев, С.В. Тепикин, А.Д. Шемет, Д.В. Высотский, А.А. Кузаков, А.Ю. Тенигин
Газоочистная установка ОК Русал: новые технологические и конструкторские решения 197
Т.В. Свиридова, О.Б. Боброва, О.Ю. Ильина
Ресурсосберегающая технология переработки шлака сталеплавильного производства 206
Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, М.Н. Рыбина
Оценка технологической целесообразности использования пылевых отходов производства обожженных анодов в электротермии металлургического кремния 211
Е.М. Булыжёв, В.Н. Кокорин, П.В. Еменев, В.Ф. Григорьев
Утилизация нефтесодержащей окалины прокатных производств 218
Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Сомов, А.Э. Бараускас, А.А. Яковлева
Выщелачивание фтора из отработанной катодной футеровки алюминиевых электролизеров 222
А.К. Соловьев, М.П. Полынцев
Реконструкция системы аспирации ленточного конвейера подачи твердого топлива 230
А.И. Полтояйнен, А.Ю. Шупик
Применение кремнеземистой пыли в стройиндустрии 237
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 242

ПРЕДИСЛОВИЕ

39-й выпуск сборника научных трудов «Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» содержит статьи российских ученых, посвященные решению различных научно-технических проблем современной металлургии и материаловедения, включает материалы XX Международной научно-практической конференции «МЕТАЛЛУРГИЯ: ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО», прошедшей 15-16 ноября 2017 г. в Сибирском государственном индустриальном университете. Теоретические и прикладные исследования выполнены авторскими коллективами сотрудников Сибирского государственного индустриального университета, Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Санкт-Петербургского горного университета, Иркутского национального исследовательского технического университета, Сибирского федерального университета, Уральского федераьного университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Владимирского государственного университета, Тихоокеанского государственного университета, Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева, Карагандинского государственного технического университета, Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, Новосибирского государственного технического университета, Института вычислительного моделирования СО РАН, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», ОК «РУСАЛ», АО «СибВАМИ», АО «Кузнецкие ферросплавы», AGH Научно-технического университета (Краков, Польша).

В традиционных разделах сборника научных трудов представлены результаты исследований в областях развития теоретических основ восстановительной плавки кремния, повышения качества железорудного сырья, жидкотекучести модифицированного заэвтектического силумина, содержащего железо, повышения качества проката, повышения теплотехнически показателей работы нагревательных печей, синтеза порошковых материалов в плазменном потоке, разработки мероприятий по защите атмосферного воздуха.

Редакционная коллегия благодарит авторов за предоставленные материалы и приглашает принять участие в очередном 40-м выпуске сборника научных трудов.

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

УДК 658.782

К.С. Ёлкин[1], Д.К. Ёлкин[2], А.И. Карлина[3]

[1]ООО «ОК РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск

[2]ОК РУСАЛ, АО «Кремний», г. Шелехов

[3]ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ

Анализ восстановительной плавки кремния показал образование вторичного стабильного карбида кремния. Показана возможность загрузки свежей шихты в нижние горизонты ванны печи, что исключает образование стабильного карбида кремния. Установлены начальные температуры взаимодействия кремнезёма и карбида кремния, полученного с применением различных углеродистых восстановителей.

Analysis of reduction smelting of silicon showed the formation of stable secondary silicon carbide. The possibility of loading a fresh charge into the lower levels of the bath furnace, which prevents the formation of stable silicon carbide. Set the initial temperature interaction of silica and silicon carbide, obtained using various carbon reductants.

Плавку кремния в рудовосстановительных печах ведут непрерывным способом, с постоянной загрузкой на поверхность колошника дозированной шихты стехиометрического состава. В дальнейшем в ванне печи, шихтовые материалы в расчётных соотношениях опускаясь в глубину ванны печи претерпевают физико-химические превращения с образованием промежуточных и конечных продуктов восстановления, которые периодически выпускаются из печи.

Сложность восстановления кремния углеродом связана с тем, что условия осуществления и основных и сопутствующих реакций резко отличаются друг от друга: часть из основных и сопутствующих реакций наиболее интенсивно протекает при высоких температурах, а другая часть – при низких.

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO \quad (1)$$

$$2SiO_2 + SiC = 3\,SiO + CO \quad (2)$$

$$SiC + SiO = 2Si + CO \quad (3)$$

Это означает, что описываемые приведенными выше реакциями процессы могут протекать в различных зонах ванны руднотермической печи. Это приводит к тому, что в ходе восстановления кремния образуются стабильные как конденсированные, так и газообразные промежуточные продукты, кото-

рые перемещаются в ванне печи навстречу друг другу: конденсированные вещества по мере нагрева и расходования их в нижних горизонтах ванны под действиям силы тяжести – сверху вниз из холодных участков ванны в горячие, в газообразные, наоборот, снизу вверх, из горячих участков ванны в холодные.

Сложность технологического процесса восстановления кремния связана ещё и с тем, что один из его продуктов, монооксид кремния – SiO, газообразный при высоких температурах, конденсируется при её понижении. Поэтому зафиксировать и обычными химическими (или физическими) методами оценить состав газов, образующихся при высоких температурах нижних горизонтов ванны печи, невозможно. Это создает трудности для экспериментального изучения процесса восстановления кремния. По этой же причине восстановление кремния углеродом всегда сопровождается интенсивным пылеобразованием.

Образование кремния протекает при температурах более 1817 °С и только при высокой концентрации SiO(г). Поэтому разрушение карбида кремния и получение кремния по реакции, а также получение кремния по реакции, сопровождается, если SiO не полностью израсходован, потерями SiO(г), который выносится из высокотемпературной зоны ванны печи.

Поэтому показатели восстановительной плавки кремния зависят как от полноты использования SiO(г) в высокотемпературной зоне, так и от полноты улавливания его остатков, которое может, в соответствии с рассмотренной схемой, происходить с участием углерода по реакции и только в низкотемпературной зоне ванны печи [1, 2, 3].

1. Загрузка шихты в печь

Загрузка шихты на колошник печи осуществляется по труботечкам и с помощью загрузочных машин. Загрузка производится равномерно по времени, небольшими порциями 2-3 раза в час, таким образом, чтобы уровень колошника оставался постоянным.

Вокруг каждого электрода должен поддерживаться конус из шихты. Конусное расположение шихты вокруг электродов создает сопротивление выходу газов вдоль электродов и улучшает условия для равномерного выделения газов по всей активной поверхности колошника, предотвращает сужение реакционных тиглей. Высота конусов должна быть 400-500 мм.

Плавку кремния в рудовосстановительных печах ведут непрерывным способом, с постоянной загрузкой на поверхность колошника дозированной шихты.

На первой стадии восстановления кремния образуется карбид кремния. Поскольку карбид кремния в ванне печи может находиться в различных полиморфных состояниях, важно получение первичного карбида кремния кубической сингонии, так как гесагональный карбид кремния более стоек и его взаимодействие с монооксидом кремния с образованием кремния требует бо-

лее высоких температур, что отрицательно сказывается на результативности процесса получения кремния [4].

Таблица 1 – Реакционная способность карбидов кремния

Восста-новитель	Тип SiC	Реакционная способность			Температура начала взаимодействия, К		
		SiO_2+3C	50 % SiC	95 % SiC	SiO_2+3C	50 % SiC	95 % SiC
Древесный уголь	3C	0,292	0,270	0,261	1788	1805	1834
Нефтяной кокс	2H	0,190	0,158	0,153	1898	1933	1943
Каменный уголь	3C	0,219	0,204	0,202	1839	1866	–
Карбид Ачесона	6H	–	–	0,166	–	–	1963

Важным моментом при ведении плавки кремния и кремнистых ферросплавов является использование полного сечения ванны печи без обрfзования полостей, так как в этих местах идёт взаимодействие двух газовых фаз по реакции

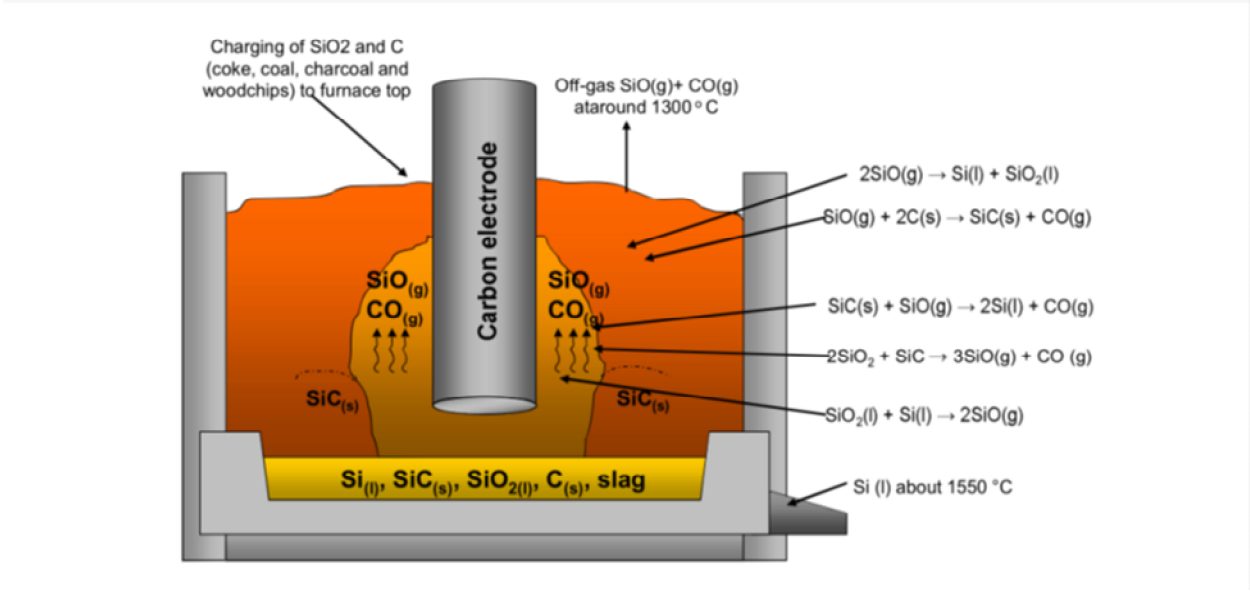
$$SiO + CO = SiC + SiO_2 \quad (4)$$

Неконтролируемый расход SiO, что зачастую ведёт к снижению ТЭП восстановительной плавки.

Для предотвращения образования стабильного гексагонального карбида кремния, необходимо, при ведении плавки, поступление углерода на поверхность и более глубокие горизонты ванны печи для улавливания газообразных промежуточных продуктов SiO. Непрерывность массообмена поддерживается периодической обработкой колошника печи (разрушение спёкшейся шихты на отдельных участках поверхности ванны печи).

Очень важна работа техники с определёнными функциями для обработки колошника, придание шихте на колошнике и в ванне печи необходимого для максимального массообмена профиля.

Вспомогательную функцию для рыхления колошника выполняет вращение ванны печи вокруг вертикальной оси. Возможные варианты вращения: реверсивный или круговой, где круговой вариант вращения ванны является предпочтительным. Круговое вращение придаёт определённый профиль продуктам плавки на подине ванны, что способствует беспрепятственному выходу кремния из печи.



2. Обработка колошника печи

В процессе восстановительной плавки кремния промежуточные продукты восстановления находятся в твёрдом состоянии (SiC) и газообразном состоянии (SiO). При непрерывном поступлении продуктов восстановления в высокотемпературную зону реакций, где температура выше 1817оС, карбид кремния расходуется на образование кремния по реакции (4):

$$SiC + SiO = 2\,Si + CO \qquad (5)$$

При замедлении поступления карбида кремния в высокотемпературную зону ванны, тепло электрических дуг расходуется на перегрев шихты, часть моноксида кремния в интервале температур 1710-1940°С диспропорционирует по реакции (5):

$$2SiO_{(г)} = Si + SiO_2. \qquad (6)$$

Данная реакция экзотермична, что приводит к дальнейшему перегреву колошника. Кроме того, продукты диспропорционирования в данном интервале температур находятся: кремний в жидкой фазе, кремнезём в пластичном (кварцевое стекло), а это значительно уменьшает газопроницаемость колошника. Это процессы протекают на глубине 300-500 мм от поверхности колошника, поэтому газы, которые ранее фильтровались через рыхлую шихты, в этом случае стремятся покинуть реакционную зону в наиболее горячих местах (вдоль электродов), что приводит к местным газовыделениям в виде "свищей" и потерям кремния.

Высокая химическая активность свежей шихты приводит образованию нестабильных карбидов кремния с высокой скоростью взаимодействия с другими продуктами реакции, предотвращает образование стабильного карбида

кремния с низкой реакционной способностью, поддерживает постоянную скорость схода шихты.

Для предотвращения потерь кремния, одновременно с загрузкой свежей порции шихты на колошник, производится обработка колошника машиной для его обработки. На Российских заводах, в основном, обработка проводится пневматическими машинами. Периодичность обработки колошника не реже 2-3 раз в час.

Фирма "Dango&Dienental" разработала гидравлическую загрузочно-шуровочную машину обработки колошника. Обработку ведут путём погружения жерди машины в шихту, что даёт возможность при обработке колошника перемещать шихту, разбивая и спёкшиеся участки колошника. Обработку колошника ведут вдоль электрода, затем между электродами в центр печи. Подгребание шихты вперёд производится за счет передвижения самой машины. Машина имеет съёмные приспособления (мульды) для загрузки отдельных компонентов шихты в ванну печи в виде корректирующих ход печи добавок. Машины фирмы "Dango&Dienental" занимают 65-70 % рынка этой техники (данным фирм “Tekma” и"Dango&Dienental").

Особое внимание следует обращать обработке колошника между электродами и центра ванны печи. В этих местах уровень колошника должен быть значительно ниже, чем у электродов, а это приведёт ведёт к увеличению активного сечения колошника.

3. Вращение ванны печи

Для увеличения активного сечения колошника применяется механизм вращения ванны печи. Сектор реверсивного вращения печи определяется, исходя из конструктивных особенностей здания печного корпуса каждой печи и должен иметь максимально возможные размеры. Большинство зарубежных производителей применяют круговое вращение ванны.

Фирма «Элкем» разработала и поставила несколько печей с двойным вращением ванн – кольцо Крогскруда. Ванна печи, в этом случае, делится на две части, верхнее кольцо высотой ~ ¼ глубины ванны вращается вокруг вертикальной оси со скоростью 18-24 часа/оборот, нижняя часть ванны печи вращается в противоположную сторону со скоростью 90-120 часов/оборот. Один из недостатков данной конструкции – износ футеровка в зоне контакт двух частей ванны, периодическое выбивание СО по линии разъёма.

4. Профиль реакционных зон ванны печи

После обработки колошника реакционная зона должна представлять из себя полость вокруг электрода раскрытая вверх усеченным конусом (основанием вверх) с нижним диаметром равным 1,6 -1,8 диаметра электрода и верхним диаметром не менее 2,8 -2,8 диаметра электрода с углом между основанием и образующей конуса 30-45°. При своевременной обработке колошника

с применением необходимых для этой цели механизмов (способных обработать поверхность колошника на глубину не менее 1000 мм) массообменные процессы протекают по всему сечению колошника, печь работает без спечённой шихты на колошнике. В этом случае, на печи отсутствуют местные газовыделения.

При круговом вращении ванны печи профиль сечения ванны имеет несколько иной вид:

– в центре ванны печи небольшая круговая настыль, высотой 1/4 глубины ванны (внутренняя стенка жёлоба),

– под электродами жёлоб с диаметром, близким к величине диаметра реакционного тигля под электродами,

– у стен футеровки ванны печи небольшая настыль, наружние стенки кругового жёлоба, высотой близкой к 1/4 глубины ванны печи.

Практически весь восстановленный кремния скапливается в круговом жёлобе и беспрепятственно выходит из печи через лётку, находящуюся под электродом в месте, оборудованном для выпуска кремния.

Важным для высокопроизводительной работы печи на производстве кремния является соответствие технологических, энергетических и геометрических параметров всей печной установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 283 с.

2. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.

3. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И., Барнцев А.Г., Крючков В.К., Ёлкин Д.К. Производство кремния. Справочник металлурга. – С-Пб.: МАНЭБ, 2013. – 364 с.

4. Ёлкин К.С., Ёлкин Д.К. Исследования физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния // Сб. научных статей «Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов». Красноярск, 2012. С. 16-18.

УДК 669.71

В.А. Крюковский[1], Г.А. Сиразутдинов[1], М.Я. Минцис[2], П.В. Поляков[3]

[1]ОК «РУСАЛ», г. Москва

[2] ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

[3]ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОПЫТА РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

Приведены сведения о совершенствовании технологии электролиза и конструкций электролизеров в период с 1960 года по настоящее время.

Data on improvement of technology of electrolysis and designs of electrolyzers are provided to the period since 1960 till present.

В докладе кратко отражена история советской алюминиевой промышленности, представленная в решениях главных технических проблем за более чем полувековой период, с начала 60-х годов, когда были построены мощные гидроэлектростанции и алюминиевые заводы в Иркутске, Новокузнецке, Волгограде (1959 – 1963 гг.), Красноярске (1964 г.), Братске (1966 г.), Турсун Заде (1975 г.), Саяногорске (1985 – 1995 гг.).

До середины 60-х годов техническим лидером советской алюминиевой промышленности был пущенный в 1943 г. Новокузнецкий алюминиевый завод (НкАЗ). В 1963 г., после ввода в эксплуатацию электролизеров с верхним токоподводом на силу тока 130,0 и 150,0 кА, на заводе был создан экспериментально-производственный цех (ЭПЦ), который в тесном содружестве с Всесоюзным алюминиево-магниевым институтом (ВАzМИ), внес решающий вклад в разработку и освоение технологии и техники электролиза. Разработки стали в дальнейшем основой развития промышленности. Так, совместно с научно-исследовательским институтом железобетона (НИИЖБ) (В.Н. Самойленко, В.Г. Харченко) начиная с 1965 г. были разработаны безанкерные электролизеры с железобетонными днищами, а также с химически стойкими керамическими блоками. Ванны были внедрены в широком масштабе. В 1964-1966 гг. выполнены испытания электролизеров с искусственной настылью, целью которых было увеличение катодной плотности тока и, следовательно, выхода по току;

– в 1964-1966 гг. проводились испытания электролита с добавками солей лития (Ануфриева Н.И., Башкатова А.), которые показали, что при содержании 4 % карбоната лития производительность электролизера может быть повышена на 4-5 % за счет увеличения силы тока; результаты были подтверждены испы-

таниями на Красноярском алюминиевом заводе (КрАЗе) в 1968 г. (Куликов Ю.В.);

– под руководством ВАМИ с 1967 по 1970 гг. (А.М. Цыплаков) проводились исследования различных вариантов ошиновки электролизеров, в результате которых появилась асимметричная двухсторонняя ошиновка, применяемая на всех типах электролизеров с анодами Содерберга;

– в 1966 г. была разработана, испытана и внедрена система охлаждения жидкой фазы анода (М.А. Коробов, И.М. Кравцов);

– в 1962-1963 гг. совместно с Сибирским отделением АН (Н.С. Осташевская) проводились исследования применимости антрацитов Листвянского и Горловского месторождений (Новосибирская область) для производства катодных блоков. В настоящее время антрациты этого месторождения являются основным сырьем для Новосибирского электродного завода (НовЭЗ);

– проводились широкие исследования применения нефтяного кокса для производства анодной массы. В настоящее время этот кокс является основным сырьем для производства анодов;

– в 1962-1963 гг. совместно с коксохимиками Западно-Сибирского металлургического комбината (ЗСМК) (А.Н. Патрушев, М.Я. Минцис) была разработана новая марка пека с повышенной температурой размягчения, которая широко используется в промышленности;

– в 1987 г. была разработана рецептура и освоена технология производства холодно-набивной подовой массы, которая успешно внедрена в производство;

– разработана рецептура и освоена технология сухой и подштыревой анодной массы (М.Я. Минцис, С.В. Котиков);

– в 1968 г. совместно с компаниями «Сименс» и «Прокон» (Норвегия) впервые в России осуществлена полная автоматизация производства анодной массы;

– проведены испытания шинного кремниевого преобразователя, которым затем были оснащены несколько подстанций на заводах отрасли;

– проведены исследования модуляции тока в часы максимума нагрузок в энергосистеме. Установлено, что снижение тока в пределах 10-15 % на 3 часа не оказывает существенного влияния на состояние технологии и показатели процесса;

– в 1963 г. смонтирована комплексная установка автоматизации электролиза типа КУА-670, разработанная в ВАМИ (Г.В. Форсблом, В.И. Штерн, А.С. Деркач) и изготовленная НИИ «Союзцветметавтоматика» (СЦМА) (Б.В. Рабинович, Р.В. Меликянц). На ее основе в течение нескольких лет все серии завода были оснащены системами автоматизации типа «Алюминий-1» и «Алюминий-3.

– в 1967-1970 гг. впервые были оснащены МГД-устройствами перемешивания металла миксеры, что повысило качество выпускаемой продукции и содействовало освоению новых видов сплавов (М.Я. Минцис, В.М. Белых).

Кроме производственных новаций, Новокузнецк стал кузницей кадров алюминиевой промышленности. Опыт НкАЗа по подготовке специалистов че-

рез институт технико-экономических знаний, ежеквартальные конференции молодых специалистов, поощрения и стимулирования подготовки научных степеней и званий, выпуск печатных работ и т.д. и сегодня актуален и может быть использован в современных условиях. На основе выполненных работ защитили кандидатские диссертации многие специалисты завода (А.И. Бесштанов, Г.А. Сиразутдинов, М.Я. Минцис, И.М. Кравцов, С.Е. Петрашкевич и многие другие); за время работы экспериментального цеха было выпущено 3 сборника описаний научно-исследовательских работ, выполненных на заводе; был подготовлено и издан (М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов, А.С. Беляев, М.Л. Башкатов, О.К. Востоков, В.П. Кадричев и др.) ряд учебных пособий, широко известных в отрасли.

Ввод новых мощностей сопровождался постановкой новых задач. В 1968-1969 гг. на Красноярском алюминиевом заводе (КрАЗе) были пущены 2 опытно-промышленных корпуса электролиза – №7 с широким анодом на силу тока 155 кА и №8 с обожженными анодами на силу тока 110 кА. Электролизеры корпуса №7 имели анод 3600х6500 мм, 6 рядов составных сталеалюминиевых штырей, колокольный и панельный газоотсосы. Цель – освоение мощных электролизеров с меньшей длиной и, соответственно, с меньшей степенью МГД-возмущений вдоль продольной оси электролизера. Искушение было велико, хотя испытание таких электролизеров на НкАЗе на токе 130 кА показали неудовлетворительные результаты.

Цель достигнута не была: исследователи недооценили затрудненность условий тепломассопереноса на электролизере с широким анодом. Это обусловило высокий перегрев анода в центре и низкий выход по току. Вследствие конструктивных недостатков не был освоен панельный газоотсос, возросли трудозатраты в обслуживании широкого анода.

Корпус электролиза с обожженными анодами (ОА) №8 был первым в СССР на силу тока ~ 100 кА с анодной плотностью тока i_a ~ 1 А/см^2 и рассматривался как прототип последующего перехода промышленности на ОА, интенсивно ведущегося на Западе и разрабатываемого в проекте нового Таджикского алюминиевого завода (ТадАЗа). Высокая анодная плотность тока и нечищеные ниппельные гнезда сборных (по 3 шт. на одном анододержателе) анодов стали причиной массовых (~100 шт/сут) обрывов анодов в корпусе №8. Тем не менее, в ходе эксплуатации были освоены новая конструкция электролизера со шторным укрытием, устройство перетяжки анодной рамы, технология «сухого» пуска (на графитовых подставках для пуска первого электролизера ТадАЗа, биметаллические (сваренные взрывом) пластины в контакте штанга – «паук» и др.

С пуском опытно-промышленных корпусов КрАЗ стал полигоном создания и совершенствования новой техники и технологии. Для научно-технического обслуживания этих корпусов и освоения проектных мощностей была создана исследовательская группа ВАМИ на КрАЗе (рук. В.А. Крюковский), работавшая в тесном контакте с ОЭЦ КрАЗа. Тогда же 1969-1970 гг. начались первые договорные научно-исследовательские работы с Красноярским

институтом цветных металлов (КИЦМ), Красноярским политехническим институтом (КПИ), Московским институтом стали и сплавов (МИСиС).

Тематика НИР и ОКР периода 1969-1986 гг. включала работы, в основном, промышленной направленности:

1. Способы пуска электролизера после капремонта, на «холодной» подине, на форсунках, с использованием расплавляемого шунта. Испытания криолита с содержанием калия до 7 %, полученного на Ачинском глиноземном комбинате (АГК) из отработанных подовых блоков; испытания глиноземной засыпки в цоколе катода (Г.Д. Козьмин, Н.П. Геращенко) 1974-1978 гг.

2. Испытания гашения анодных эффектов сжатым воздухом (В.В. Крюков, В.А. Крюковский) 1968-1970 гг.

3. Внедрение совместно с Красноярским металлургическим заводом (КрАМЗ) технологии производства алюмо-марганцевой лигатуры, сплавов алюминий – бор, алюминий – кремний на электролизерах (А.А. Абрамов, Г.Г. Кузьмин, Д.С. Прутсков) 1972-1975 гг.

4. Испытания измерителя массы Al электромагнитным способом: КПИ (Г.Я. Шайдуров, А.И. Громыко) 1976-1978 гг.

5. Испытания эффекта Дилера: увеличение электропроводности расплава электроимпульсным ударом (совместно с ЦКБ «Геофизика»)

6. Испытания и внедрение электролизеров типа С-8Б с низким расходом электроэнергии, С-8 БМ и различных схем ошиновки (А.М. Цыплаков, Г.С. Пряхин).

Не все темы закончились успешно, но часть из них сохранила актуальность до настоящего времени. НИР, проводившиеся совместно с КИЦМом, под руководством П.В. Полякова, носили больше фундаментальный, исследовательский характер. Это были исследования гидродинамики магниевого и алюминиевого электролизеров, механизма зарождения пузырьков Cl_2 и CO_2 на угольных, графитовых и металлических электродах, их коалесценции и схода, определение скоростей схода под анодом и всплывания пузырьков, газонаполнения, поля скоростей жидкости, создаваемой движением газовой фазы, динамики процессов растворения и переноса глинозема, концентрационного поля глинозема и др. Часть этих работ была выполнена на промышленных электролизерах КрАЗа в 1973-1986 гг.

Так в Красноярске создалось научное направление «Массо- и теплоперенос при электролизе расплавленных солей», часть работ в котором служила теоретической базой для развития технологии получения алюминия и магния, часть которой составляли испытания технологий и конструкций электролизеров. На базе этих работ в 1970-1990 гг. было защищено много кандидатских и докторских диссертаций. Научные темы:

– В.В. Бурнакин, В.М. Можаев, Н.Л. Гронь «Роль теплоты Пельтье при высокотемпературном электролизе, температурный приэлектродный пограничный слой»;

– В.В. Бурнакин, В.А. Крюковский, В.М. Можаев, В.М. Шестаков, В.Ю. Бузунов «Газогидродинамика и массоперенос при электролитическом получении алюминия и магния»;

– В.М. Можаев, Э.М. Гильдебрандт «Теплопроводность криолитоглиноземных и других расплавов»;

– А.М. Орлов, Г.А. Котельникова «Термодинамика и кинетика электродных процессов при получении магния»;

– Л.А. Исаева, Ю.Г. Михалев «Диффузионный слой у жидкого и твердого электродов в расплавленных солях», «Режимы самопроизвольной поверхностной конвекции (эффект Марангони)»;

– В.И. Заливной «Роль серы в процессе получения алюминия электролизом»;

– В.М. Савинов, С.Я. Черепанов «Совершенствование технологии рафинирования алюминия»;

– Г.Д. Козьмин «Электролизер с глиноземной футеровкой»

– В.А. Крюковский «Разработка научных основ и технологии производства алюминия на электролизерах большой мощности»;

– П.В. Поляков – создание на базе перечисленных работ концепции об электролизере как о диссипативной системе.

Многие исследования оказались полезными и востребованными промышленностью, однако недостаток знаний и опыта по эффективной эксплуатации электролизеров с ОА (что ярко проявилось на ТадАЗе) потребовал новых подходов и концентрации усилий инженерного корпуса. В октябре 1986г была разработана Программа «Важнейшие научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытно промышленные работы по созданию и внедрению автоматизированных электролизеров большой мощности соответствующих лучшим зарубежным образцам». Программа предусматривала:

– изучение комплекса взаимодействия тепловых, электрических, магнитных и гидродинамических полей на базе физического и математического моделирования и выдача технологических регламентов для проектирования серий электролизера, в т.ч. разработки матмодели распределения токов и магнитной индукции; программу расчета поля скоростей расплава, тепловых и электрических полей электролизера, расчетов МГД-устойчивости.

К работе были привлечены Институт физики Латвийской АН (И.М. Кирко, Э.В. Щербинин), Вычислительный центр Латвийского госуниверситета (Р. Бояревич), Башкирский государственный университет (В.Т. Иванов, С.А. Щербинин), КИЦМ, КПИ (Е.Н. Панов), УФ института машиноведения, Харьковский Госуниверситет (И.Д. Борисов), Центральное конструкторское бюро «Геофизика». В соответствии с Программой в 1987-1994 гг. были проведены также:

– промышленные испытания ряда конструкций электролизеров на 175 кА (с поперечным расположением, с использованием опыта Пешине, с продольным – со стояком посередине, со шпангоутным катодным кожухом, с катодными моноблоками и изоляцией блюмсов вне проекции анода и др.)

(Ю.Н. Колосов, В.Н. Шрамко, Б.С. Дыблин); модернизированный электролизер на 255 кА с узкой шахтой и новой системой ошиновки (А.П. Спиридонов, В.Н. Шрамко), с системами транспорта и питания глиноземом (АПГ), с управлением групповыми и индивидуальными микропроцессорами. Были запланированы (но, к сожалению, остались невыполненными) освоение производства глинозема песчаного типа на Николаевском, Павлодарском и Богословском глиноземных заводах; разработка новых футеровочных материалов, оснащение ВАМИ и опытных участков заводов новыми приборами и средствами измерений токораспределения, магнитной индукции, температуры электролита и его перегрева и др.

Смежным министерствам было поручено разработать машины для загрузки глинозема, установки для резки, обработки и сварки шин в сильных магнитных полях, рукавные фильтры и установки очистки газов, комплекс трансформаторно-преобразовательного оборудования и др. Программа заканчивалась разработкой проекта типовой серии электролиза на 255 кА – соответствующей мировому уровню (Ю.А. Матвеев, Ю.Н. Колосов). Несмотря на то, что отдельные пункты Программы не были выполнены (АПГ «Технолог», глинозем песчаного типа, катодные блоки для бесшовной подины, матмодель с учетом ферромагнетиков), она стала поворотным этапом в развитии электролизеров большой мощности. Результатом ее выполнения могут служить успешные пуски и ускоренный выход на проектные показатели всех типов электролизеров на Саянском алюминиевом заводе (СаАЗе) в период 1988-1995 гг. Материалы выполненных работ находятся в архиве ВАМИ и практически не используются в настоящее время.

Следующим поворотным этапом по совершенствованию электролизеров с анодом Содерберга был контракт КрАЗ – ВАМИ – Кайзер (В.И. Савинов, М.П. Петухов, Ю.А. Матвеев, А.С. Точилов, С. Манактала, В.Ю. Бузунов, З. Пранженберг, Д. Джонсон и др.). Кроме освоения ряда технических новаций (технология «сухого» анода, АПГ, АСУТП «Селлтрол», механизация чистки, правки и перестановки анодных штырей, сухая очистка газов и др.) фирма Кайзер содействовала интеграции красноярской школы в мировые сообщества: участие в конференциях общества TMS, международные конференции по электролизу, глинозему, электродам; обучение и стажировки за рубежом и др. В 1994 г была организована первая международная конференция «Алюминий Сибири».

Свой вклад в совершенствование техники и технологии электролиза с самообжигающимся анодом внесли также Волгоградский алюминиевый завод (ВгАЗ), Иркутский алюминиевый завод (ИркАЗ), Братский алюминиевый завод (БрАЗ). На ВгАЗе в 1966-1968 гг. были разработаны и внедрены технология и оборудование газового обжига подин электролизеров после капитального ремонта, освоены технология электролитического рафинирования и производства порошков, в 1990-1994 гг. разработан и внедрен контроль МГД-устойчивости электролизера путем анализа пульсаций напряжения, установлена связь состава электролита и температуры перегрева (В.В. Крюков, А.К. Но-

гай). На ИркАЗе в 1963-1964 гг. была разработана и внедрена с большим экономическим эффектом технология обжига анодов с использованием подставок дифференцированного сечения (А.И. Бегунов), на БрАЗе в 1997-2000 гг. (Б.С. Громов, А.Г. Баранцев) – конструкция катода С-8Б с использованием современных материалов (моноблоков Carbon Savoie, углерод-карбидкремниевых бортовых блоков, шпангоутных катодных кожухов, новых трехстоячных схем ошиновки и др.).

Отдельного рассмотрения заслуживает история совершенствования технологии и конструкции электролизеров с ОА на Саяногорском алюминиевом заводе. Начало его строительства 1980-1984 гг. совпало с расстройством технологии на ТадАЗе и апогеем критики института ВАМИ. В этих условиях руководство СаАЗа приступило к созданию собственного электролизера типа «В», «ДВ» и технологии АПГ «Технолог» (питание глиноземом поочередным перемещением вверх – вниз анодных рядов). Для выполнения этих работ на СаАЗе был создан инженерный центр (А.М. Иванов), построен опытный участок на 3 электролизера типа «В» и «ДВ», в корпусе 2-40 электролизеров с АПГ типа «Технолог». Все работы были засекречены, технические решения принимались единолично, без глубокой инженерной проработки и привели к отрицательным результатам.

В 1991г. на СаАЗе (Г.А. Сиразутдинов) был введен в эксплуатацию уникальный опытный комплекс для испытаний новых типов электролизеров. Комплекс был оснащен системой энергоснабжения на параметрических источниках тока, позволяющей поддерживать без колебаний силу тока до 500 кА при любом напряжении на серии, комбинированной газоочисткой, оригинальной конструкцией строительной части, позволяющей перемещать катодные шины с целью оптимизации МГД полей электролизера. Испытания начались с двух конструкций С-300 ВАМИ и С-300 VAW Германия. Проведенные эксперименты и исследования много дали конструкторам, проектировщикам и технологам и весь полученный опыт и знания был использован в последующем при разработке технологии РА-300, РА-400 и, наверное, РА-500.

Такова вкратце история совершенствования технологии и конструкции электролизеров большой мощности. Сегодня эту работу продолжает инженерно-технологический центр (ИТЦ) – единственный инжиниринговый центр РУСАЛа, который должен выполнять функции академических институтов (фундаментальные исследования в области инертных анодов, нефтяных пеков и др.), отраслевых институтов по производству и переработке алюминия и сплавов на его основе (ВАМИ, ВИЛС, ВИАМ – прикладные исследования и разработки) и опытно-экспериментальных цехов заводов (испытания и освоение проектных показателей). Фактически ИТЦ концентрируется на разработке, испытаниях и освоении проектных показателей, опираясь на собственные силы без широкого привлечения к разработке эксплуатационного персонала – заказчика и будущего пользователя разработки. При этом разрывается прямая и обратная связь разработчиков и пользователей, снижается качество проекта и удлиняются сроки его освоения. По этим причинам разработка анода «ЭкоСо-

дерберга» затянулась более, чем на 10 лет, а требуемый объем выбросов пока не достигнут. Есть и положительные результаты: сегодня электролизеры Содерберга с технологией сухого анода и с энергосберегающим катодом по мощности превосходят мировой уровень.

Электролизеры с ОА РУСАЛа РА300, РА400 (руководители В.В. Пингин, С.И. Ахметов, А.В. Завадяк) по всем показателям, кроме расхода электроэнергии, соответствуют заявленным проектным показателям и показателям западных компаний. Неиспользованные (или не полностью использованные) резервы обусловлены качеством сырья – глинозема, кокса, пека и соответственно анодов, катодных блоков. Сегодня базовые решения по технологии и конструкции мощных электролизеров с ОА, в основном, найдены, остается тонкая доводка в управлении качеством энергоснабжения, АСУТП, в использовании сырьевых материалов, соответствующих требованиям.

В области стратегических разработок предстоит доведение до промышленных кондиций инертного анода (А.О. Гусев) и создания с его использованием электролизера с биполярными электродами. В этой области представляется целесообразным расширить поле исследований и круг исследователей. Опыт разработки электролизеров большой мощности, о чем было сказано выше, показал, что серьезные проблемы требуют многосторонних усилий, привлечения широкого круга специалистов различных направлений.

Об этом же свидетельствует отрицательный опыт инженерного центра Саяногорского завода периода 1987-1990 гг. при разработке электролизеры «В», «ДВ», АПГ «Технолог». ИТЦ РУСАЛ должен максимально использовать весь доступный ресурс институтов Минобразования и РАН, опытных и не востребованных специалистов ВАМИ и промышленности, архив института ВАМИ, мировой и отечественный опыт.

Все в этой жизни делают люди. Становление и развитие Российской алюминиевой промышленности связано с беззаветной преданностью делу таких специалистов как Н.А. Калужский, А.А. Володин, М.М. Ветюков, Г.В. Форсблом, А.М. Цыплаков, Н.А. Емельянов, М.А. Коробов, М.Б. Раппопорт, Ю.Д. Журавин, С.М. Мещеряков, П.В. Поляков, В.И. Савинов и др.

Спасибо им!

УДК 622.7

О.Б. Рахманов, А.В. Аксенов, Н.В. Немчинова, М.М. Солихов, Е.А. Черношвец

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск

ФЛОТАЦИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ИККИЖЕЛОН» (РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН)

В статье представлены сведения о вещественном составе золотосодержащей руды месторождения «Иккижелон» (Республика Таджикистан). Исследовано влияние крупности помола исходной руды на результаты флотационного обогащения. Выполнен химический анализ флотоконцентрата. Представлены результаты фазового анализа на золото хвостов флотации. Предложены направления дальнейших технологических исследований для поиска оптимальной технологической схемы переработки руды месторождения «Иккижелон».

The paper presents data on material composition of the gold ore from Ikkizhelon deposit (Republic of Tajikistan). Flotation performance is shown as function of the head ore grind size. The information on chemical composition of flotation concentrate is given in the paper, as well as data from gold phase analysis of flotation tailings. Based on the obtained results several directions for further process test works were proposed aiming at development of an optimal process flowsheet process of ore from Ikkizhelon deposit.

Целью исследования является изучение влияния крупности помола на показатели флотации золотосодержащие руды месторождения «Иккижелон» (Республика Таджикистан).

При изучении вещественного состава руды выявлено, что она сложена преимущественно литофильными компонентами, основными из которых является кремнезем (54,0 %) и глинозем (12,6 %). Суммарная доля оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в руде составляет 11,86 %. Среди них преобладает оксид кальция (5,85 %) и оксид калия (3,62 %). Доля углерода в руде составляет 1,35 %.

Рудообразующие элементы представлены железом и серой. Количество железа в руде составляет 5,51 %. Преобладает железо в окисленной форме (4,38 %). Доля общей серы в руде составляет 1,16 %, сульфидной – более 0,25 %. Для руды месторождения «Иккижелон» характерно повышенное содержание мышьяка – 1,36 %.

Ценным компонентом в руде является золото, и серебро содержание которых по результатам пробирного анализа составляет 3,1 г/т и 26,6 г/т, соответственно.

Исследование по цианированию исходной руды месторождения «Иккижелон» показывает, что доля цианируемого золота в руде составляет 63,8 %, остальное количество золота находится в тонковкрапленной форме в сульфидах и вмещающих породах, которые недоступны для цианирования.

Таким образом, для концентрирования золота может быть применена флотация сульфидов (пирита и арсенопирита), содержащих золота и серебра [1-3].

С целью оценки возможности извлечения золота в сульфидный концентрат были проведены исследования по флотации золотосодержащих руд в лабораторных условиях. Изучено влияние крупности помола для флотации золотосодержащей руды, измельченной до 80 % -0,071 мм и 95 % -0,071 мм.

Для флотационного обогащения золотосодержащих руд месторождения «Иккижелон» использовали сравнительно простую схему, включающую основную, контрольную и перечистную флотацию (рис. 1).

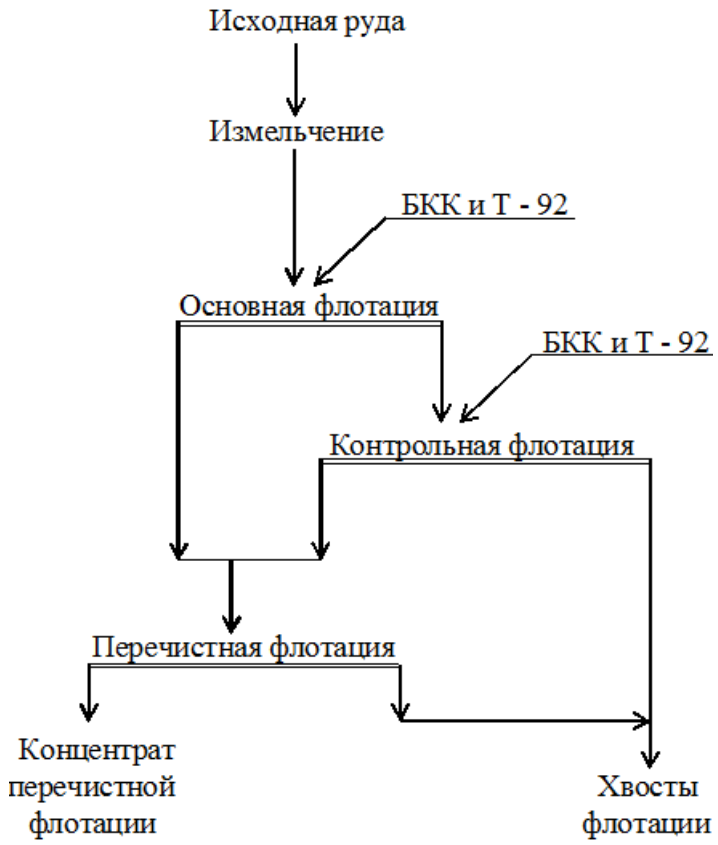


Рисунок 1 – Флотационная схема обогащения

Исходную руду (класс крупности – 2 мм) измельчали в шаровой мельнице. Время измельчения до крупности 80 % -0,071 мм составляет 26 минут и до крупности 95 % -0,071 мм - 43 мин. Условия измельчения были следую-

щими: масса материала 1 кг, масса мелющих тел (шары из низкоуглеродистой стали) 7 кг, при Т:Ж=1:0,5 без добавки реагентов.

Флотационное обогащение руды проводили в механических флотационных машинах производства ОАО ПО «Усольмаш» и выпускаемых фирмой «Денвер» с объемом камер 12 и 9 $дм^3$ соответственно.

В качестве собирателя использовали бутиловый ксантогенат калия (БКК) при расходах 200 г/т в основную и 100 г/т в контрольную операции. В качестве пенообразователя применяли Оксаль Т-92 при расходах 90 г/т (основная операция) и 30 г/т (контрольная операция). Общая продолжительность флотации в опыте составляет 10 мин для основной операции, 10 мин контрольной и 20 мин перечистной. Результаты флотационного обогащения исследуемой руды месторождения «Иккижелон» представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты флотационного обогащения

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение, %	Условия флотации
Концентрат Хвосты флотации Исходная руда	5,10 94,9 100,00	27,31 1,56 2,87	48,53 51,47 100,00	При крупности исходного материала 80 % -0,071 мм
Концентрат Хвосты флотации Исходная руда	3,40 96,60 100,00	43,5 1,17 2,60	56,74 43,33 100,00	При крупности исходного материала 95 % -0,071 мм

Из данных таблицы 1 видно, что при флотации руды, измельченной до крупности 95 % -0,071 мм, показатели флотации выше по сравнению с показателями, полученными при флотации руды измельченной до крупности 80 % -0,071 мм. Извлечение золота в концентрат возросло на 8,21 % за счет применения тонкого измельчения руды до 95 % -0,071 мм, что приводит к высвобождению ценного компонента из пустой породы.

Полученные в результате флотационного обогащения хвосты флотации имеют содержание золота:

- при 80 % -0,071 мм составляет 1,56 г/т;
- при 95 % -0,071 мм составляет 1,17 г/т.

Продукты с таким содержанием золота нельзя считать отвальными. Следовательно, хвосты флотации целесообразно направлять на цианирование для дальнейшего извлечения из него золота. Потенциально цианированием из хвостов флотации может быть извлечено золота, которое присутствует в виде сростков (открытых) с пустой породой. При этом в хвостах флотации нет таких вредных примесей, как мышьяк и сера, которые перешли во флотоконцентрат при обогащении.

Полученные золотосодержащие флотационные концентраты были направлены на химический анализ. Результаты анализа представлены на рис. 2 и 3.

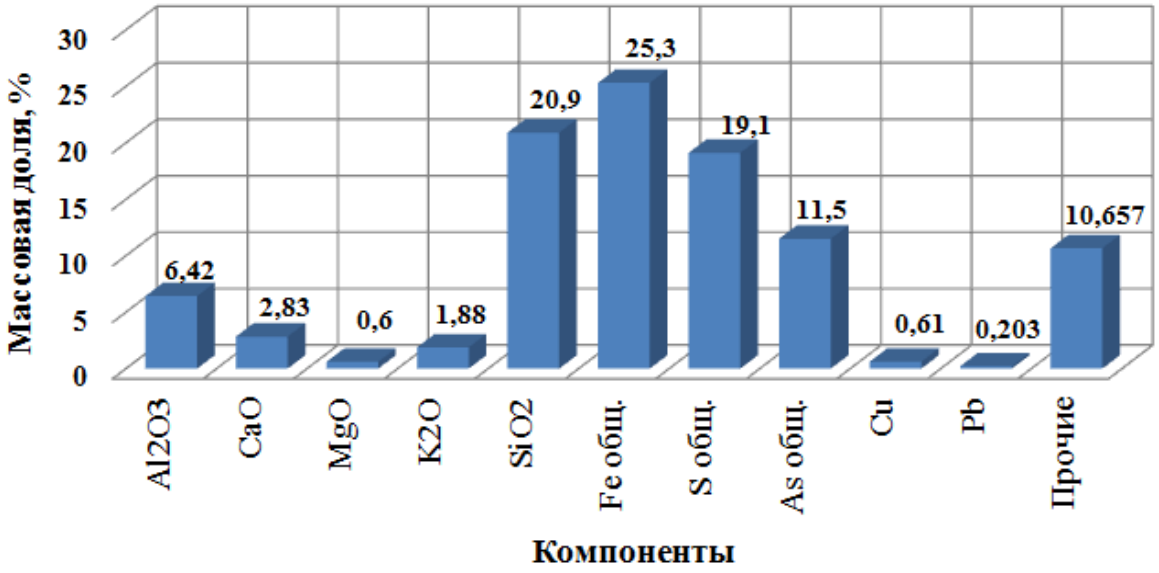


Рисунок 2 – Химический состав концентрата флотационного обогащения для крупности 80 % -0,071мм

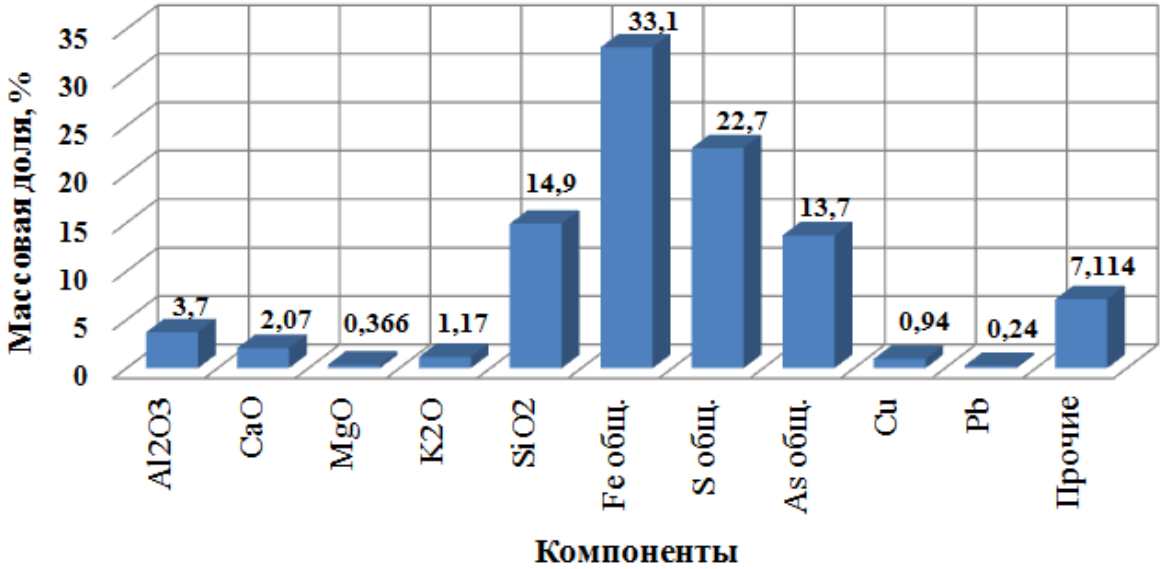


Рисунок 3 – Химический состав концентрата флотационного обогащения для крупности 95 % -0,071мм

По результатам химического анализа флотоконцентрата, полученного в после измельчения исходной руды до 95 % -0,071 мм, установлено, что по сравнению с рудой измельченной до крупности 80 % -0,071мм, получен прирост извлечения рудообразующих элементов: железа – до 7,8 %, сера - 3,6 % и мышьяк – 2,2 %.

В таблице 2 приведены технологический баланс продуктов обогащения.

Таблица 2 – Технологический баланс процесса флотационного обогащения руды измельченной до крупности 95 % -0,071 мм

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Au*	Fe	As	S	Au	Fe	As	S
Концентрат перечистной флотации	3,40	43,50	33,1	13,7	22,7	56,67	20,18	42,09	93,63
Хвосты перечистной флотации	15,95	1,58	5,93	0,93	0,182	9,65	16,99	13,42	3,53
Хвосты контрольной флотации	80,65	1,09	4,34	0,61	0,029	33,68	62,83	44,49	2,84
Суммарной хвосты флотации	96,60	1,17	4,6	0,66	0,054	43,33	79,82	57,91	6,37
Исходная руда	100,00	2,61	5,57	1,11	0,82	100,00	100,00	100,00	100,00
Примечание: *Au - содержание, г/т.									

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод о том, что при высоком извлечении серы 93,63 % в концентрат перечистной флотации извлечение золота не высокое, следовательно часть золота находится в невскрываемых формах и в минералах пустой породы (не флотируется). В таблице 3 приведены результаты фазового анализа хвостов флотации при крупности 95 % -0,071 мм.

Таблица 3 – Фазовый анализ золота в хвостах флотации (крупность 95 % -0,071 мм)

Форма включение золота	В сростках	В пленках	В сульфидах	В силикатной породе	Всего
Содержание, %	80,98	11,68	6,60	0,74	100
Содержание, г/т	1,00	0,14	0,081	0,01	1,23

По данным фазового анализа видно, что цианированием хвостов флотации можно извлечь 80,98 % золота, 11,68 % золота ассоциировано с аморфным кремнезёмом и покрыто поверхностными пленками, ассоциировано с сульфидами - 6,60 %, в виде тонких вкраплении в породообразующих минералах - 0,74 %.

По результатам изучения вещественного состава концентрата флотации, а также с учетом его упорности к цианированию можно отметить, что золото в нем находится в химически связанном состоянии с сульфидами, либо в виде металлических включений наноразмера [4].

Также необходимо отметить, что во флотационном концентрате присутствует мышьяк, в количестве 13,7 %, который находится в основном в форме арсенопирита, что негативно повлияет на дальнейшую гидрометаллургическую переработку.

Из выше изложенной информации можно сделать вывод, что данный концентрат является к весьма упорным золотосодержащим продуктам, к ко-

торому неприменимы обычные методы гидрометаллургической переработки, такие, как цианирование в обычных режимах с доизмельчением или без [5,6].

Для дальнейшего развития комплекса металлургических исследований золотосодержащего концентрата флотации авторами планируется проведение изысканий по технологии «арсенапитизирующий обжиг флотоконцентрата - цианирование огарка» на продукте исходной крупности.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальной крупностью помола для золотосодержащей руды месторождения «Иккижелон» перед флотацией является 95 % -0,071 мм. При данной крупности были получены следующие продукты:

– концентрат флотации с содержанием золота 43,5 г/т, при извлечение 56,67 % и выходе 3,4 %;

– хвосты флотации с содержанием золота 1,17 г/т, при извлечение 43,33 % и выходе 96,60 %.

Потенциальный уровень извлечение золота по схеме «флотация – арсенапитизирующий обжиг флотоконцентрата – цианирование огарка и хвосты флотации» составляет: 83 – 85 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых: учебник для вузов. В 3 т. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2004. – Т. II. Технология обогащения полезных ископаемых. – 510 с.

2. Рахманов О.Б., Аксёнов А.В., Минеев Г.Г., Солихов М.М., Шомуродов Х.Р. Поиск рациональной технологии переработки упорных золотосодержащих руд с тонковкрапленным золотом месторождения «Иккижелон» (Северный Таджикистан) // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21, № 6. – С. 119-127.

3. Александрова Т.Н., Ятлукова Н.Г., Литвинова Н.М. Методы и механизмы повышения качественно-количественных показателей обогащения халькогенидов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – Т. 8, № 12. – С. 328-336.

4. Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2013. – 452 с.

5. Луганов В.А., Чепуштанова Т.А., Гусейнова Г.Д., Шапиева Д.Э., Мамбетжанова А.М. Технико-экономические показатели переработки бакырчикского мышьяк-золотосодержащего концентрата // Сборник материалов Международных XIV Байконуровских чтений. – 2014. – С. 256-259.

6. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов: учебник для вузов. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. – 524 с.

УДК 669. 162. 12:622

В.М. Павловец, Р.О. Ракуц

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

АНАЛИЗ СПОСОБОВ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОМКУЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

Проанализированы технологические схемы получения железорудных окатышей, включающие методы аэродинамического воздействия на комкуемые материалы. Предметом исследований являлась прочность окатышей и производительность окомкователя.

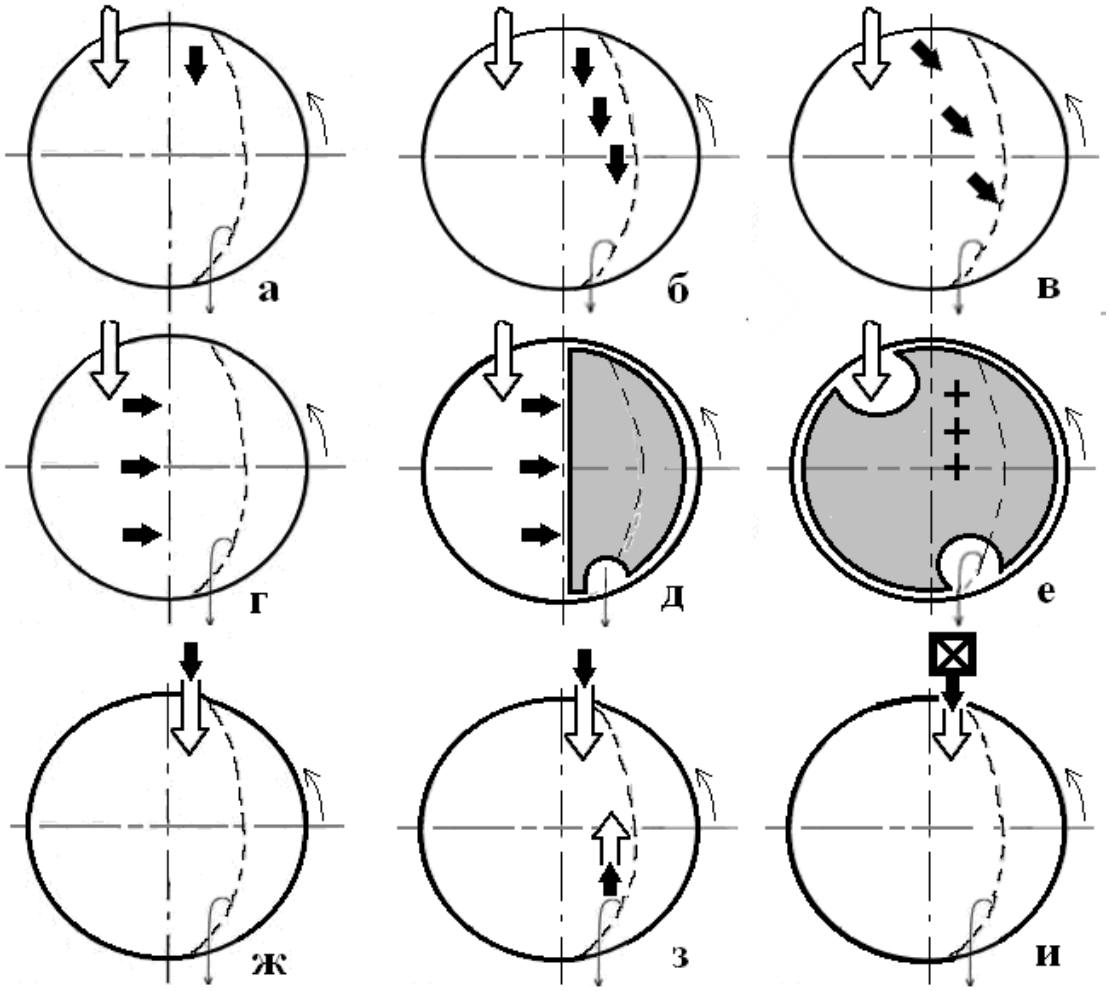
Technological schemes of obtaining iron ore pellets, including methods of aerodynamic influence on cloddy materials, are analyzed. The subject of the research was the strength of pellets and the productivity of the pelletizer.

Процесс получения сырых окатышей на окомкователе в промышленности включает относительно небольшое количество управляющих воздействий на комкуемые материалы, позволяющих регулировать производительность агрегата, прочность и фракционный состав окатышей. В основном это силовое воздействие на влажную шихту, зародыши и гарнисаж со стороны рабочего и очистительного органов окомкователя, место загрузки влажной шихты и зона увлажнения слоя материалов в рабочем пространстве окомкователя [1-3]. В последнее время число управляющих воздействий предложено существенно расширить [4,5]. Основным из этих воздействий явилась струйная теплосиловая обработка (СТО) влажной шихты и комкующихся материалов на шихтовом гарнисаже окомкователя. В основе СТО лежит силовая обработка материалов нагретыми или холодными струями сжатого воздуха или воздушношихтовыми потоками [6-8]. Достоинством этой технологии является большое разнообразие теплосиловых режимов обработки, которые позволяют формулировать и решать дополнительные задачи на участке окомкования, расширяя технологические возможности окомкователя. Трудность выбора эффективного режима окомкования заключается в сложности выбора обобщающего критерия, который позволил однозначно трактовать достоинства СТО. Поэтому в настоящее время целесообразно накапливать и обобщать информацию по этой проблеме. Однако некоторые технические решения, предшествующие развитию этой технологии, осталось за рамками исследований и анализа.

Целью настоящей работы явилось исследование и анализ экспериментальных схем работы окомкователей, сочетающих технологию переката и методы СТО влажных материалов в совокупности с ограждающими экранами,

стабилизирующими процессы окомкования шихты и упрочнения железорудных окатышей.

Экспериментальные схемы (далее схемы), показанные на рисунке, были оформлены в виде объектов интеллектуальной собственности (авт. свид. СССР и патенты РФ).



Способы аэродинамического воздействия на комкуемые материалы : а – одной воздушной струей, б – несколькими рассредоточенными струями воздуха, в – несколькими струями, ориентированными под углом к восходящему слою окатышей, г – несколькими рассредоточенными струями, направленными в перекрестном токе к нисходящему слою, д – тоже с экранированием слоя материалов, е – струями, вертикально ориентированными к слою, и экранированием рабочего пространства, ж – потоком шихты, ускоренным сжатым воздухом, з – двумя встречно ориентированными потоками шихты, и – одной нагретой воздушной струей.

Рисунок – Схемы аэродинамического воздействия на комкуемые материалы в рабочем пространстве окомкователя

На их основе были построены физические модели устройств в масштабе 1:10, в которых окомкователь имел диаметр D=0,62 м, работал с частотой вращения 12 об/мин, а угол наклона тарели составлял 45°. Расход сжатого воздуха давлением 0,2 МПа составлял 0,6 $м^3$/мин. Для удобства проведения экспериментов окомкователь работал в садочном режиме с неполной загрузкой рабочего пространства комкуемыми материалами.

В процессе экспериментов в рабочее пространство окомкователя загружали 3 кг зародышей размером 5-7 мм и влажностью 8,4 %, после чего подавали влажную шихту массой 5 кг в течение 5 минут, увлажняя материалы нисходящего слоя. Для приготовления шихты использовали железорудный концентрат тейского месторождения с средним размером частиц 0,068 мм и содержанием железа до 65,3 %. В качестве связующего материала применяли бентонитовую глину в количестве 1 %. После завершения экспериментов полученные материалы рассевали по размерам и выделяли окатыши крупностью 12-15 мм, по которым вычисляли выход годного и рассчитывали производительность устройства П, кг/с.

$$П=(М_{ок1} - М_{ок2})/\tau,$$

где $М_{ок1}$ – масса окатышей крупностью 12-15 мм, кг; $М_{ок2}$ – масса окатышей крупностью 5-7 мм, по которым вычисляли выход годного; τ – длительность окомкования, мин.

По этой формуле производительность устройства оценивали по скорости роста оболочки окатышей фракции 12-15 мм. В качестве базы для сравнения использовали схему получения окатышей, в которой окатыши получены в классическом режиме переката, для которой П=105 кг/ч (100 % производительности), а средняя прочность окатышей на сжатие составляла 8,5 Н/окатыш (100 % прочности). В классической схеме окомкователя отсутствовала СТО и отражающие экраны. Стабильность процесса окомкования оценивали визуально по наличию выбросов из зоны взаимодействия струи и слоя материалов, характеру переката и поведению окатышей. По результатам мониторинга проводились корректировки режима окомкования влажной шихты и подбор оптимального расположения сопел и экранов. В ходе экспериментов оценивали равномерность структурных и прочностных свойств окатышей, работоспособность устройства по налипаемости шихты на рабочие поверхности. Налипание шихты определяли по отношению массы шихты, оставшейся на рабочей поверхности ограждающих устройств и экранов после завершения эксперимента. Сложность экспериментальной схемы оценивали по количеству дополнительных элементов, установленных на окомкователе, и оперативности управления технологическим процессом. Для каждой технологической схемы было выполнено несколько экспериментов, что позволило получить интервалы анализируемых величин. Результаты опытов представлены в таблице.

Таблица – Результаты экспериментов

Номер экспериментальной схемы (рисунок)	Показатели работы экспериментальной схемы				
	Сложность схемы	Средняя прочность окатышей на сжатие, (% к базовой схеме)	Производительность окомкователя, (% к базовой схеме)	Налипаемость шихты на ограждения и экраны, %	Возможность предварительного влагоудаления (по источнику [5]), %
а	простая	103,2	107,5	0,1-0,2	до 0,2
б	простая	103,9	109,2	0,3-0,6	до 0,5
в	простая	103,1	110,8	0,2- 0,5	до 0,5
г	простая	102,5	112,4	0,1- 0,2	до 0,5
д	сложная	105,4	115,6	0,2 - 0,6	до 0,5
е	сложная	115,1	101,1	0,2 - 0,8	до 0,4
ж	сложная	115,9	145,6	1,0 - 1,5	до 0,2
з	сложная	116,9	166,8	1,0-2,0	до 0,4
и	сложная	122,3	101,8	0,2-0,3	до 2,5

Схема (а) основана на использовании одной большой мощной струи сжатого воздуха (СВ), ориентированной в нисходящей слой комкующихся материалов. Эта схема отличается простотой, отсутствием механических частей, электроприводов и ограждающих экранов. Достоинством является значительное число технических режимов окомкования, которые можно создавать, назначая дополнительные управляющие воздействия со стороны струи воздуха [5]. Техническими параметрами струи является импульс (количество движения), давление воздуха, расстояние между соплом и поверхностью материала, угол атаки (β), влажность воздуха и некоторые другие характеристики. Сочетание этих параметров позволяет достичь стабилизации процессов окомкования и упрочнения, не изменяя скорость вращения тарели и угол ее наклона к горизонту. Струя производит местное ускорение материалов в зоне взаимодействия сжатого воздуха и слоя материалов. В результате ускорения материалов упрочнение окатышей можно повысить на 5-10 % за счёт наклепа поверхности окатышей и барботажа слоя комкующихся материалов преимущественно при β=90 град. В этом режиме происходит налипание материала на донный гарнисаж за счет динамического внедрения частиц шихты. Однако из-за выбросов материала из слоя режим окомкования нарушается и производительность устройства снижается. Чтобы добиться выхода годного на 7,5 % (таблица), необходимо струю ориентировать под острым углом (β=30-45 град), снижая давление воздуха на слой и повышая скорость переката материалов. Высота слоя окатышей, в зоне приложения давления струи, должна быть не менее 5-10 диаметров окатышей. Это необходимо для того, чтобы исключить пробой слоя струей и нежелательное налипание влажной шихты на

донный гарнисаж. В этой схеме приложения давления струи не учитывается поле скоростей окатышей, которое неравномерно по горизонтальному диаметру тарели, что является недостатком. Недостатком также является местное (очаговое) воздействие на слой комкующихся материалов, трудность создания в очаге взаимодействия условий для одновременного роста прочности и производительности.

В схеме (б) нисходящий слой материалов обрабатывается несколькими струями сжатого воздуха, отличающимися по динамическим характеристикам. Параметры струй учитывают поле скоростей нисходящего слоя окатышей, а несколько струй в большей степени накрывают слой окатышей, вовлекая в динамическое взаимодействие максимальное количество материалов [5-8]. Причем струи должны быть ориентированы в направлении движения материалов, поскольку вектор приложения импульса струй должен создавать силовой момент для ускоренного переката (вращения) окатышей и зародышей. В результате этого повышается прочность окатышей на 3,9 % и выход годного на 9,2 %. Налипание шихты на гарнисаж также увеличивается. Недостатком является раздув левой части слоя в холостую зону окатышей, что требует для сохранения устойчивости окомкования установки отражающего экрана и подачи в эту зону влажной шихты для формообразования. Это несколько усложняет аппаратурное оформление способа получения окатышей.

Недостатки схемы (б) учтены в схеме (в), в которой струи ориентированны под острым углом к траектории движения окатышей в нисходящем слое материалов. Частичное перекрытие струй исключает неорганизованный раздув слоя окатышей и часть динамического давления потока перераспределяется на восходящий слой материалов. Поскольку силовое воздействие на окатыши нисходящего слоя снижается, то прочность окатышей возрастает всего на 3,2 %, а частичное вовлечение восходящего потока материалов в массообменные процессы позволяет повысить производительность устройства до 10,3 %.

В схеме (г) подача СВ к нисходящему слоя материалов организована со стороны холостой (назанятой материалами) зоны окомкователя. Это мероприятие преимущественно влияет на производительность устройства, поскольку усиливаются массообменные процессы и интенсифицируется рост массы окатышей, как в нисходящем, так и в восходящем слоях материала. Это связано с усилением контактного давления окатышей друг на друга и на частицы шихты в нисходящем слое материалов. В этом режиме также возможно нарушение процесса окомкования из-за бокового пробоя слоя струей и выбросов материалов на поверхность восходящего слоя материалов. Устранить негативные процессы можно сочетанием параметров струи, уменьшающих контактное давление на слой, или установкой ограждающего экрана.

В схеме (д) над слоем установлен ограждающий экран, играющий роль пригруза. Экран исключает неорганизованный выброс материала из слоя, характерный для схем (а-г), и профилирует верхнюю границу слоя. Если экран установить без зазора, то он прижимает слой с большим усилием и в этом

случае динамическое воздействие струй можно усилить, не боясь нарушения процесса переката. В этом случае преимущественно происходит повышение производительности устройства на 15,6 %. Если экран установить с зазором к слою, то воздействие струй приводит к появлению небольшого очага барботажа, наклепа и взаимного соударения, способных увеличить прочность окатышей на 5,4 %. Налипаемость шихты на экран зависит от величины зазора между ним и слоем. Если контактное усилие на слой при отсутствии зазора высоко, то налипаемость может достигнуть максимального значения 0,6 %.

В схеме (е) над рабочим пространством окомкователя установлен экран, а струи подведены к слою вертикально. В процессе экспериментов давление струй прикладывали к нисходящему слою и к восходящему потоку материалов. Установили, что наличие экрана позволяет повысить давление воздуха на 20-30 %. При этом вертикальным приложением давления струй к нисходящему слою материалом можно достичь только повышение прочности окатышей на 5-6 %, нарушив при этом стабильность переката в нисходящем слое материалов. Нарушение переката и торможение слоя происходит в результате встречного истечения части воздуха к траектории переката материалов и неорганизованного раздува слоя. Вертикальное приложение давления струй к восходящему слою материалов, средняя высота которого может достигать 15-20 диаметров окатышей, позволяет усилить наклеп, взаимное соударение, барботаж частиц и окатышей без нарушения режима переката в нисходящем слое материалов. Прочность окатышей можно повысить до 15,1 % при условии достижения базовой производительности. Повышение производительности можно достичь устранением раздува нисходящего слоя в холостую зону тарели, что требует мероприятий, аналогичных схеме (б). Для этого следует установить несколько внутренних вертикальных перегородок к экрану. Экран выполняет функцию каркаса для закрепления внутренних перегородок, направляющих, очистителей сопел и играет функцию дополнительного управляющего и стабилизирующего воздействия на процесс окомкования. Недостатком схемы е является трудность визуального контроля за процессом окомкования, отбора проб окатышей и повышенная налипаемость шихты (до 0,8 %) на внутреннюю поверхность металлического экрана.

В схеме (ж) динамическое давление на окатыши нисходящего слоя материалов оказывает загружаемая влажная шихта, ускоренная потоком сжатого воздуха. Схемы реализуются с помощью лоткового механизма, в котором, в отличие от предложенного позже струйного аппарата, происходит физическое ускорение влажной шихты без организации воздушношихтовой струи. Это одна из первых технических схем, которые легли в основу техники напыления влажной шихты на комкуемые материалы [5]. В этой схеме произошло благоприятное перераспределение давления воздуха на загружаемую шихту, в результате которой были устранены недостатки, присущие схемам (а-е). Скорость воздуха упала, а импульс влажной шихты вырос. В результате исчез пробой слоя струей, неорганизованное растекание материалов, выброс материалов из зоны взаимодействия, уменьшился барботаж окатышей и неоргани-

зованное движение материалов слоя. В результате появился дополнительный и очень эффективный фактор управления процессом окомкования и упрочнения материалов в рабочем пространстве окомкователя [5]. В процессе напыления влажной шихты частицы шихты с силой внедряются в поверхность окатышей, что позволяет повысить прочность окатышей на 15,9 %, а производительность устройства до 45,6 %. Недостаток схемы - повышенная налипаемость шихты на ограждения окомкователя. Впоследствии этот фактор был использован в технологии принудительного зародышеобразования для формирования зародышей. Эта схема относится к технически более сложным конструкциям.

В схеме (з) предложено использовать два потока шихты, ускоренных сжатым воздухом, что позволяет в максимальной степени использовать энергию сжатого воздуха и одновременно обрабатывать окатыши нисходящего и восходящего слоев материала. В этом случае площадь обработки повышается в 2 раза. Происходит максимальное внедрение частиц поверхность окатышей по механизму напыления, который как показали многочисленные исследования [5-8], существенно эффективнее роста массы в режиме переката.

В схеме (и) для напыления влажной шихты используется нагретый воздух. Горячий воздух позволяет осуществить физический нагрев влажной шихты и окатышей на 5-10 (градусов) и осуществить частичное влагоудаление из структуры окатышей. Установили, что в среде нагретого воздуха контактное взаимодействие частиц с поверхностным слоем окатышей снижается, и рост массы замедляется [5]. Это обусловлено ухудшением адгезии, капиллярного взаимодействия частиц, испарением влаги. Рост прочности окатышей получен из-за частичной подсушки окатышей в результате СТО. Как показали последующие эксперименты нагретый сжатый воздух можно использовать для материалов с низкой скоростью капиллярной пропитки, закрытой пористостью и особым режимом увлажнения. Температура нагрева воздуха на поверхности слоя материалов не должна превышать 100-120 ^{o}C.

В результате экспериментов установили, что требования к повышению прочности окатышей и производительности окомкователя в схемах (а-е) противоречивы. Желание повысить прочность окатышей ограничивается снижением производительности устройства. Повышение производительности не всегда сопровождается ростом прочности окатышей. В рассмотренных схемах компромиссное решение можно получить, используя ограждающие экраны и комбинацию основных физических параметров струи. Использование сжатого воздуха для ускорения влажной шихты позволяет устранить многие недостатки схем (а-е). В схемах (ж, з) динамическое давление на окатыши нисходящего слоя материалов оказывает загружаемая влажная шихта, ускоренная потоком сжатого воздуха. В результате напыления влажной шихты возможно одновременное повышение прочности окатышей и производительности окомкователя. Практически все исследованные схемы имеют возможность предварительного влагоудаления из структуры окатышей. Этот фактор особенно важен при последующей термообработке окатышей на конвейерной

обжиговой машине, позволяющий снизить тепловые ограничения в процессе сушки и обжига, улучшить качество обожженного сырья. Вовлечение участка окомкования в низкотемпературную тепловую обработку позволяет интенсифицировать процесс производства окатышей, увеличить число управляющих воздействий на процесс структурообразования, расширить функциональные возможности окомкователя.

Выводы. Проанализированы технологические схемы получения железорудных окатышей, включающие методы аэродинамического воздействия на комкуемые материалы. По характеру изменения прочности окатышей и производительности окомкователя сформулированы рекомендации по совершенствованию конструкции устройства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интенсификация производства и улучшение качества окатышей / Ю. С. Юсфин [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 240 с.
2. Ручкин И.Е. Производство железорудных окатышей / И. Е. Ручкин. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
3. Маерчак Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак. – М.: Металлургия, 1982. – 232 с.
4. Павловец В.М. Окатыши в технологии экстракции металлов из руд / В. М. Павловец. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2014. – 345 с.
5. Павловец В.М. Расширение функциональных возможностей агрегатов для подготовки железорудного сырья к металлургической плавке / В. М. Павловец. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2016. – 373 с.
6. Павловец В.М. Особенности движения зародыша сложной формы на тарели окомкователя в технологии производства окатышей, основанной на принудительном зародышеобразовании / В.М. Павловец, А.В. Герасимук // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: Сб. науч. трудов. – Новокузнецк : СибГИУ, Вып. 37, 2017. – С. 15 – 24.
7. Павловец В.М. Исследование теплосиловых режимов напыления влажной шихты, предназначенных для принудительного зародышеобразования / В. М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – №6. – С. 9 – 13.
8. Павловец. В.М. Исследование процесса получения влажных окатышей с использованием принудительного зародышеобразования / В.М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 6. – С. 15 – 20.

УДК 669. 162. 12:622

В.М. Павловец, М.К. Шабалина

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКОМКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕХАНИЧЕСКИМИ УСТРОЙСТВАМИ

Проанализированы технологические схемы получения железорудных окатышей на окомкователе, снабженном механическими устройствами для активации процесса окомкования. Активация процесса окомкования направлена на повышение прочности окатышей и производительности окомкователя.

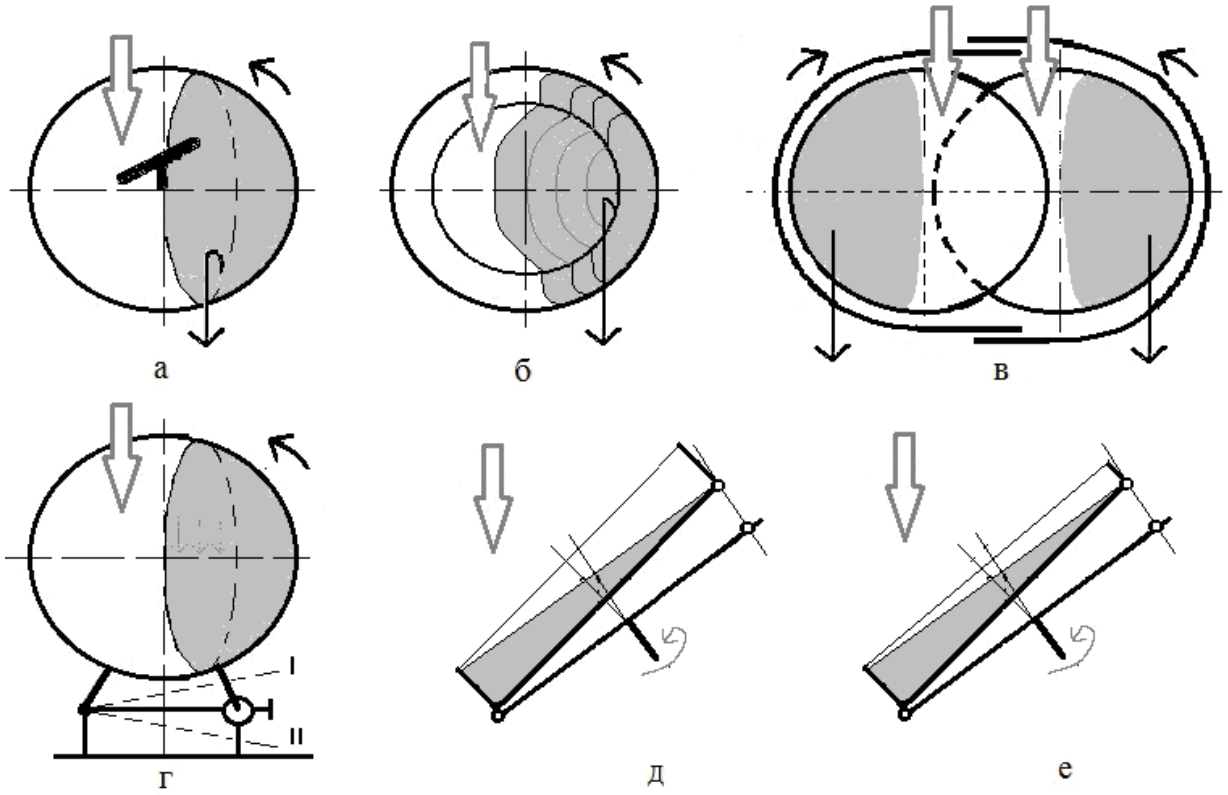
Technological schemes of obtaining iron ore pellets on a pelletizer equipped with mechanical devices for activating the pelletizing process are analyzed. Activation of the pelletizing process is aimed at increasing the pellet strength and pelletizing capacity.

Процесс получения сырых окатышей в промышленности характеризуется производительность окомкователя, прочностью, влажностью, пористостью и фракционным составом получаемых окатышей [1-3]. Существующие способы интенсификации процесса окомкования (силовое воздействие на шихту, зародыши и гарнисаж со стороны рабочего и очистительного органов окомкователя, место загрузки влажной шихты и зона увлажнения комкующихся материалов в рабочем пространстве окомкователя) в ряде случаев имеют ограничения по режиму переката [3]. Поэтому в последнее время число управляющих воздействий, позволяющих интенсифицировать процесс окомкования, предложено существенно расширить [4, 5]. Одним из этих методов явилась активация процесса окомкования механическими устройствами [5]. Основным направлением в этой области техники является применение различного рода очистителей и отражающих экранов, установленных на поверхности гарнисажа. Одновременно с очисткой гарнисажа эти устройства формируют ударное упрочнение влажных окатышей за счет соударений и дополнительного движения на поверхности очистителей и экранов [6]. Однако режим окомкования в этом случае необходимо корректировать, чтобы исключить снижения производительности окомкователя и налипания влажных материалов на металлические поверхности. Анализ некоторых технологических решений, опирающихся на принцип механической активации процесса окомкования, позволит сформулировать оптимальные технические решения для совершенствования конструкции окомкователя.

Целью работы явилось исследование технологической работы окомкователей, работающих по экспериментальным схемам, сочетающим техноло-

гию переката и методы интенсификации процесса окомкования механическими устройствами, и разработка оптимальных конструктивных решений окомкователя.

Экспериментальные схемы, показанные на рисунке, были оформлены в виде объектов интеллектуальной собственности (охранные документы СССР и РФ).



Способы активации комкуемых материалов механическими устройствами : а – металлическим наклонным диском, жестко закрепленным на оси тарели, б – металлическим соосным диском, имеющим самостоятельный привод на оси тарели, в – металлическим соосным диском, имеющим самостоятельный привод и частично перекрывающий тарель окомкователя, г – опорной горизонтальной плитой, имеющей возможность поворота в вертикальной плоскости на острый угол, д – опорной плитой и рычагом, создающим наклон днища тарели на острый угол относительно оси вращения тарели, е – тоже, что и в позиции д с изменяющейся высотой бортов тарели

Рисунок – Технические схемы окомкователей, реализующие способы активации комкуемых материалов механическими устройствами в рабочем пространстве окомкователя

На их основе были построены физические модели в масштабе 1:10, в которых окомкователь имел диаметр D=0,62 м, работал с частотой вращения 12 об/мин, а угол наклона тарели составлял 45°. Увлажнение материалов проводили струйным распылителем. Для удобства проведения экспериментов окомкователь работал в садочном режиме с неполной загрузкой рабочего пространства комкуемыми материалами. В рабочее пространство загружали 3 кг влажных зародышей размером 5-7 мм и влажностью 8,4 %, после чего на слой подавали влажную шихту массой 5 кг в течение 5 минут, увлажняя материалы нисходящего слоя. Для приготовления шихты использовали железорудный концентрат тейского месторождения со средним размером частиц 0,068 мм и содержанием железа до 65,3 %. В качестве связующего использовали бентонитовую глину. После завершения экспериментов полученные материалы рассевали по размерам и выделяли окатыши крупностью 12-15 мм, по которым вычисляли выход годного и рассчитывали производительность устройства П, кг/с.

$$П=(M_{ок1} – M_{ок2})/\tau,$$

где $M_{ок1}$– масса окатышей крупностью 12-15 мм, кг; $M_{ок2}$ – масса окатышей крупностью 5-7 мм, по которым вычисляли выход годного; τ – длительность окомкования, мин.

По этой формуле производительность устройства оценивали по скорости роста оболочки окатышей фракции 12-15 мм. В качестве базы для сравнения использовали схему получения окатышей, в которой окатыши формировались в классическом режиме переката, для которой П=105 кг/ч (100 % производительности), а средняя прочность окатышей на сжатие составляла 8,5 Н/окатыш (100 % прочности). В классической схеме окомкователя отсутствовали дополнительно установленные механические устройства. В ходе экспериментов оценивали равномерность структурных и прочностных свойств окатышей, стабильность работы устройства по налипаемости шихты на рабочие поверхности. Налипание шихты определяли по отношению массы шихты, оставшейся на рабочей поверхности дополнительно установленных механических устройств после работы окомкователя, к массе шихты, загружаемой в окомкователь. Для некоторых режимов окомкования процессы упрочнения окатышей и окомкования шихты развивались на поверхности бортового гарнисажа. Поэтому требовалось оценить условия налипания шихты на борта тарели и необходимость установки очистителя. Для каждой экспериментальной схемы были выполнены три эксперимента, что позволило получить интервалы анализируемых величин. Результаты опытов представлены в таблице.

Таблица – Результаты экспериментов

Номер экспериментальной схемы (рисунок)	Показатели работы экспериментальной схемы				
	Сложность схемы	Средняя прочность окатышей на сжатие, (% к базовой схеме)	Производительность окомкователя, (% к базовой схеме)	Налипаемость шихты на ограждения и экраны, %	Необходимость установки бортового очистителя
а	простая	103,5	97,5	0,1-0,2	+
б	сложная	100,9	113,7	0,2-0,3	-
в	простая	102,5	108,4	0,2- 0,5	+
г	простая	102,5	112,4	0,1- 0,2	-
д	сложная	105,4	99,7	0,2 - 0,6	+
е	сложная	105,4	99,7	0,2 - 0,8	+

Окомкователь, выполненный по экспериментальной схеме (а), содержит металлический наклонный диск, установленный на оси тарели, который позволяет участвовать ему в процессе механической активации и барботаже слоя комкуемых материалов. В процессе вращения тарели диск своей нижней частью, примыкающей к днищу тарели, периодически захватает комкуемые материалы нисходящего слоя и с ускорением направляет в холостую зону, где они соударяются друг с другом, с бортами и днищем тарели. В процессе наклепа и ударного взаимодействия они упрочняются на 3,5 %. Поскольку в процессе захвата материалов поверхность донного гарнисажа освобождается от материалов, то вышележащие окатыши, не испытывая сопротивления на пути движения, ускоряются и впоследствии упрочняются в ходе ударного взаимодействия с бортовым гарнисажем. Достоинством этой схемы является простота конструктивного оформления. Недостатком является некоторое снижение производительности устройства из-за периодического нарушения режима переката, которое можно компенсировать подачей влажной шихты в зону соударения (холостую зону тарели). Для сохранения устойчивости окомкования можно рекомендовать установку отражающего экрана и подачу в эту зону влажной шихты для формообразования. Повышенную налипаемость шихты на поверхность диска можно устранить гумированием поверхности или использованием эластичных материалов.

Техническое решение по схеме (б) включает соосно установленный диск на поверхности днища тарели, который имеет более высокую скорость вращения на 10-20 % (у прототипа 3-9 об/мин, у дополнительно установленного диска 4-12 об/мин.). В результате этого за счет разности скоростей окатышей на тарели и на диске активно вовлекается в процесс окомкования восходящий слой материалов. При этом материалы нисходящего слоя частично поступают в холостую зону тарели, и примерно 20-30 % ее площади участвует в рабочем

процессе окомкования. Поскольку материал частично занимает холостую зону, то появляется возможность увеличения шихтовой нагрузки на окомкователь и производительность устройства возрастает на 13,7 %. Визуализация процесса позволила подобрать оптимальную скорость вращения, не нарушая стабильность окомкования. Недостатком данного решения является сложность механического привода диска, что усложняет конструкцию и требует двух очистителей. Прочность окатышей практически остается на уровне прототипа.

Техническое решение по схеме (в) характеризуется установкой дополнительного круглого диска, снабженного самостоятельным приводом. Диск частично (на 40-45 %) перекрывает плоскость тарели для того, что бы сократить площадь холостой зоны окомкователя (незанятой материалами) и обеспечить компактность устройства на 25 %. Поскольку площадь устройства сокращена на четверть, то удельная производительность (отношение массовой производительности к площади днища) окомкователя существенно повышается. Достоинством устройства является возможность работы в частично водопадном режиме при более высокой частоте вращения (выше критической на 20-30 %). При этом режиме встречный поток, сформированный из двух нисходящих потоков материала, способен двигаться в режиме переката. Стабильность окомкования была достигнута за счет взаимного соударения нисходящих потоков материалов при рациональном подборе скорости вращения и угле наклона днища тарели к горизонту. Повышение производительности окомкователя получено на уровне 8,4 %. Рост прочности окатышей составил 2,5 %. Недостатком экспериментальной схемы является сложность конструкции, трудность очистки бортового гарнисажа от налипшей шихты, необходимость иметь два загрузочных и разгрузочных узла.

Техническая схема, показанная в позиции (г), имеет дополнительную горизонтальную плиту, снабженную рычагом, позволяющим обеспечить поворот днища в вертикальной плоскости относительно горизонтальной оси на угол 4-12 град. Наклон днища в противоположной плоскости позволяет частично (на 10-12 %) вовлечь в рабочий процесс окомкования холостую зону окомкователя. За счет этого увеличивается, примерно на 5-15 % шихтовая нагрузка на окомкователь и повышается его производительность. Достоинством является значительное число технических режимов окомкования, которые можно создавать, меняя угол наклона опорной плиты. Недостатком является сложность аппаратурного оформления.

Окомкователь, модернизированный по схеме (д), снабжен опорной плитой и рычагом, создающим наклон оси тарели на угол 3-7 % относительно оси ее вращения. В результате этого в процессе вращения периодически меняется угол наклона днища тарели к горизонту, скорость переката окатышей и интенсивность ударного взаимодействия с бортами. Слой комкуемых материалов периодически накапливается в верхней части окомкователя, а затем интенсивно с ускорением пересыпается в нижнюю часть устройства, частично поступая в холостую зону окомкователя. Таким образом, в режиме переката

появляется цикличность, которая направлена на ударное упрочнение и наклеп материалов. Эта схема окомкователя ориентирована преимущественно на повышение прочности окатышей, но ограничивается снижением производительности. Наибольший прирост прочности при условии достижения базовой производительности (99,7 %) получен на уровне 5,4 %. Использование такого типа окомкователя возможно в ступенчатой схеме производства окатышей, где на первой ступени достигнуто повышение производительности, а на второй отдельно осуществляется упрочняющая обработка готовых окатышей. В технике известны ступенчатые технологии окомкования, основанные на получении офлюсованных зародышей в окомкователе первой ступени, и формирование оболочки окатышей из неофлюсованной шихты в окомкователе второй ступени [1, 3].

Техническое решение по схеме (е) имеет аналогичные характеристики, что и решение (д). В нем за счет уменьшения высоты бортов, при минимальном угле наклона днища к горизонту, обеспечивается непрерывность разгрузки кондиционных окатышей из рабочего пространства окомкователя. В процессе экспериментов установили, что основной сложностью конструктивных решений (е, д) является трудность очистки ограждений от налипшей шихты. Очистители должны быть плавающими, либо очистку следует проводить после остановки оборудования.

В ходе исследований и визуального анализа установили, что процессы стабильного окомкования влажной шихты и упрочнения окатышей протекают в относительно узком интервале регулирования технологических параметров окомкователя. Циклическое изменение скорости переката материалов, резкое ускорение и замедление окатышей, отсутствие переката в процессе циркуляции и барботажа слоя, вызванные работой механических устройств, практически всегда снижают производительность окомкователя. Большинство этих процессов, напротив, ускоряют ударное упрочнение окатышей. Для построения оптимального режима окомкования следует искать компромиссное решение, используя комбинированные и ступенчатые технические схемы.

В результате оценки технических решений по критерию сложности, эффективности и возможности дальнейшего совершенствования конструкции окомкователя является схема (а). Ее легко можно скомбинировать с другими решениями (схемы б, г). В комбинированном решении появляется возможность повысить прочность окатышей и производительность устройства. Недостатком большинства экспериментальных схем является необходимость установки бортового очистителя, который усложняет эксплуатацию окомкователя. По этому признаку технологические схемы (в, д, е) следует признать сложными в эксплуатации и ограниченно работоспособными. Установили, что уровень повышения прочности окатышей (на 5,4 %) и производительности окомкователей (на 13,7 %), построенных на исследованных схемах, сравнительно невысок, поэтому их применение возможно в совокупности с более эффективными (струйными аэродинамическими) методами активации процесса окомкования [5, 7].

Выводы. Проанализированы технологические схемы получения железорудных окатышей на окомкователе, снабженном механическими устройствами для активации процесса окомкования. Проанализированы процессы, ответственные за стабилизацию процесса окомкования влажной шихты и упрочнения окатышей. По характеру изменения прочности окатышей и производительности окомкователя сформулированы рекомендации по совершенствованию конструкции устройства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интенсификация производства и улучшение качества окатышей / Ю. С. Юсфин [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 240 с.
2. Ручкин И.Е. Производство железорудных окатышей / И. Е. Ручкин. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
3. Маерчак Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак. – М.: Металлургия, 1982. – 232 с.
4. Павловец В.М. Окатыши в технологии экстракции металлов из руд / В. М. Павловец. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2014. – 345 с.
5. Павловец В.М. Расширение функциональных возможностей агрегатов для подготовки железорудного сырья к металлургической плавке / В. М. Павловец. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2016. – 373 с.
6. Исаев Е.И. Современная теория окомкования сыпучих материалов / Е.И. Исаев, И.Е. Чернецкая, Л.Н. Крахт. – Старый Оскол. : Изд. Тонкие наукоемкие технологии, 2001. – 244 с.
7. Павловец В.М. Исследование теплосиловых режимов напыления влажной шихты, предназначенных для принудительного зародышеобразования / В. М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – №6. – С. 9 – 13.

УДК 669.76:669.184.001

В.О. Синельников, Д. Калиш, М. Шуцки

AGH Научно-технический университет, Краков, Польша

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗБРЫЗГИВАНИЯ ШЛАКА НА ФУТЕРОВКУ КИСЛОРОДНОГО КОНВЕРТЕРА

Данная работа посвящена одному из главных проблемных вопросов конвертерного производства – утилизации остаточного шлака и регенерации огнеупорной футеровки кислородных конвертеров. Представлены результаты моделирования процесса «slag splashing» в коммерческих программах «FLOW-3D» и «Solid Works». Даны рекомендации для дальнейшего совершенствования получаемых результатов.

This work is devoted to one of the main problematic issues (question) in converter production – recycling of residual slag and regeneration refractory lining of oxygen converters. Presented the results modeling of the process «slag splashing» in commercial programs «FLOW-3D» and «Solid Works». Also presented recommendations for further improvement of the obtained results.

Проблемы рационального использования отходов конвертерного производства давно известны. Одной из таких, без сомнения, является утилизация конвертерного шлака, который остается в конвертере после слива стали. Данной тематике посвящено огромное количество работ, разработок и внедрений, однако до сих пор нельзя говорить о высокой эффективности применения процесса «*slag splashing*» [1,2]. Причин тому несколько: простои конвертера в результате смены фурмы для продувки кислородом на фурму для разбрызгивания азотом (~ 7 мин), само разбрызгивание (суммарно 4 – 6 мин), дороговизна и другие проблемы эксплуатации водоохлаждаемых или газоохлаждаемых фурм [3 – 5], проблемы химического сродства футеровки и разбрызгиваемого шлака (т.е. процентное содержание MgO в шлаке) [6 – 8], трудность и высокая стоимость измерений вязкости шлакового расплава, вопросы адгезии уже раздутого шлака и огнеупорной футеровки и многое другое.

Стоит отметить тот факт, что технология разбрызгивания шлака связана с зоной высоких температур в конвертере и именно этот факт не дает возможности для полноценного физического эксперимента большинству исследователей. Именно по этой причине обойтись без прогнозирования (моделирования) процесса «*slag splashing*» весьма затруднительно. Подобного рода исследования (моделирование) были проведены исследователями из Мексики [9 – 10]. В [9] отображены результаты моделирования процесса разбрызгивания шлака в зависимости от переменных: высоты фурмы по отношению к

расплаву, скорости сверхзвуковых струй, угла наклона сверхзвуковых сопел, а также вязкости шлака. Научный интерес представляет и статья [10], которая посвящена исследованиям при переменной плотности шлака от 2000 кг/м^3 до 3000 кг/м^3. При этом стоит заметить, что вязкость шлака, наряду с физико-химическими свойствами шлака являются одними из важнейших составляющих, которые влияют на успешность технологии «*slag splashing*». Именно этим исследованиям посвящены работы [1, 7 – 8]. В работе [6] приведены результаты экспериментов, которые позволяют констатировать положительную динамику смещения шлака по составу в область *MgO*. Опираясь на вышеупомянутые исследования и учитывая успешность опытного эксперимента [6], авторы работ [7 – 8] провели моделирование вязкости шлака в период перед продувкой, при этом учитывали химический состав шлака с учетом добавленного *MgO* и изменяющуюся температуру в полости кислородного конвертера. Результаты этих работ (т.е. результаты вязкости конвертерного шлака) были использованы авторами в исследованиях, проведенных в [1], а также в нынешней работе.

Таблица 1 – Исходные данные, использованные при моделировании

Продувочный газ	азот (N_2)
Диаметр фурмы	0,2 – 0,25 *м*
Расход (N_2) через одно сопло	2 – 8 *м*^{3}*/мин*
Угол наклона сверхзвуковых сопел	14°
Количество расширяющихся сопел	1 – 5
Диаметр сопел в критическом сечении	0,043*м*
Диаметр сопел в выходном сечении	0,063 *м*
Вязкость (N_2)	$6\cdot10^{-5}$ *Па·с*
Вязкость шлака	0,07 *Па·с*
Плотность шлака	3000 *кг/м*^{3}
Интервал моделирования	0,5 *с*

На рис. 1 изображена схема раздувки шлака в полости кислородного конвертера с номинальными размерами, которые были использованы для создания физической модели процесса «*slag splashing*» в программе *«FLOW-3D»*.

Результаты моделирования. Макет кислородного конвертера с точными размерами был создан в коммерческой программе *«Solid Works»* и передан в базу данных программы *«Flow – 3D»*.

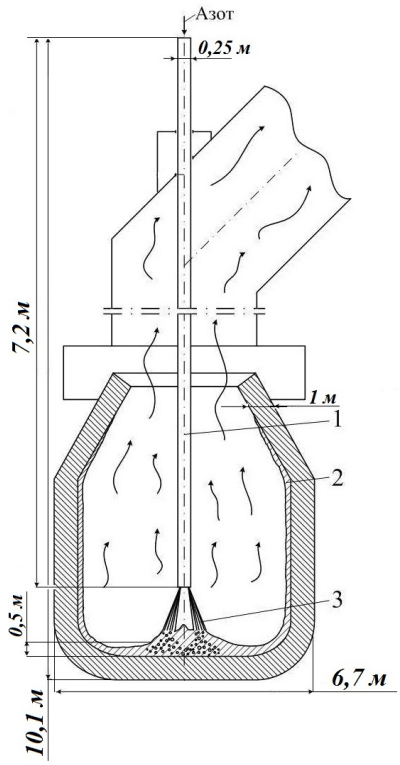


Рисунок 1 – Схема раздувки шлака в полости конвертера: 1 – продувочная азотная фурма; 2 – слой шлака; 3 – сверхзвуковая нерасчётная струя

На рис. 2а показан начальный вариант перед подачей азота через фурму (t = 0c). Рисунок 2б показывает картину внедрения азотной струи в шлак через t = 3c, при этом следует отметить, что уже на этом этапе разбрызгивания, шлак начинает перемещаться в сторону огнеупорной футеровки. Рисунок 3а иллюстрирует картину процесса разбрызгивания через 7 секунд. Анализируя этот процесс в данный момент времени, можно смело утверждать, что мощность истекающего азота из фурмы такова, что позволяет поднять шлак на несколько метров. Однако и здесь существуют определенного рода проблемы, не стоит забывать и про диссипацию энергии в скачках уплотнения, ведь мощность струй, истекающих из фурмы кислородного конвертера при ошлаковке, достигает несколько *МВт*. Правильное использование этой силовой энергии дает возможность повысить стойкость футеровки в несколько раз, более подробный анализ этой проблемы изложен в [11]. Как следует из рис. 3б (t = 15c), почти весь шлак поднят сверхзвуковой струй с днища конвертера, что, несомненно, подтверждает адекватность используемой модели. Видно, что через t = 30c (рис. 4а) до 80 % шлака уже перемещается в направлении футеровки. В тоже время, например, при t = 50c (рис. 4б) весь разбрызгиваемый шлак за счет импульса сверхзвуковых струй, приложенного к расплаву, располагается по всему объему полости конвертера, а попадая на футеровку, застывает в виде защитного гарнисажа.

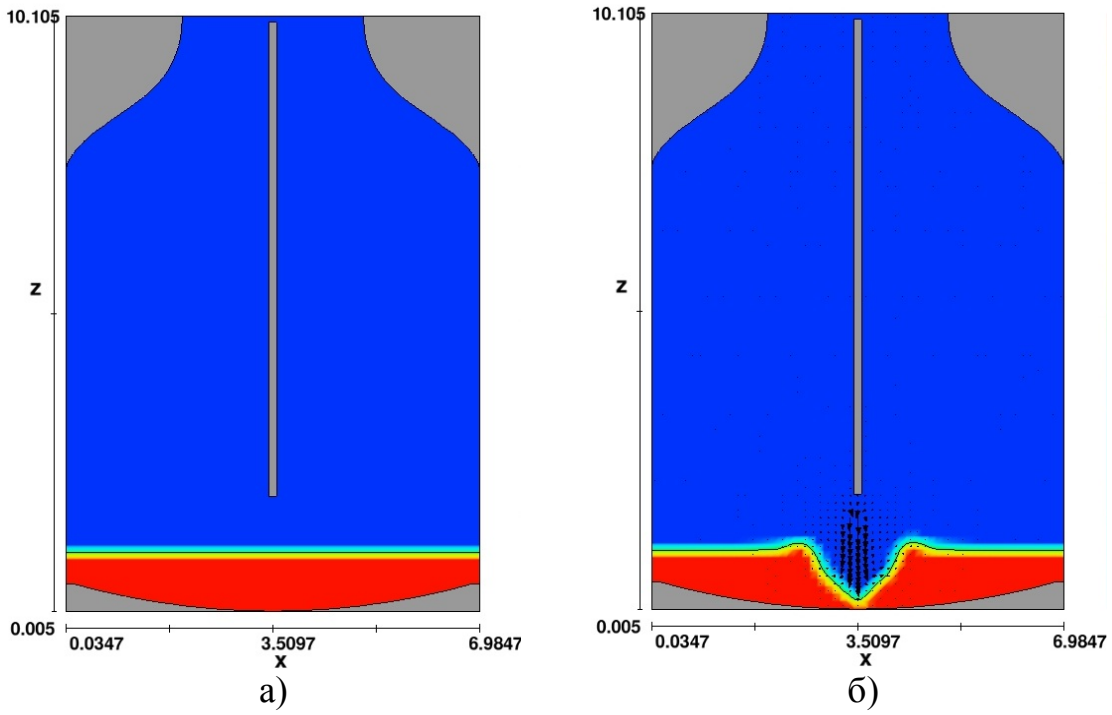


Рисунок 2 – а) кислородный конвертер перед началом разбрызгивания $t = 0$ *с*; б) разбрызгивание шлака $t = 3$ *с*

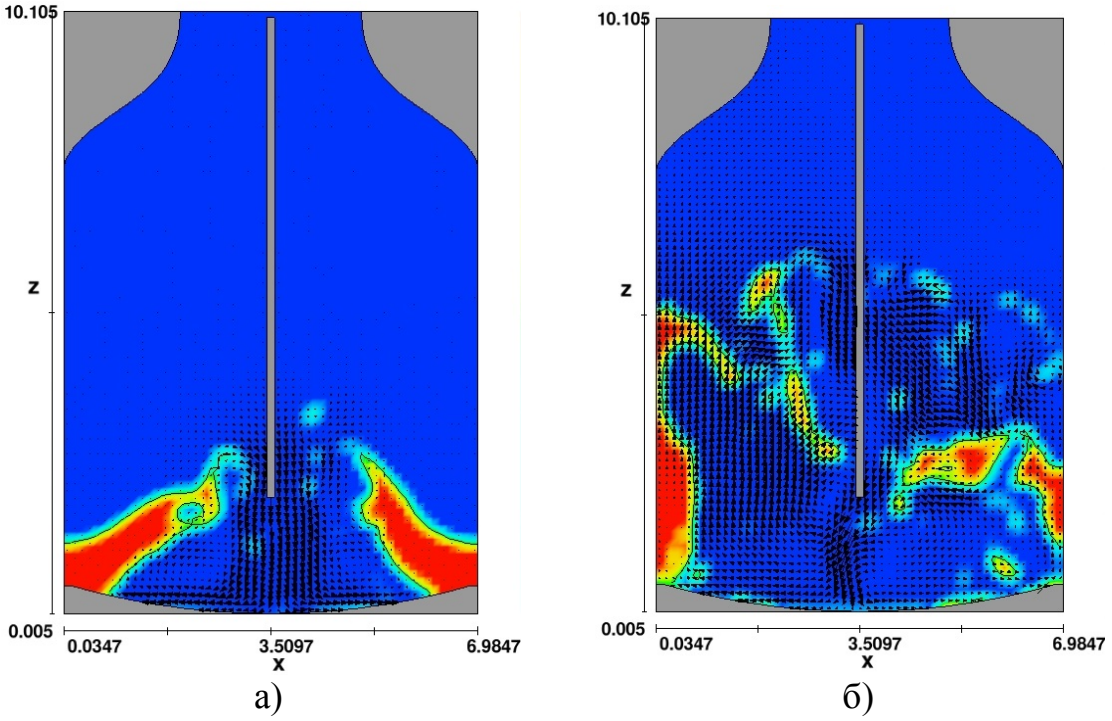
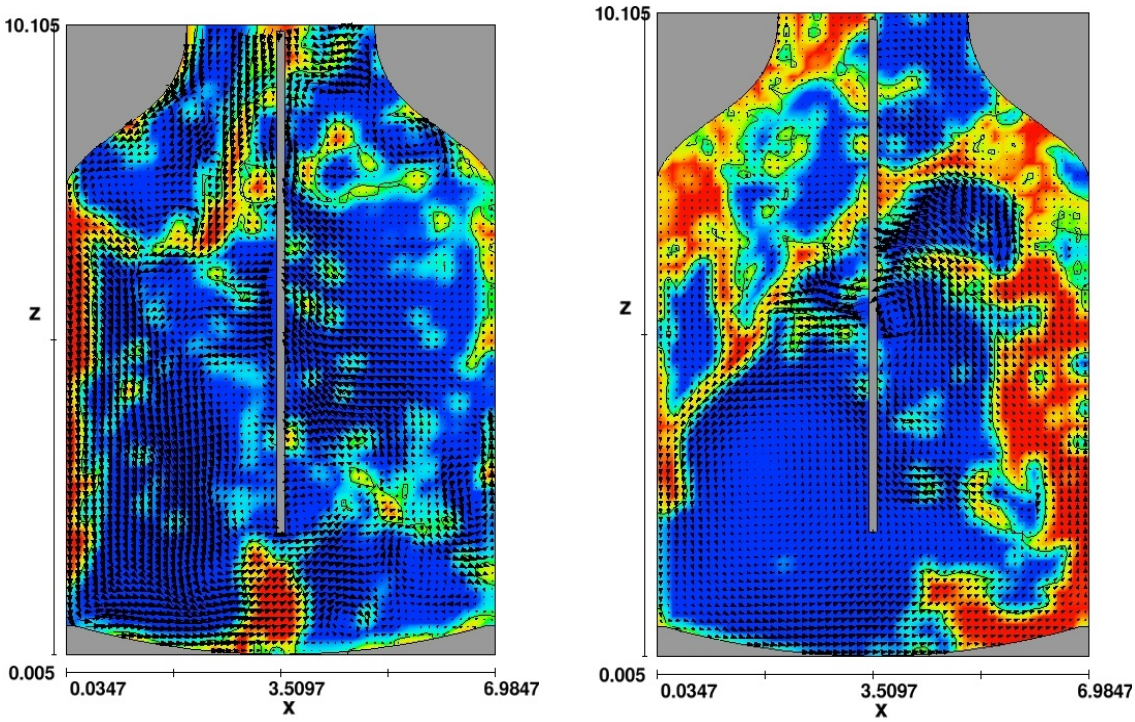


Рисунок 3 – а) разбрызгивание шлака $t = 7c$; б) разбрызгивание шлака $t = 15c$



а) б)

Рисунок 4 – а) разбрызгивание шлака t = 30 *с*; б) разбрызгивание шлака t = 50 *с*

Таким образом, математическое моделирование технологии *«slag splashing»* дает возможность представить динамическую картину раздува специально подготовленного шлака в любой момент времени и для любого кислородного конвертера.

Рекомендации для дальнейшего совершенствования процесса раздувки шлака в кислородном конвертере

1. Процентное содержание *MgO* в шлаке после продувки составляет 6 – 7 %, опираясь на результаты и успешность экспериментов (как промышленных, так и моделируемых) для наиболее эффективного химического сродства с футеровкой необходимо повысить его содержание до 12 – 14 %.

2. Следует обратить внимание на температуру шлака перед его раздувкой. Не следует допускать остывание шлака до сравнительно низких температур 1400 – 1500ºС, т.к. при таких температурах в шлаке может присутствовать не только жидкая, но и твердая фаза.

3. Вязкость шлака – ключевое физическое свойство при разбрызгивании шлака в кислородном конвертере. Трудность и высокая стоимость замеров вязкости шлакового расплава привели к развитию огромного ряда моделей вязкости. Авторы данной статьи, основываясь на лично проведенных экспериментах, рекомендуют использовать модель *Riboud*, более детально описанную в [7].

4. Физико-химические свойства шлака имеют огромное влияние на успешность технологии «*slag splashing*». Ключевыми параметрами здесь являются сила адгезии шлаковых частиц с поверхностью футеровки, краевой угол смачивания и плотность шлака [1].

5. При выборе физической модели следует обратить внимание на конструкции фурм для разбрызгивания шлака [4 – 5]: водоохлаждаемая или газоохлаждаемая. Не менее важным является правильное понимание влияния на процесс «*slag splashing*» физических параметров: температур в полости конвертера и газа истекающего из сопел, расхода азота, скорости на входе и выходе из сопел, а также многих других факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калиш Д. Исследования физико-химических свойств шлака при его разбрызгивании на футеровку кислородного конвертера / Д. Калиш, В.О. Синельников // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 78-83.

2. Ciechanowska M. Model research of the maintenance of the refractory lining of the BOF with "slag splashing" method / M. Ciechanowska, J. Pieprzyca // Hutnik Wiadomości Hutnicze. – 2014. – № 3(81). – P. 136 – 141.

3. Propopov E.V. Applying Slag Coatings to the Converter Lining / E.V. Protopopov, A.G. Chernyatevich, S.V. Feiler, E.N. Sigarev // Steel in Translation. – 2014. – № 6(44). – P. 403 – 407.

4. Galiullin T. R. Gas-Jet Conditions in the Slag Coating of Oxygen-Converter Linings / T.R. Galiullin, E.V. Protopopov, V.V. Sokolov, A.G. Chernyatevich // Steel in Translation. – 2008. – № 2(38). – P. 97 – 100.

5. Чернятевич А.Г. Разработка конструкций фурменных устройств для горячего ремонта футеровки конвертеров / А.Г. Чернятевич, Е.В. Протопопов, Е.Н. Сигарев, И.В. Чернятевич, Е.А. Чубина // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 1-2. – С. 68-73.

6. Аксельрод Л. М. Повышение стойкости футеровки конвертеров: огнеупоры, технологические приемы / Л. М. Аксельрод, А. П. Лаптев, В.А. Устинов // Металл и литье Украины. – 2009. – № 1 – 2. – С. 9 – 15.

7. Sinelnikov V.O. Influence the FeO content on slag viscosity at his spraying. Increase the life of the refractory lining / V.O. Sinelnikov, D. Kalisz // Glass and Ceramics. – 2016. – Vol. 73, № 3 – 4. – P. 144-148.

8. Sinelnikov V.O. Modeling viscosity of converter slag / V.O. Sinelnikov, D. Kalisz // Archives of foundry engineering. – 2015. –№ 4(15) Special Issue. – P. 119 – 124.

9. Barron M.A. Computer Simulation of Slag Splashing in a Steelmaking Converter / M.A. Barron, I. Hilerio // Materials 2011 World Congress in Computer Science, Computer Engineering, and Applied Computing. July 18-21, 2011, USA.

10. Barron M.A. Influence of the Slag Density on the Splashing Process in a Steelmaking Converter / M.A. Barron, D.Y. Medina, I. Hilerio, G. Plascencia // ISRN Metallurgy. – 2014. DOI: 10.1155/2014/525706.

11. Protopopov E.V. Supersonic Jets Injected into Converter Slag / E.V. Protopopov, R.F. Kalimullin, A.G. Chernyatevich, P.S. Kharlashin, N.A. Chernysheva // Steel in Translation. – 2012. – Vol. 42, № 10. – P. 711-715.

УДК 621.74

В.Б. Деев[1], Е.С. Прусов[2], Э.Х. Ри[3], С.В. Сметанюк[1], О.Г. Приходько[4], К.В. Пономарева[4]

[1]ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», г. Москва

[2]ФГБОУ ВО «ВлГУ», г. Владимир

[3]ФГБОУ ВО «ТОГУ», г. Хабаровск

[4]ФГБОУ ВО «СибГИУ», г. Новокузнецк

ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА, СОДЕРЖАЩЕГО ЖЕЛЕЗО

В статье приведены экспериментальные данные по влиянию модифицирования силикостронцием и силикобарием и содержания примеси железа на жидкотекучесть заэвтектического силумина А1-15 % Si. Показано, что присутствие железа в сплаве снижает модифицирующую способность исследуемых лигатур, что требует более высокого расхода модификаторов для достижения аналогичного эффекта по увеличению жидкотекучести.

The paper presents experimental data on the effect of modification by silicon strontium and silicon barium on fluidity of hypereutectic silumin Al-15 % Si. It is shown that the presence of iron in the alloy reduces modifying ability of the studied master alloys and requires higher flow of them to achieve a similar effect on fluidity increasing.

Модифицирующая обработка является одним из эффективных способов управления структурой и свойствами алюминиевых сплавов. Традиционные широко применяемые модификаторы (натрий, фосфор, титан, бор, стронций, сера и т.д.) позволяют существенно повысить качество отливок из доэвтектических и заэвтектических силуминов [1-5]. Однако изыскания новых модификаторов и разработка способов модифицирования алюминиевых сплавов продолжают вызывать практический интерес у литейщиков [6-8]. Особое значение такие работы приобретают в связи с повышенным вниманием к ресурсосберегающим технологиям производства сплавов и использованием при получении силуминов значительной доли вторичных материалов [9]. Несмотря на большое число работ в области изучения закономерностей изменения структуры, механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов при модифицирующей обработке, вопросам влияния модифицирования на литейные свойства силуминов пока уделяется недостаточное внимание. При этом в современной научной литературе представлены противоречивые данные по влиянию различных модификаторов на литейные свойства заэвтектических

силуминов, что обусловливает актуальность проведения дальнейших исследований в этом направлении.

В статье исследовано влияние добавок стронция и бария, а также содержания железа в сплаве на жидкотекучесть заэвтектического силумина Al – 15 % Si, приготовленного с использованием возврата и отходов производства. Опытные плавки проводили в печи ИСТ-0,06 с использованием флюса (KCl - 45 %; NaCl - 35 %; Na_3AlF_6 - 20 %) в количестве 1 % от массы расплава. Шихта состояла из возврата и лома сплава Al – 15 % Si, лома отливок из сплава АК12, лигатуры Al-Fe (45 %). Химический состав шихты корректировали кристаллическим кремнием Кр-1. Контроль химического состава сплавов осуществляли на квантометре ARL-4460. Для модифицирования расплавов стронцием и барием использовали лигатуры: силикостронций (5 % Sr) и силикобарий (33 % Ba). После загрузки расчетного количества шихтовых материалов в печь и расплавления металлозавалки сплав перегревали до температуры 800 – 850 °С, специальным приспособлением вводили навеску лигатуры в количестве 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 % (по массе) в каждом отдельном эксперименте под зеркало металла, при этом расплав перемешивали кварцевой трубкой.

После модифицирования расплав выдерживали 20 – 25 мин и заливали при температуре 730 °С в кокильную прутковую пробу (диам. прутка 6 мм) для определения жидкотекучести. Дополнительно заливали образцы для металлографических исследований. Для каждой серии экспериментов рассчитывали среднее арифметическое значение измеряемой величины.

В таблице 1 приведены значения жидкотекучести силумина Al – 15 % Si с различным содержанием железа в зависимости от вида и расхода модификатора.

Таблица 1 – Жидкотекучесть модифицированного силумина Al – 15 % Si с различным содержанием железа

Лигатура	Содержание железа в силумине, % масс.	Жидкотекучесть сплава, мм, при добавках лигатуры, % масс.						
		Без модифицирования	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0
Силикостронций (5 % Sr)	0,55	130	134	139	150	153	157	170
	1,10	116	126	130	141	148	150	156
Силикобарий (33 % Ba)	0,55	130	146	158	168	168	170	194
	1,10	116	118	126	137	146	152	162

Из таблицы 1 видно, что модифицирование силумина Al – 15 % Si любым количеством силикостронция или силикобария в исследованном диапазоне концентраций используемых модификаторов увеличивает жидкотекучесть сплава по сравнению с немодифицированным состоянием. Максимальные значения жидкотекучести получены при добавлении 1,0 масс. % модифицирую-

щей присадки, при этом силикобарий оказывает более сильное положительное влияние на жидкотекучесть сплава, чем силикостронций. При повышении содержания Fe с 0,55 до 1,1 % отмечено уменьшение жидкотекучести как немодифицированных, так и модифицированных сплавов Al – 15 % Si.

Учитывая данные металлографических исследований, зависимость жидкотекучести от добавок силикостронция и силикобария может быть объяснена следующим образом. Модифицирование указанными лигатурами во всем диапазоне концентраций изменяет размеры и морфологию включений первичного кремния. Грубые включения кремния в немодифицированном сплаве препятствуют течению металла по каналам литейной формы значительно больше, чем мелкие включения в модифицированных сплавах. В присутствии примеси железа силумин кристаллизуется с формированием иглообразных выделений железистой составляющей, пронизывающей все сечение отливки. Выделение таких игл в процессе течения металла оказывает тормозящее действие движущемуся потоку расплава. В исходных сплавах (без модифицирования) эта фаза пронизывает все поле шлифа, в модифицированных сплавах выделения железистой составляющей становятся более компактными. Наряду с изменением структурно-морфологических характеристик, повышение жидкотекучести опытных сплавов может быть обусловлено уменьшением интервала кристаллизации в результате модифицирующей обработки.

Выводы: Выявлено положительное влияние модифицирования лигатурами силикостронцием и силикобарием на жидкотекучесть заэвтектического силумина Al – 15 % Si, полученного из вторичных материалов. Добавки 0,5–1,0 % силикостронция или силикобария повышают жидкотекучесть на 15–40 % в сравнении с исходным состоянием. Присутствие железа в составе сплава снижает модифицирующую способность используемых лигатур, что требует ввода более высоких концентраций модификаторов для достижения аналогичного эффекта по увеличению жидкотекучести. С учетом полученных результатов представляется целесообразным продолжение исследований литейных свойств модифицированных заэвтектических силуминов в более широком диапазоне концентраций модификаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sigworth G.K., Kuhn T.A. Grain Refinement of Aluminum Casting Alloys // International Journal of Metalcasting. – 2007. – Vol. 1. Iss. 1. – P. 31–40.

2. Селянин И.Ф. Влияние модифицирования на жидкотекучесть, усадку, газонасыщенность и пористость литейных алюминиевых сплавов / И.Ф. Селянин, И.Ю. Кольчурина, В.А. Скударнов и др. // Ползуновский альманах. – 2006. – № 3. – С. 185–190.

3. Деев В.Б. Исследование технологических параметров и расчет количества твердой фазы при кристаллизации литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, И.Ю. Кольчурина и др. // Литейщик России. – 2007. – № 8. – С. 18–23.

4. Деев В.Б. Эффективные технологии обработки расплавов при получении литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, Ри Хосен и др. // Литейщик России. – 2012. – № 10. – С. 19–21.

5. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Модифицирование сплавов. Мн.: Беларуская наука, 2009. – 192 с.

6. Easton M.A., Qian M., Prasad A., St. John D.H. Recent Advances in Grain Refinement of Light Metals and Alloys // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2016. – Vol. 20. Iss. 1. – P. 13-24.

7. Никитин К.В., Тимошкин И.А. Эффективные технологии приготовления заэвтектических силуминов с мелкокристаллической структурой / В сб.: Всероссийская научно-техническая интернет-конференция с международным участием «Высокие технологии в машиностроении». – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 240-245.

8. Деев В.Б. Развитие научных основ тепловых и электромагнитных воздействий на расплавы и разработка ресурсосберегающих технологий получения высококачественных отливок из алюминиевых сплавов. Автореф. дисс. … докт. техн. наук. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, 2012. – 35 с.

9. Reck B.K., Graedel T.E. Challenges in Metal Recycling // Science. – 2012. – Vol. 337. – P. 690-695.

УДК 621.74

В.Б. Деев[1], Э.Х. Ри[2], Е.С. Прусов[3], О.Г. Приходько[4], К.В. Пономарева[4], А.И. Куценко[4]

[1]ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», г. Москва

[2]ФГБОУ ВО «ТОГУ», г. Хабаровск

[3]ФГБОУ ВО «ВлГУ», г. Владимир

[4]ФГБОУ ВО «СибГИУ», г. Новокузнецк

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

В данной работе проанализирован механизм влияния физических модифицирующих воздействий на кристаллизацию металлических расплавов.

The paper analyzed the mechanism of the effect of modifying the physical impact on the crystallization of metal melts.

В работах [1 – 7] экспериментально установлено, затем теоретически обосновано, что между поверхностной энергией (σ) и работой выхода электрона (W) существует линейная связь:

$$\sigma = kW, \qquad (1)$$

как в твердом, так и в жидком состояниях. С термодинамической точки зрения критический радиус зародыша пропорционален межфазовой поверхностной энергии ($\Delta\sigma_{Ж\text{-}Т}$). Используя соотношение (1), для $\Delta\sigma_{Ж\text{-}Т}$ будет справедливо равенство

$$\Delta\sigma_{Ж\text{-}Т} = k\,(W_Т - W_Ж), \qquad (2)$$

где $\Delta\sigma_{Ж\text{-}Т}$ – разность поверхностной энергии расплава и твердой фазы; k – коэффициент пропорциональности; $W_Т$ и $W_Ж$ – работа выхода электрона из твердого кристалла критических размеров и из расплава соответственно.

Следовательно, при кристаллизации расплава для образования зародыша критических размеров необходимо преодолеть энергетический барьер, который определяется по выражению (2) [8, 9].

В расплавах всегда имеются примеси и основные компоненты A и B, которые, в свою очередь, также образуют кластеры A_mB_n разного размера и состава. Растворимость примеси и компонента B в твердом состоянии меньше, чем в жидкости. При росте зародыша примеси накапливаются на поверхности кристалла, возникает адсорбционная пленка инородных атомов на его поверхности (рисунок 1). Она блокирует дальнейший рост кристалла, так как атомам компонента A нужно проникнуть через толстую пленку $\delta_К$ на поверхности своего кристалла. Скорость роста кристалла падает до нуля. Кри-

сталл прекращает рост, в расплаве должен возникнуть новый зародыш, соответственно, нужно время, чтобы преодолеть энергетический барьер на границе зародыш – расплав. Новый кристалл опять может вырасти только до размеров первого кристалла. Затем появляется следующий зародыш и т.д. Процесс зарождения и роста идет с накладкой (гистерезисом) во времени и в интервале температур «ликвидус – солидус». Поэтому все зерна вырастают примерно одинаковых размеров. Чем меньше скорость диффузии примесей с поверхности растущего кристалла, тем быстрее образуется толстая пленка на его поверхности и тем мельче будет зерно.

Адсорбционная пленка, возникающая на поверхности зародыша, удерживается электростатическими силами (физической адсорбции) за счет контактной разности потенциалов (КРП).

Механизм влияния модифицирующих физических воздействий на кристаллизацию расплавов рассмотрим с использованием основных положений разделительной диффузии компонентов.

Известно, что кристаллизация расплавов (состава типа $A - B$) идет за счет разности свободных энергий (то есть, за счет термодинамических потенциалов), задающих кинетику процесса.

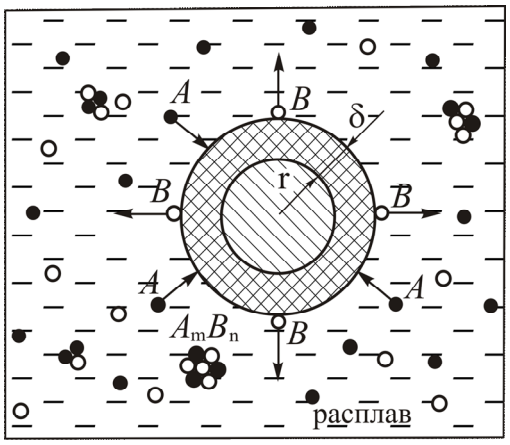
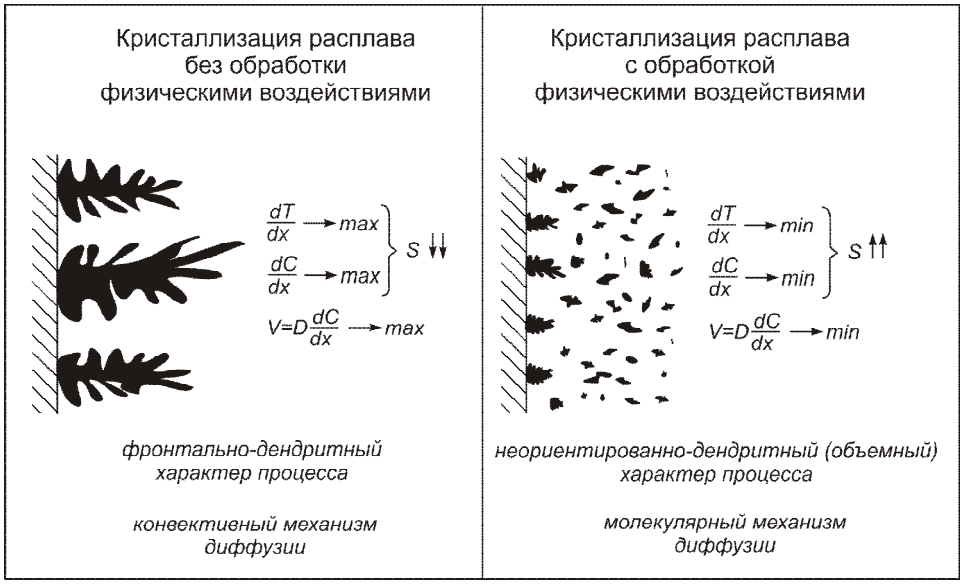


Рисунок 1 – Схема образования и роста кристалла в расплаве с позиции механизма разделительной диффузии

Разность свободных энергий приводит к возникновению в расплаве градиентов концентраций, что способствует образованию новых фаз и уменьшению энтропии (S) системы. Соответственно, при разделительной диффузии D компонентов A и B, происходящей под воздействием разности свободных энергий, вначале возникают градиенты концентраций A и B. Дендритная кристаллизация всегда начинается как фронтальная с поверхности формы в виде дендритов. При большом температурном градиенте dT/dx возникают мощные конвективные потоки, подающие «строительный» материал к фронту кристаллизации; при этом скорость (V) разделительной диффузии максимальна (рисунок 2, *а*).

Физические модифицирующие воздействия (тепловые и электромагнитные) на расплавы при плавке, заливке, кристаллизации способствуют их перемешиванию, увеличению турбулизации и гомогенизации. В результате (рисунок 2, *б*) в процессе кристаллизации расплава уменьшаются как продольные, так и поперечные температурные и концентрационные градиенты (замедляется скорость (V) разделительной диффузии компонентов), расплав гомогенизируется и увеличивается энтропия S системы, то есть – время существования жидкой фазы. При минимальном температурном градиенте dT/dx конвективные потоки практически отсутствуют; разделительная диффузия (D) в ламинарной пленке на фронте кристаллизации замедляется и принимает молекулярный характер.



а *б*

Рисунок 2 – Кристаллизация расплавов:
а – без обработки физическими воздействиями;
б – с обработкой физическими воздействиями

Таким образом, согласно предлагаемому механизму [8 – 12], физические воздействия гомогенизируют расплавы по концентрации и температуре, увеличивают энтропию S системы и устойчивость жидкого состояния. Уменьшение температурных (dT/dx) и концентрационных (dC/dx) градиентов приводит к уменьшению тепловых и концентрационных потоков в расплавах в период кристаллизации от жидкой фазы к фронту кристаллизации или к отдельному зародышу («строительный» материал поступает неориентированно за счет концентрационных и тепловых флуктуаций). Вследствие уменьшения градиентов dT/dx, dC/dx кристаллизация переходит от стадии фронтально-дендритной к стадии объемной с образованием мелкозернистой неориентированно-дендритной структуры (рисунок 2, *б*).

С позиции физики контактной разности потенциалов (КРП) физические воздействия понижают потенциальную энергию электронов зарождающихся

твердых частиц в ближайших объемах расплава. Соответственно, работа выхода электрона из зародыша также уменьшается, что приводит к уменьшению КРП между зародышем и расплавом. В результате критический радиус зародыша уменьшается, интенсивность зародышеобразования возрастает, микроструктура сплава измельчается. Таким образом, модифицирующий эффект определяется тремя факторами: *1* – гомогенизацией расплава (степенью гомогенизации); *2* – физической адсорбцией примесей на зародыше за счет КРП; *3* – скоростью диффузии примеси в расплаве от поверхности растущего кристалла. Чем больше скорость диффузии примеси, тем быстрее удаляются атомы примеси с внешней поверхности пленки, тем медленнее она утолщается во времени, тем крупнее будет зерно, и наоборот.

Следует отметить, что все физические воздействия на расплавы – вибрация, ультразвук, электромагнитные поля способствуют гомогенизации расплава, как и термовременная обработка, только при пониженных температурах.

Гомогенизация расплавов приводит к возникновению виртуальных химических связей между атомами *A* и *B*, а также атомами примесей. При охлаждении эти связи увеличивают вязкость сплава, уменьшают диффузию компонентов *A* и *B*, измельчают структуру. Таким образом, все модифицирующие физические воздействия на расплавы замедляют диффузию атомов или компонента *A*, или компонента *B*, или примесей, или всех одновременно, или бинарную диффузию *A–B*, *A*–примеси, *B*-примеси, *A–B*–примеси, а также измельчают зерно.

Газы – H_2, O_2, N_2, CO_2, CO в зависимости от сплава также адсорбируются на поверхности растущих твердых кристаллов, создают ту же пленку критической толщины δ_K и модифицируют расплавы.

Эвтектики измельчаются тогда, когда модифицирующее воздействие тормозит диффузию атомов *A* и *B* при одновременном образовании α и β-фаз. Эвтектики всегда образуются при более низких температурах, когда температурный фактор резко замедляет диффузию компонентов *A* и *B*, которые диффундируют на минимальное расстояние. Очевидно, что чем ниже будет эвтектическая температура по отношению к температуре плавления компонентов *A* и *B*, тем меньше будет коэффициент разделительной диффузии и тем более мелкозернистая будет структура эвтектики. Наиболее «глубокие» эвтектики характерны для аморфных сплавов, так как в этом случае скорость разделительной диффузии будет минимальной и компоненты *A* и *B* не успевают разделиться с образованием α и β-фазы.

Выводы: Модифицирующие физические воздействия на расплавы приводят при кристаллизации к торможению диффузии компонентов *A* и *B* и измельчению составляющих микроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кунин Л.Л. // Доклад АН СССР. – 1951. – т. 41. – С. 1481.

2. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. // Физика металлов и металловедение. – 1966. – т. 22. – С. 121.

3. Демченко В.В. // Физика металлов и металловедение. – 1966. – Т. 21. – С. 634.

4. Малов Ю.И. Физическая химия поверхностных явлений в расплавах / Ю.И. Малов, В.Б. Лазарев // Сб. ст. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 45.

5. Задумкин С.Н. Работа выхода и поверхностная энергия металлов / С.Н. Задумкин, В.Г. Егиев // Физика металлов и металловедение. – 1966. – Т. 22. – С. 121.

6. Кунин Л.Л. // Докл. АН СССР. – 1951. – Т. 79. – С. 53.

7. Задумкин С.Н. К теории поверхностного натяжения металлов // ЖФХ. – 1953. – Т.27. – С. 502–504.

8. Деев В.Б. Эффективные технологии обработки расплавов при получении литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, Ри Хосен и др. // Литейщик России. – 2012. – № 10. – С. 19–21.

9. Деев В.Б. Развитие научных основ тепловых и электромагнитных воздействий на расплавы и разработка ресурсосберегающих технологий получения высококачественных отливок из алюминиевых сплавов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольск-на-Амуре государственный технический университет, 2012. – 35 с.

10. Деев В.Б. Об использовании физических модифицирующих воздействий при литье Al-сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, С.П. Мочалов и др. // Литейное производство. – 2012. – № 5. – С. 18–20.

11. Деев В.Б. Влияние электромагнитных воздействий на свойства литейных алюминиевых сплавов // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. – 2011. – № 27. – С. 117–122.

12. Деев В.Б. Исследование технологических параметров и расчет количества твердой фазы при кристаллизации литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, И.Ю. Кольчурина и др. // Литейщик России. – 2007. – № 8. – С. 18–23.

УДК 621.74

Г.Г. Крушенко[1, 2], В.П. Назаров[2], О.А. Платонов[2], С.Н. Решетникова[2]

[1]Институт вычислительного моделирования СО РАН, г. Красноярск

[2]Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЛИТЫХ ДЕТАЛЕЙ ДВИГАТЕЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА

Описаны способы и средства повышения качества некоторых высоконагруженных деталей насосного агрегата двигателя летательного аппарата, отливаемые из алюминиево-кремниевого сплава в металлическую форму (корпус) и из жаропрочного сплава литьем по выплавляемым моделям (диски).

Describes the ways and means of improving the quality of some highly loaded parts of the pump unit of the engine of the aircraft, molded of aluminum-silicon alloy into a metal mold (coquille) and high-temperature alloy investment casting (disks).

Введение. В жидкостных ракетных двигателях (ЖРД) подача компонентов топлива в камеру сгорания осуществляется насосами, которые приводятся во вращение газовой турбиной. В совокупности насосы с газовой турбиной образуют турбонасосный агрегат (ТНА), который является одним из основных агрегатов ЖРД [1]. По условиям эксплуатации комплектующие ТНА детали делятся на подвижные (вращающиеся), к которым относится вал с расположенными на нем рабочими колесами (ротор), и неподвижные – корпуса, внутри которых располагается ротор [2].

Вращающиеся детали ТНА работают в исключительно жестких условиях – скорость вращения ротора достигает 60000 об/мин, вибрация находится в диапазоне частот от 10 до 10000 Гц, число включений – от 4 до 20 000, числа циклов термомеханического, вибрационного, аэрогидродинамического нагружения – от 10 до 10^9, скорость движения жидких компонентов топлива – до 200 м/с [3, 4]. Корпуса ТНА работают под высоким внутренним давлением, достигающих сотен атмосфер. Кроме того, они воспринимают и часть нагрузок, возникающих при вращении ротора.

Повышение качества корпусных отливок ТНА. Корпусные детали ТНА представляют собой отливку (Рис. 1), наружная поверхность которой оформляется стенками литейной формы, а внутренняя – песчаным стержнем.

Рисунок 1 – Отливка одного из корпусов ТНА
[http://www.yuzhmash.com/ru/product.php?page=uzliavto]

Для литья корпусов применяли алюминиево-кремниевый сплав, который характеризуются высокими технологическими и физико-механическими характеристиками, гарантирующими надежность их работы в сложнонагруженных условиях эксплуатации [3]. Однако при этом одной из проблем, связанных с литьем алюминиевых сплавов является пористость (пустоты в теле отливок, форма которых близка к глобулярной) [5], источником которой служит водород, поглощаемый расплавом из атмосферы и водородосодержащих соединений (формовочная смесь, шихтовые материалы, рафинирующие средства, футеровка печных агрегатов и др.) [6].

Образующиеся в процессе кристаллизации поры ослабляют сечение отливок, что снижает их механические свойства [7] и снижают герметичность – важнейшую характеристику корпусов ТНА. Даже минимальные отличия плотности сплава оказывают достаточно ощутимое влияние на уровень механических свойств отливок, что было установлено в работе [8] на сплаве АК9ч – при плотности отливок (определяли методом гидростатического взвешивания) ρ = 2564 кг/м^3 временное сопротивление $\sigma_в$ составляло 235 МПа, относительное удлинение δ – 5,0 %, тогда как при ρ = 2575 кг/м^3, $\sigma_в$ повысилось до 260 МПа (на 10,4 %), а δ – до 5,6 % (на 12,0 %), а при ρ = 2658 кг/м^3 $\sigma_в$ повысилось до 275 МПа (на 17,0 %), а δ – до 8,2 % (на 64,0%). При этом плотность повысилась только на 0,43 %.

Проблема пористости решается обработкой расплав хлорсодержащими соединениями, например, хлористым магнием $MnCl_2$, гексахорэтаном C_2Cl_6 и др. [9] В результате взаимодействия этих соединений с водородом образуются пары′ HCl, которые улетучиваются из расплава. Существуют и другие средства и способы дегазации алюминиевых расплавов, такие, например, как: продувка хлором или азотом, вакуумирование, обработка током, ультразвуком и др.). В данной работе дегазацию расплава производили гексахлорэтаном.

Другим дефектом отливок из алюминиевых сплавов являются «усадочные» дефекты, присутствующие в виде рассеянных или сосредоточенных пустот, что связано с недостатком питания жидким металлом затвердевающего сплава. При этом в усадочные пустоты может выделяться и присутствующий в жидком металле водород, образуя, так называемые газово-усадочные пустоты.

Обеспечение надлежащего питания отливок производится разными способами, что можно проиллюстрировать на примере освоения литья корпусов ТНА из алюминиево-кремниевого сплава.

На начальном этапе освоения корпуса ТНА отливали в песчано-глинистые формы, спецификой применения которых является медленный отвод тепла от кристаллизующегося металла, что нарушает правило направленного затвердевания металла и вызывает появление усадочных дефектов в тепловых узлах отливок. Выявление и возможное исправление таких дефектов особенно важно при использовании литых деталей в составе изделий, работающих в сложнонагруженных условиях эксплуатации. С целью оценки соответствия качества корпусов требованиям технической документации их после выбивки стержней и отрезания литниково-питающей системы подвергали 100-процентному рентгенопросвечиванию. При этом внутрь отливки помещается рентгеновская пленка, предварительно вложенная в пакет из непрозрачной для света черной бумаги, Просвечивание производилось с помощью промышленного рентгеновского аппарата. После просвечивания пленка проявляется и изучается на предмет наличия дефектов, фиксирующихся в виде темных пятен. После установления точных координат дефекта металл в этом месте вырубается на нужную глубину до плотного металла, место вырубки зачищается и производится его заварка по технологии, затем деталь снова просвечивают с целью гарантии устранения дефекта.

Заварку вырубленных мест производили с применением аргонодуговой сварки плавящимися электродами из этого же сплава. Затем отливки проходили весь цикл технологических операций, после чего ихь испытывали на герметичность, результаты которых являлись окончательным контролем для пропуска детали на сборку.

Однако, ввиду больших трудозатрат по заварке дефектов корпусов, отливаемых в песчано-глинистые формы, а также и относительно большого количества отливок с неисправимыми дефектами, было принято решение перевести их на литье в металлическую форму (кокиль), в результате стало возможным повысить качество отливок как за счет увеличения скорости охлаждения металла, что приводит к формированию мелкокристаллической структуры отливки, и, как результат, к получению отливок с более высокими механическими свойствами, так и за счет уменьшения брака по засорам формовочной смесью.

Кроме того, изучение рентгеновских пленок позволило установить закономерности распределения усадочных дефектов в отливках, после чего с целью предупреждения их возникновения были выполнены приведенные ниже мероприятия:

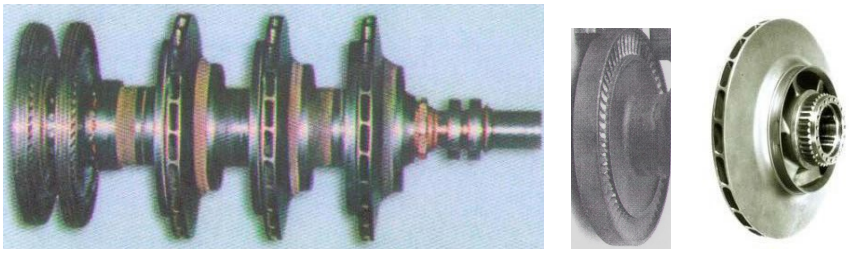
- на песчаных стержнях устанавливали холодильники, которые усиливали теплоотвод от кристаллизующегося металла в тепловых узлах;

- для покраски рабочих поверхностей кокиля применили огнеупорную краску (оксид цинка ZnO – 5,76 %; диоксид титана TiO_2 – 3,85 %; черный графит – 1,92 %; жидкое стекло Na_2Si0_3 – 11,54 %; вода – 76,93 %) при увели-

чении наносимого слоя при покраске от нижней к верхней части кокиля, что обеспечивало уменьшение теплооотвода и теплопередачу в направлении от нижней его части к верхней.

- с помощью принудительного охлаждения нижней части кокиля сжатым воздухом, и нагрева верхней части электронагревателями был создан температурный режима кокиля – от более низкой температуры в его нижней части – к более высокой – в верхней.

Повышение качества рабочих колес ТНА. Вращающиеся детали ТНА работают в исключительно жестких условиях – скорость вращения ротора достигает 60 000 об/мин, вибрация находится в диапазоне частот от 10 до 10 000 Гц, число включений – от 4 до 20 000, числа циклов термомеханического, вибрационного, аэрогидродинамического нагружения – от 10 до 10^9, скорость движения жидких компонентов топлива – до 200 м/с [3].



а б в

Рисунок 2 – а) Типичная конструкция ротора турбонасосного агрегата ЖРД [3]; б) одно из двух «левых» дисков (рис. 1а); в) одно из трех «правых» дисков (рис. 1а).

Диски ТНА изготовляют методом литья по выплавляемым моделям из жаропрочных сплавов на никелевой основе, содержащие упрочняющие интерметаллидные γ′-фазы Ni_3Al, Ni_3Ti с ГЦК решеткой и др., которые вследствие высокой дисперсности и когерентности с твердым раствором при их образовании создают максимальную жаропрочность.

К качеству дисков предъявляются высокие требования, что вызывает их значительную отбраковку на каждой контрольной операции по причине выявлении разного рода дефектов, начиная от визуального осмотра и вплоть до рентгенопросвечивания. Применение «простых» технологических мероприятий не во всех случаях приводило к положительным результатам, что, по-видимому, можно объяснить незнанием всех факторов, определяющих качество отливок, в связи с чем и был выполнен ряд исследований по повышению качества дисков.

С целью установления причин возникновения дефектов и принятия мер по их предотвращению, был применен метод экспертных оценок. С этой целью была разработана анкета, в которой были указаны все виды выявленных дефектов (функций) дисков. В качестве независимых величин, влияющих на появление того или иного дефекта, были приняты, указанные в технологиях факторы. Анкеты включали 8 видов дефектов и 21 фактор, предположительно

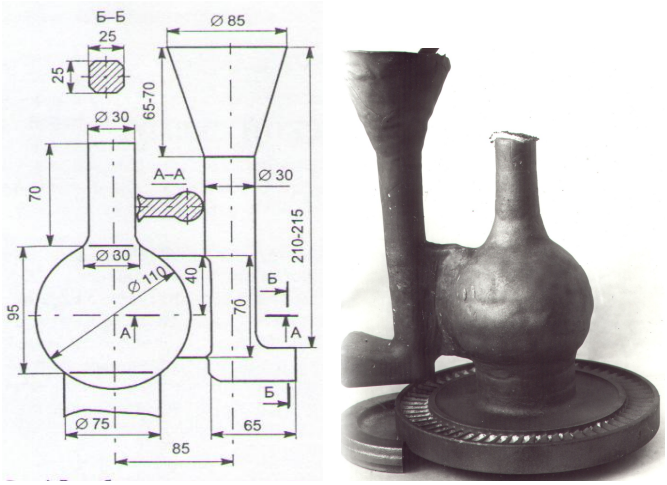
влияющих на их появление. Эксперты было разделены на 5 групп: 1 – научные сотрудники исследовательской организации, 2 – специалисты отдела металлурга предприятия, 3 – цеховые технологи, 4 – мастера цеха, 5 – администрация цеха. Каждый эксперт внес в анкету соответствующие числовые ранги в графах, показывающие, с его точки зрения, связь рассматриваемого фактора и дефекта. По каждой группе, включающей *m* экспертов, и по обобществленному коллективу вычислялись: сумма рангов по факторам, сумма рангов по всей группе экспертов, средняя сумма рангов, отклонение от средней суммы рангов, квадраты отклонений от средней суммы рангов. По этим данным вычислялся коэффициент согласия-конкордации W. При обработке экспертных оценок в получены следующие коэффициенты согласия – минимальное W = 0,147 (группа 4 – мастера, дефект «корольки»), максимальное W = 0,966 (группа 4 – мастера, дефект «недолив лопаток»).

По полученным данным были построены 96 гистограмм ранговой оценки влияния учитываемых факторов на появление конкретных дефектов, как по отдельным группам экспертов, так и по обобщенному коллективу. По всем дефектам получена высокая доверительная вероятность ($\alpha > 0,999$). По обобщенному коллективу для отливки дисков была установлена ранговая последовательность значимости факторов, анализ которой показал, что качество отливок по ряду факторов связано с процессом заполнения формы металлом. К ним относятся нетехнологичность конструкции детали, конструкция литниково-питающей системы (ЛПС), параметры заливки, попадание инородных тел в оболочку и температура формы. К косвенным факторам отнесены прочность оболочки, вибрация формы при ее выемке из печи прокаливания и транспортировки к месту заливки.

На основании обработки полученных данных была разработана конструкция ЛПС, характеризующаяся наличием шаровой прибыли со щелевым подводом в нее металла (Рис. 3.). Такая форма прибыли обладает наибольшей эффективностью в отношении питания жидким металлом кристаллизующихся объемов отливки. Вертикальная щель ЛПС исключает возможность разрушения оболочки струей металла при заливке. В нижней части стояка ЛПС было устроено ответвление для гашения удара первой порции струи заливаемого металла. Такое устройство ЛПС предотвратило недолив лопаток, межлопаточные прорывы формы, усадочные рыхлоты, трещины, надрывы, газовые раковины и др.

Разработка состава модельной массы. С применением метода математического планирования эксперимента был разработан новый состав модельной массы (60 % парафина, 17 % буроугольного воска и 23 % пчелиного воска), характеризующийся повышенными прочностными характеристиками (первая цифра – стандартная масса, вторая – разработанная: временное сопротивление на изгиб $\sigma_{изг}$ – 50/100 МПа; временное сопротивление разрушению $\sigma_в$ – 10/28 МПа; температура каплепадения – 47,0/79,5 °С; содержание золы –

0,04/0 %; теплостойкость до 35-40 °С), которая обеспечивает получение отливок с чистотой поверхности требуемого качества.



а б

Рисунок 3 – а) Конструкция разработанной ЛПС и б) отливка диска (рис. 1б) с ЛПС по рис. 3а

Заключение. Разработанные мероприятия обеспечили 100-процентную годность отливок по рентгеновскому контролю, и уменьшили в 2,5-3 раза отсев на других контрольных операциях при одновременном уменьшении расхода дорогостоящего сплава до 3-х кг на одну отливку. При этом была использована технология электрошлакового переплава отделенной от отливок диска ЛПС, что позволило получать металл повышенного качества, предоставляя возможность его использования взамен первичной шихты, что также дает экономический эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Кашкаров А.М., Ромасенко Е.Н. и др. Турбонасосные агрегаты ЖРД конструкции НПО Энергомаш // Конверсия в машиностроении. – 2006. – № 1. – С. 15–21.

2. Моисеев В.А., Тарасов, В.А. Колмыков В.А. и др. Технология производства жидкостных ракетных двигателей. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 381 с.

3. Махутов Н.А., Рачук В.С., Гаденин М.М. и др. Прочность и ресурс ЖРД. – М.: Наука, 2011. – 525 с.

4. Karimi H., Nassirharand A., Mohseni M. Modeling and simulation of a class of liquid propellant engine pressurization systems // Acta Astronautica. – February-March 2010. – Vol. 66. Issues 3–4. – P. 539–549.

5. Ammar H.R., Samuel A.M., Samuel F.H. Porosity and the fatigue behavior of hypoeutectic and hypereutectic aluminum-silicon casting alloys // International Journal of Fatigue. – June 2008. – Vol. 30. Issue 6. – P. 1024–1035.

6. Mitrasinovic A., Hernández F.C. R., Djurdjevic M. et al. On-line prediction of the melt hydrogen and casting porosity level in 319 aluminum alloy using thermal analysis // Materials Science and Engineering: A. 25. – July 2006. – Vol. 428. Issues 1–2. – P. 41–46.

7. Irfan M.A., Schwam D., Karve A. et al. Porosity reduction and mechanical properties in die engine blocks // Materials science and engineering A. 15. – February 2012. – Vol. 535. – P. 108–114.

8. Василенко З.А., Крушенко Г.Г., Балашов Б.А. и др. Влияние положения в форме литых испытательных образцов на механические свойства алюминиевых сплавов // Проблемы прочности. – 1992. – № 1. – С. 80–82.

9. Wang Liping et al. Influences of different degassing processes on refining effect and properties of 4004 Al alloy // CHINA FOUNDRY Research & Development. – March 2013. – Vol. 10. № 2. – P. 104–107

УДК 669.74

С.К. Аринова, А.З. Исагулов, Св.С. Квон, В.Ю. Куликов,
Е.П. Щербакова, А.М. Достаева

Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ЛГМ

Приводятся результаты исследования влияния температуры заливки на структру отливок, полученных по технологии литья по газифицируемым моделям из жаропрочных сплавов. Выявлено, что увеличение температуры заливки приводит к увеличению пористости и увеличению размера балла первичного зерна, соотвестно что приводит к ухудшению прочности отливок. Напротив, снижение температуры заливки приводит к снижению жидкотекучести сплава.

The results of a research effect of the casting temperature on the structure of castings obtained by casting technology on gasifying models of heat-resistant alloys are presented. It was found that an increase in the casting temperature leads to an increase in porosity and an increase in the size of the primary grain score, respectively, which leads to a deterioration in the strength of the castings. On the contrary, a decrease in the casting temperature leads to a decrease in the fluidity of the alloy.

Температура заливки оказывает большое влияние на формирование структуры отливки: пористость, величину усадочной раковины, размер первичного зерна, ликвацию и пр. Кроме того, температура заливки влияет на газонасыщение, что также влияет на мелкую пористость и дополнительное формирование неметаллических включений. С другой стороны, температура заливки определяет жидкотекучесть сплава, что особенно важно при фасонном литье и получении тонкостенных отливках. Опасны, как излишне завышенная температура заливки, так и пониженная температура. В первом случае излишний перегрев сплава в процессе заливки приводит к увеличению времени затвердевания сплава, что провоцирует повышенную как зональную, так и дендритную ликвацию в отливке. Во втором случае снижение температуры заливки приводит к увеличению вязкости, что абсолютно недопустимо при фасонном литье. Кроме того высокая вязкость расплава препятствует всплыванию неметаллических включений, что приводит к ухудшению индекса загрязненности [1].

Особенность заливки жаропрочных сплавов связана с температурным интервалом ликвидуса, который обычно является более широким, чем для обычных сталей. Кроме того, если при кристаллизации сталей желательно получить мелкозернистую структуру для достижения хороших прочностных свойств, то при кристаллизации жаропрочных сплавов получение мелкого зерна не является целью, т.к. мелкозернистая структура наоборот способствует развитию ползучести [2].

В общем случае температуры заливки выбирают на 100 -140^0 выше, чем температура ликвидуса. Для жаропрочных сплавов, как и вообще для многокомпонентных сплавов, приходится говорить не о температуре, а о температурном интервале, который может быть достаточно широким. Рассчитать температуру ликвидуса даже с учетом современных программ типа ThermoCalc можно только в первом приближении.

Как известно, температура заливки зависит от химического состава. В первом приближении для сталей и сплавов на основе железа ее можно определить по уравнению (1) [3]:

$$t_{заливки} = 1539 - 79C - 12Si - 5Mn - 1,5Cr - 4Ni - 2Mo - 2V - 30P - 25S \qquad (1)$$

Для углеродистых и низколегированных сталей расчеты по этому уравнению показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными.

В данной работе исследовалось влияние температуры заливки жаропрочного сплава на основе системы Cr-Ni на структуру и свойства отливки, полученной по технологии ЛГМ. В качестве сплава использовался опытный сплав, разработанный в Центре жаропрочных материалов при КарГТУ. Состав сплава указан в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплава

Элемент, %	C	Cr	Co	Ni	Fe	Mo	Nb	Ti	Al	B
	0,065	18, 9	18,5	35,94	ост	0,95	2,6	4, 1	3	0,9

При изготовлении деталей использовался способ ЛГМ, в качестве исходного материала для моделей использовался промышленный пенополистирол марки ПСБ-25.

Предварительный расчет по программе Thermocalc и уравнению (1) показал, что температурный интервал ликвидуса сплава лежит в пределах 1560-1610 °С. Сплавы с высоким содержанием хрома обладают более низкой жидкотекучестью, чем аустенитные жаропрочные стали. Повышение содержания углерода способствуют образованию карбидной фазы, которая улучшает жидкотекучесть, но в данном случае содержание углерода составляет всего 0,065 %, поэтому говорить о значительном карбидном влиянии на вязкость расплава в данном случае некорректно. Наличие в составе сплаве титана также приводит к ухудшению жидкотекучести сплава и возможному образованию окисных пленок на поверхности расплава, поэтому заливка сплава в формы должна проводиться достаточно быстро.

Принимая во внимание указанные факторы, температуру заливки определили в интервале 1700-1750 °С. После полного затвердевания отливки изготавливали металлографические шлифы, на которых изучалась структура сплавов по следующим показателям: балл зерна, индекс неметаллических включений, наличие ликвации. Балл зерна и индекс неметаллических включений определяли согласно ГОСТ 5639-82 и ГОСТ 1778-70 с помощью программы ThixometPro. Анализ проводился в 10 полях зрения, в таблицах 2, 3 указаны усредненные значения.

Таблица 2 – Результаты металлографических исследований

Температура заливки, °С	Номер образца	Количество зерен внутри окружности N_1	Количество зерен пересеченных окружностьюN_2	Общее количество зерен на площади 0,05 мм^2 N_{100}	Средняя площадь зерна А, мм^2	Средний диаметр D, мм	Балл зерна по ГОСТ 5639-82
1700	1	121	37	302	0,0047	0,06	5
1720	2	125	33	298	0,0051	0,063	5
1740	3	123	32	285	0,0063	0,072	4-5
1760	4	111	26	276	0,0103	0,122	3

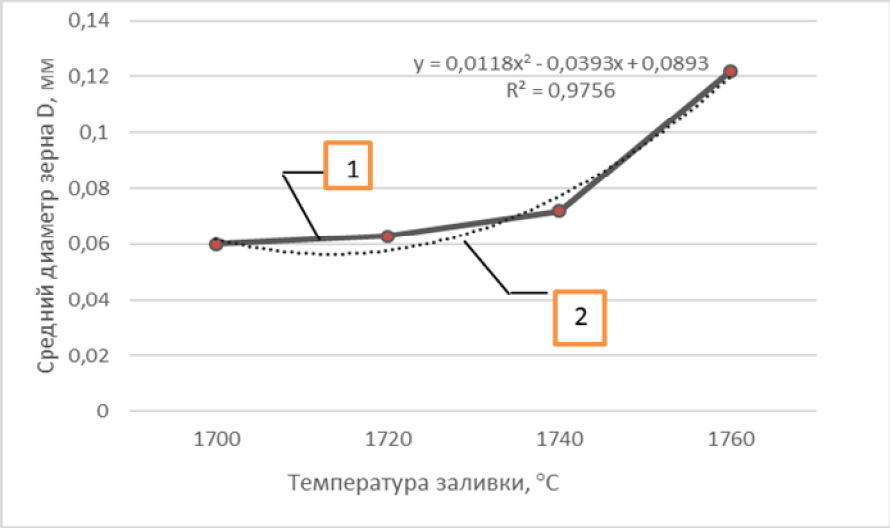


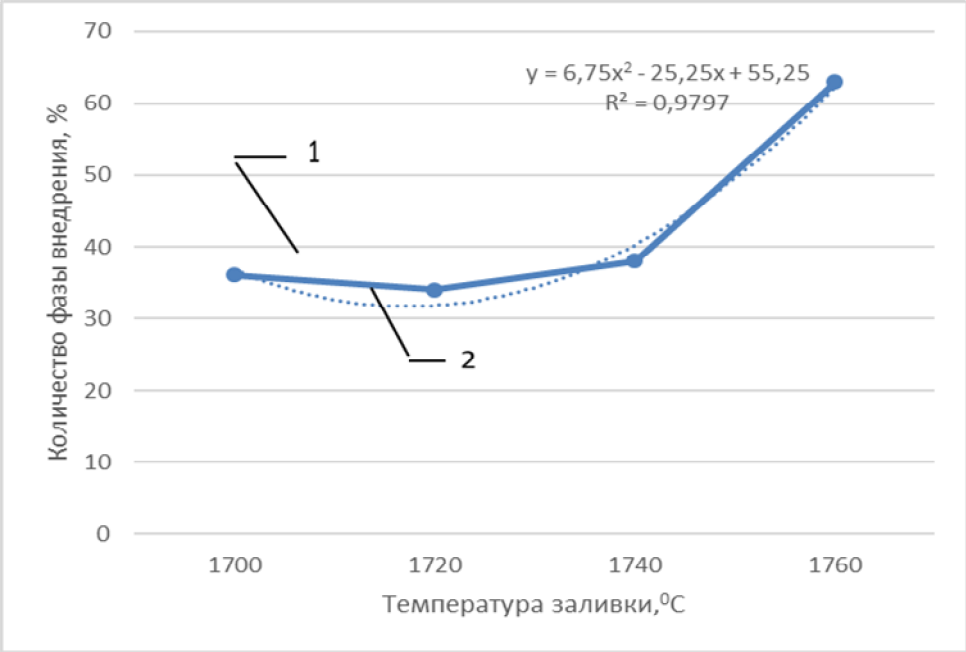
Рисунок 1 – Зависимость диаметра зерна от температуры заливки:
1- экспериментальная кривая; 2 -расчетная кривая

На графике показана экспериментальная линия регрессии (кривая 1). Расчётная линия регрессии (кривая 2) построена по уравнению $y=0{,}0118x^2 - 0{,}0393x + 0{,}0893$ с коэффициентом достоверности $R^2 = 0{,}9756$.

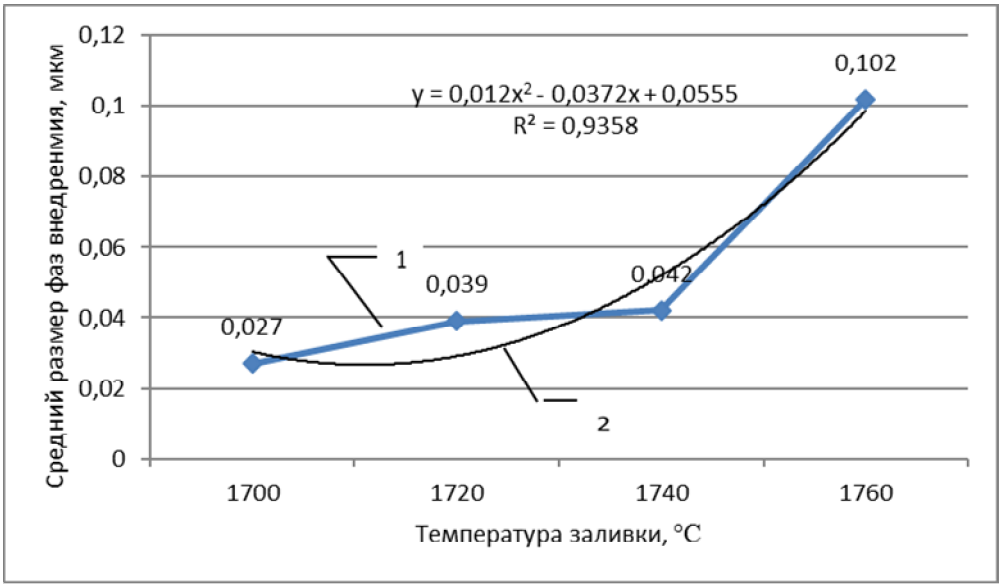
Как видно из данных таблицы 2 увеличение температуры заливки способствует увеличению зерна, что совпадает с данными работы [2]. Для жаропрочных сталей наиболее благоприятным баллом действительного зерна является 4-5, именно при такой величине зерна явление ползучести проявляется менее выражено. Однако перегрев сплава до 1760 °С приводит к укрупнению зерна до 3 баллов. Увеличение балла зерна помимо положительного влияния на величину ползучести за счет сокращения протяженности границ приводит также и к увеличению размеров упрочняющих фаз и неметаллических включений, связанного с длительным временным интервалом затвердевания (таблица 3). Однако увеличение размеров упрочняющих фаз является нежелательным, т.к. крупные фазы внедрения независимо от их природы являются концентраторами напряжений и снижают прочностные свойства, как при комнатной, так и при повышенной температуре [4]. Кроме того, учитывая, что жаропрочные сплавы склонны к наследственной зернистости и поэтому даже после термообработки могут обладать зерном повышенной крупности.

Таблица 3 – Результаты металлографических исследований

Температура заливки, °С	Количество фазы внедрения, %	Средний размер фаз внедрения, мкм	Индекс включений $I_{общ}*10^{-3}$	Пористость, %
1700	36	0,027	1,33	5,2
1720	34	0, 039	1,37	4,7
1740	38	0,042	1,41	5,1
1760	63	0, 102	2,37	6, 8



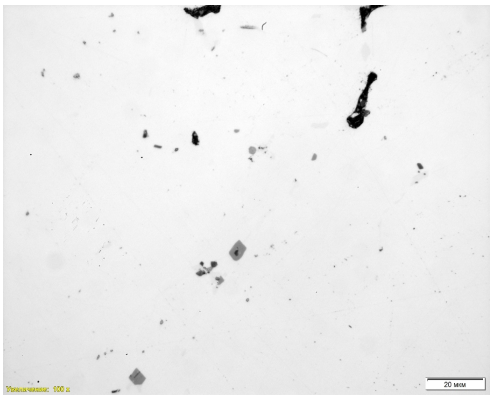
а



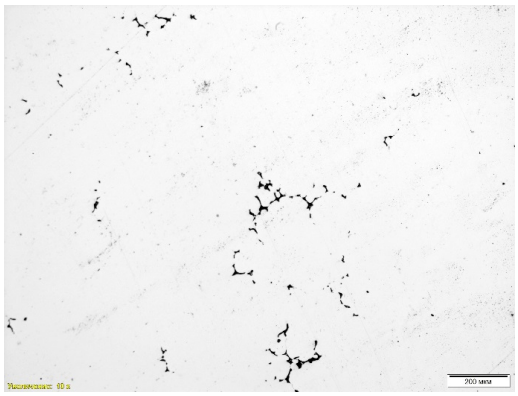
б

Рисунок 2 – Влияние температуры заливки на:
а- количество фаз внедрения; б- на средний размер фаз внедрения
(1 – экспериментальная кривая; 2- расчетная кривая)

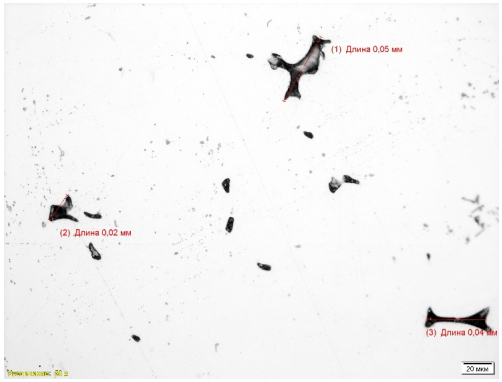
На рисунке 3 приведены микроструктуры образцов, полученные из отливок, изготовленных при разной температуре заливки.



а



б

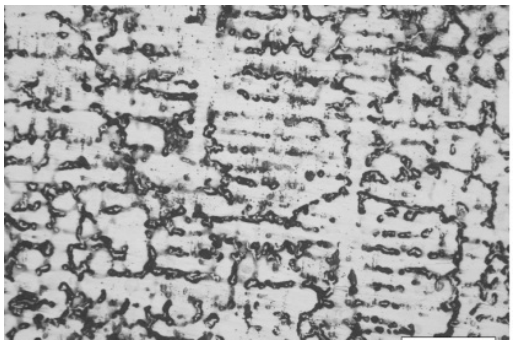


в

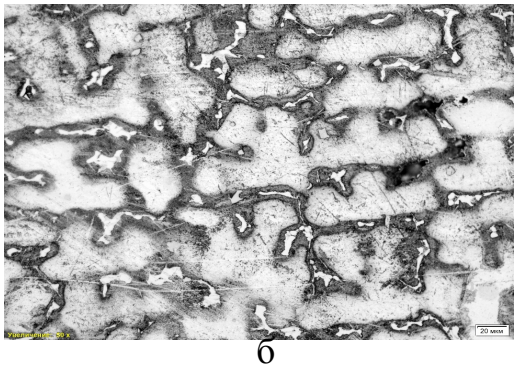
г

Рисунок 3 – Микроструктура (нетравленая) сплавов, полученных при разной температуре заливке: а – 1700 °С; б – 1720 °С; в – 1740 °С; г – 1760 °С

Природа упрочняющих фаз представлена упрочняющими фазами типа Ti_3Al, карбо-боридной фазой типа $(Fe,Cr)_{23}$ BC_6, $(Nb,Mo)_2B$. Структура - аустенитоподобная матрица с включениями фаз внедрения. По виду структура напоминает ледебуритную эвтектику (рис. 3а), однако очевидно, что роль аустенита в данном случае выполняет аустенитоподобный раствор замещения, а роль цементита – фазы внедрения различной природы (интерметаллиды и комплексные фазы).



а



б

Рисунок 4 – Микроструктура сплава: а – х200; б – х1500

На рисунке 3 можно наблюдать наличие пористости разного происхождения. Образование пористости обусловлено многими факторами: химическим составом, материалом модели и антипригарного покрытия, температурой заливки и др.

Пониженная температура заливки приводит к увеличению времени заполнения формы, что в свою очередь приводит к большему растворению газов; повышенная температура заливки способствует образованию ситовидной пористости. Надо отметить, что пористость отливки является скрытым дефектом, который трудно обнаруживается при микроскопических исследованиях даже при больших увеличениях.

В данной работе пористость отливок изучали методом ртутной порометрии, которая позволяет регистрировать поры радиусом до 0,2 нм. Для исследований использовался прибор системы PASCAL 140/440. На рисунке 5 приведены данные о зависимости общей пористости от температуры заливки.

На графике показана экспериментальная линия регрессии (кривая 1). Расчётная линия регрессии (кривая 2) построена по уравнению $y=0,55x^2 - 2,23x + 6,9$ с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,9969$.

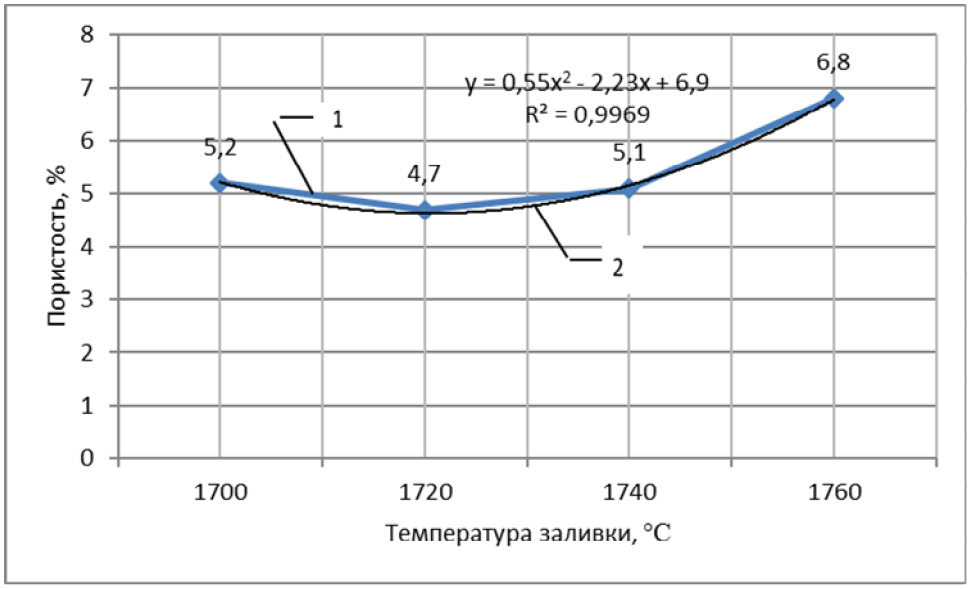


Рисунок 5 – Зависимость пористости от температуры заливки

Как видно из данных, температура заливки оказывает влияние на величину пористости отливки. Наиболее плотное тело отливки формируется при температуре заливки 1720 – 1740 °С. Именно в этом же интервале температуре наиболее благоприятный характер распределения пор по размерам: наибольший объем пор приходится на поры радиусом от 1 до 100 нм, практически отсутствуют поры радиусом больше 10 000 нм (рис. 6). Наличие мелкой ситовидной пористости более благоприятно сказывается на прочностных свойствах, чем крупная пористость при одинаковом объеме пор.

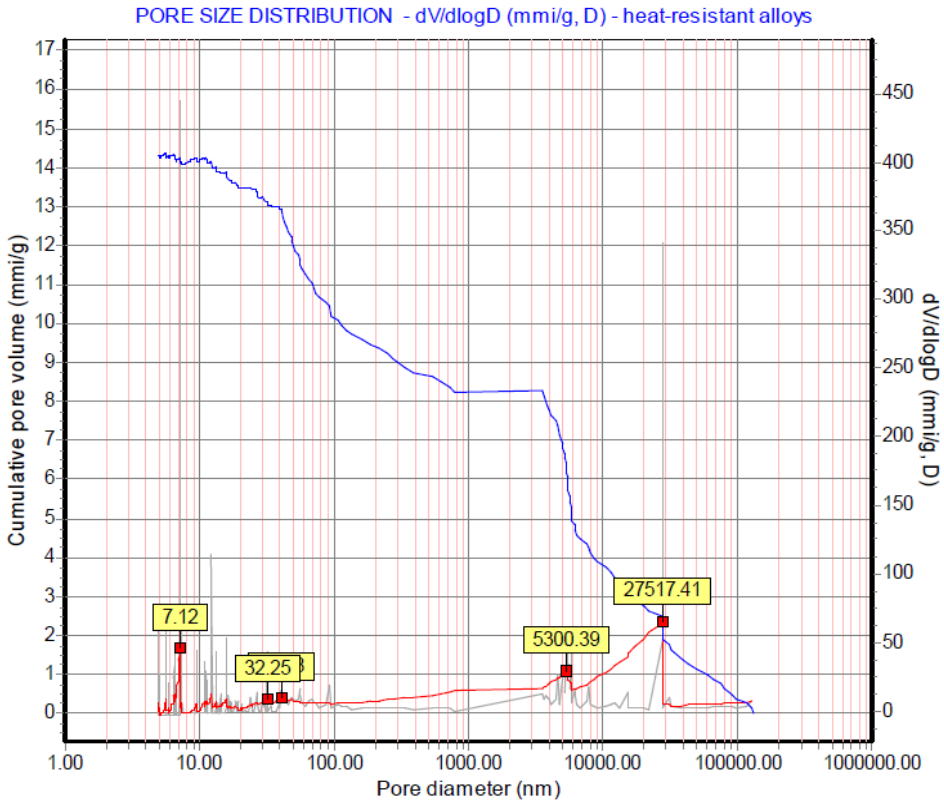


Рисунок 6 – Порограмма сплава при температуре заливки 1720 °С.

Таким образом технология литья по выплавляемым моделям позволяет обеспечивает изготовление жаропрочных сплавов с высокой плотностью и однородностью структуры по всему объему слитка.

На основании комплексного анализа влияния температуры заливки на структуру отливки из жаропрочного сплава можно рекомендовать температуру заливки в интервале 1710-1740 °С. Увеличение температуры заливки приводит к увеличению балла первичного зерна, размера выпадающих фаз и пористости. В дальнейшем следует ожидать неблагоприятного влияния этих факторов на прочностные свойства отливки. Снижение температуры заливки ниже 1710 °С незначительно влияет на саму структуру отливки, но при этом снижается жидкотекучесть сплава, что приведет к плохой заполняемости формы, особенно при изготовлении фасонных отливок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грузин В.Г. Температурный режим литья сталей. – М.: Металлургия, 1988. – 245 с.

2. Элингер З., Вебер К. Производство отливок из специальных сталей. – М.: Наука, 2006. – 226 с.

3. Чивишкин Р.Е. Изготовление отливок из нержавеющих сталей. – М.: Металлургия, 1998. – 289 с.

4. Гуляев А.П. Чистая сталь. – М.: Металлургия, 1985. – 312 с.

УДК 621.77.014

А.А. Уманский[1], М.В. Филиппова[1], М.В. Темлянцев[1],
А.В. Головатенко[2], А.С. Симачев[1]

[1] ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

[2] АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ ДАВЛЕНИЕМ

В статье представлен обзор результатов исследований авторского коллектива, направленных на определение и научное обоснование закономерностей и механизмов формирования пластических и деформационных характеристик ряда сложнолегированных марок сталей – рельсовых сталей марок Э76ХФ, Э78ХСФ, Э90ХАФ, коррозионно-стойких сталей марок 08Х21Н5Т, 08ХН10Т. Полученные результаты явились теоретической базой для разработки новых ресурсосберегающих режимов прокатки рельсов, внедренных в условиях рельсобалочного цеха АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

The article presents an overview of research results of the authors aimed at the identification and scientific justification of the regularities and mechanisms of formation of plastic and deformation characteristics of a number of complex alloyed steels rail steels of marks Э76ХФ, Э78ХСФ, Э90ХАФ, corrosion-resistant steel grades 08Х21Н5Т, 08ХН10Т. The obtained results were the theoretical basis for the development of new resource-saving modes rolling rails, implemented in terms of rail-rolling workshop "EVRAZ ZSMK".

Одной из основных тенденций развития мировой и отечественной металлургии является повышение доли готовой продукции из сложнолегированных сталей в общей структуре производства. Имеет место как расширение области применения существующих сложнолегированных сталей, так и разработка их новых марок. Повышение степени и сложности легирования позволяет получать изделия из сталей, обладающие целым комплексом специальных свойств, что значительно продлевает срок их эксплуатации, приводит к повышению эффективности их применения. При этом имеющиеся данные многочисленных фундаментальных и прикладных научных исследований позволяют говорить о снижении пластических и деформационных характери-

стик сталей с повышением степени и сложности их легирования, что закономерно приводит к увеличению удельных энергозатрат на обработку давлением в процессе производства готовых изделий.

Сложность и многовариантность структурных изменений в сталях и сплавах при вводе легирующих добавок в различном сочетании их видов и концентраций не позволяет на основании имеющихся литературных данных теоретически обосновать оптимальные температурные интервалы деформации (при которых пластичность имеет максимальные, а сопротивление деформации минимальные значения) для сложнолегированных сталей новых марок, а также применительно к существующим маркам стали при наличии широкого интервала варьирования концентрации легирующих элементов. Объективные трудности возникают и при разработке оптимальных температурно-скоростных режимов деформации сложнолегированных сталей, что также связано с обозначенной выше многовариантностью структурных изменений в сталях и сплавах.

Таким образом, с учетом изменения структуры марочного сортамента металлургических предприятий в сторону увеличения производства сложнолегированных сталей особенную значимость и актуальность с точки зрения обеспечения энергоэффективности производства приобретают исследования влияния химического состава сталей в сочетании с температурно-скоростными параметрами их деформации на высокотемпературную пластичность и сопротивление пластической деформации при обработке давлением.

Актуальность указанного направления подтверждается наличием значительного количества публикаций отечественных и зарубежных исследователей [1-6]. При этом следует отметить, что подавляющее большинство научных работ содержит только материалы экспериментальных исследований, обобщенных в виде графических зависимостей пластичности или сопротивления пластической деформации от температурно-скоростных параметров деформации и химического состава сталей, а более глубокий анализ, связанный с объяснением физико-химической природы сложного характера зависимостей, как правило, не проводится. Такой подход приводит к ограничению области применения полученных данных интервалами изменений технологических параметров, рассматриваемыми в экспериментальных исследованиях, и, кроме того, закономерно повышает погрешность полученных результатов. Фактически полученные зависимости не являются универсальными и могут использоваться только для прогнозирования пластических и деформационных характеристик конкретных, использованных в экспериментальных исследованиях, марок стали, а зачастую и с учетом более узкого интервала изменения содержания легирующих элементов относительно требований нормативной документации для рассматриваемых марок сталей.

Авторским коллективом в последние годы проведен комплекс исследований [7-16], направленных на определение и научное обоснование закономерностей и механизмов формирования пластических и деформационных ха-

рактеристик ряда сложнолегированных марок сталей – рельсовых сталей марок Э76Ф, Э76ХФ, Э78ХСФ, Э90ХАФ, коррозионно-стойких сталей марок 08Х21Н5Т, 08ХН10Т.

В результате исследований высокотемпературной пластичности рельсовых сталей марок Э76ХФ, Э90ХАФ [7-9], проведенных методом горячего кручения с использованием экспериментальной установки, определены общие закономерности изменения критерия пластичности указанных сталей при повышении температуры деформации в рамках фактического температурного интервала прокатки рельсов (900-1200 °С).

Показано, что пластичность наружной корковой зоны непрерывнолитых заготовок стали марки Э76ХФ увеличивается при повышении температуры деформации от 900 до 1025 °С (рисунок 1), после чего происходит ее достаточно резкое снижение и критерий пластичности достигает минимальных значений при температуре 1050 °С. При дальнейшем повышении температуры до 1100 °С происходит увеличение пластичности; после достижения указанной температуры характер зависимости меняется на обратный вплоть до верхнего значения исследуемого температурного интервала (1200 °С).

Установленный ярко выраженный минимум пластичности при температуре деформации 1050 °С объясняется наличием нерастворившегося полностью в аустените легированного цементита ($(Fe, Cr, Mn)_3C$), расположенного по границам зерен и имеющего более высокую температуру растворения. Это подтверждается данными исследований, проведенными методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 2).

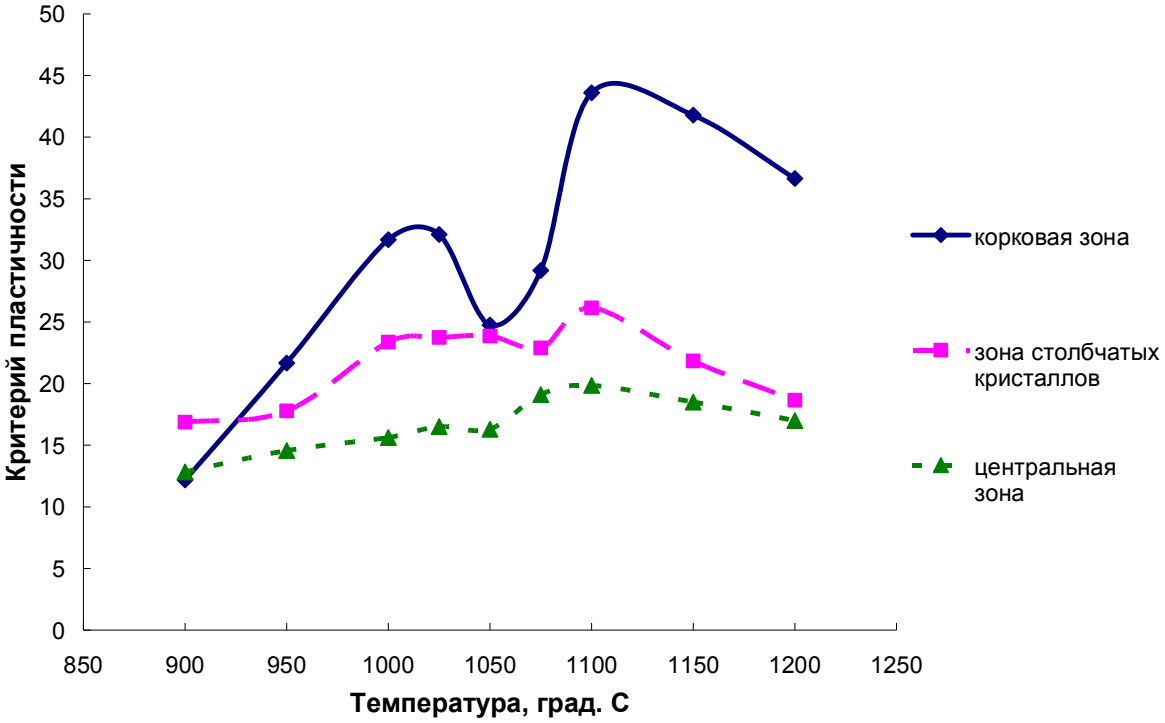


Рисунок 1 – Зависимость пластичности непрерывнолитых заготовок стали Э76ХФ от температуры деформации

Изменение пластичности стали Э76ХФ в зоне столбчатых кристаллов непрерывнолитых заготовок происходит следующим образом (рисунок 1): при повышении температуры деформации от 900 до 1000 °С происходит постепенное увеличение критерия пластичности, после чего пластичность практически не изменяется вплоть до достижения температуры 1075 ºС, а затем имеет место повышение критерия пластичности с максимальным значением при 1100 ºС и дальнейшее снижение пластичности до верхней границы исследуемого температурного интервала деформации.

Характер изменения пластичности стали Э76ХФ в центральной зоне непрерывнолитых заготовок аналогичен вышеприведенным зависимостям для зоны столбчатых кристаллов с той разницей, что увеличение пластичности происходит до температуры не 1075 ºС, а 1025 ºС.

В процессе исследований высокотемпературной пластичности стали Э90ХАФ установлено, что критерий пластичности корковой зоны непрерывнолитых заготовок увеличивается при повышении температуры от 900 до 950 °С, после чего до температуры 1050 °С пластичность практически не изменяется. Максимальные значения критерия пластичности зафиксированы при температуре 1100 °С, после чего пластичность вначале несколько снижается до температуры 1150 ºС и затем остается практически на одном уровне (рисунок 3).

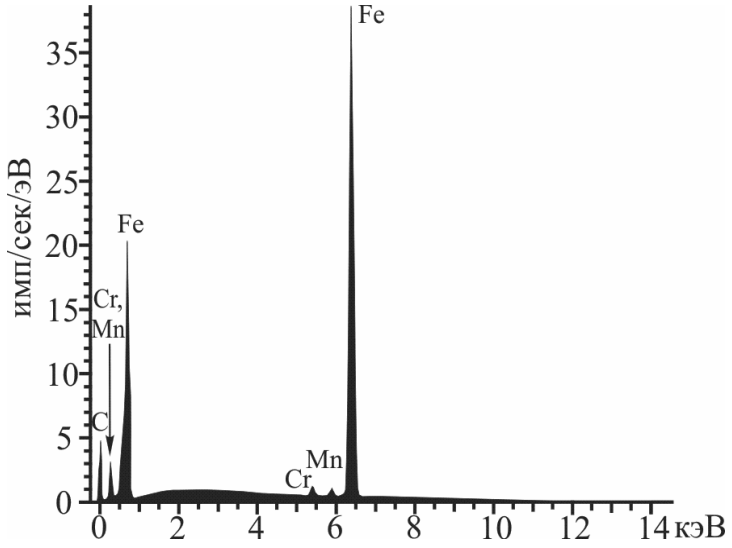


Рисунок 2 – Распределение элементов в карбидной фазе стали марки Э76ХФ

Пластичность зоны стали Э90ХАФ в зоне столбчатых кристаллов изменяется следующим образом. Вначале происходит плавное увеличение критерия пластичности до температуры 950 °С, затем пластичность практически не изменяются до температуры 1050 ° и, начиная с данной температуры, вновь возрастает достигая максимального значения при 1100°С. Дальнейшее увеличение температуры снижает пластичность вплоть до температуры 1200 °С (рисунок 3).

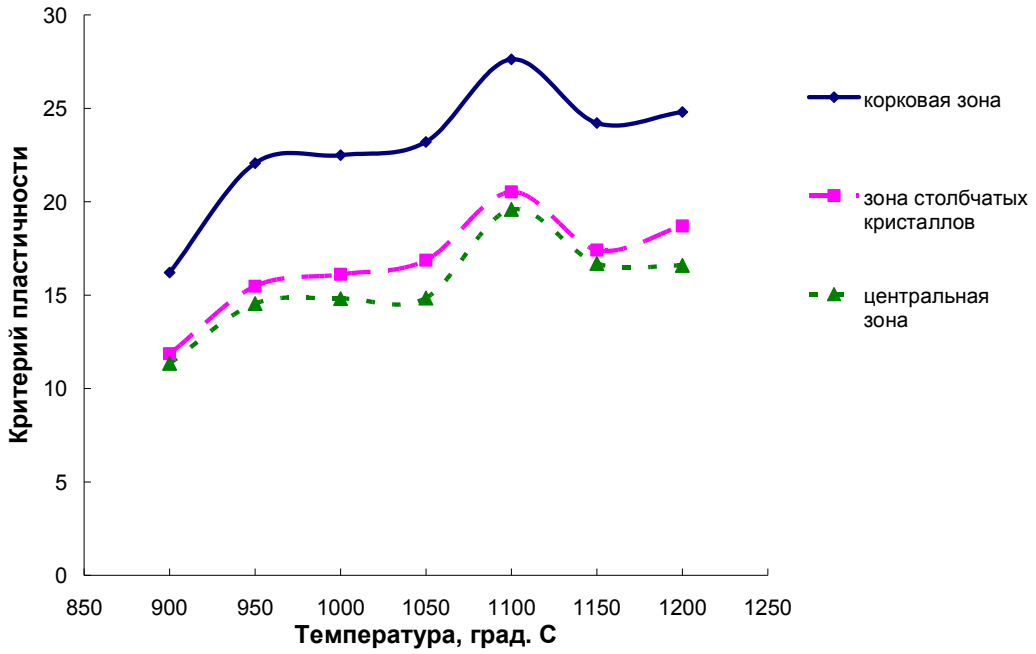


Рисунок 3 – Зависимость пластичности непрерывнолитых заготовок стали Э90ХАФ от температуры деформации

Характер зависимости критерия пластичности стали Э90ХАФ в центральной зоне непрерывнолитых заготовок, в целом, аналогичен зависимости для зоны столбчатых кристаллов. Отличительной особенностью являются только несколько более низкие абсолютные значения критерия пластичности (рисунок 3).

Обобщая полученные данные можно отметить, что наибольшая пластичность для обеих рассмотренных рельсовых марок стали имеет место при температуре 1100 °С в корковой зоне непрерывнолитых заготовок. При этом у стали марки Э90ХАФ абсолютные значения критерия пластичности ниже, что связано с ее химическим составом.

Математическая обработка полученных экспериментальных зависимостей позволила получить уравнения регрессии, характеризующие количественную взаимосвязь между температурой деформации и критерием пластичности.

Для стали марки Э76ХФ за исключением участка, соответствующего температуре деформации $1025^0 C < t < 1075^0 C$, характер зависимости применительно к корковой зоне непрерывнолитых заготовок достаточно точно описывается уравнением:

$$\Lambda_P = -0{,}0004 \cdot t^2 + 0{,}9987 \cdot t - 535{,}04, \quad R^2 = 0{,}865 \qquad (1)$$

На участке, соответствующем температуре деформации в интервале $1025^0 C < t < 1075^0 C$, зависимость имеет вид:

$$\Lambda_P = 0{,}0094 \cdot t^2 - 19{,}866 \cdot t + 10485, \quad R^2 = 1{,}0 \qquad (2)$$

Для зоны столбчатых кристаллов непрерывнолитых заготовок стали марки Э76ХФ зависимость имеет вид:

$$\Lambda_P = -0{,}0003 \cdot t^2 + 0{,}6343 \cdot t - 314{,}84, \quad R^2 = 0{,}832 \qquad (3)$$

Зависимость для центральной зоны непрерывнолитых заготовок стали Э76ХФ:

$$\Lambda_P = -0{,}0001 \cdot t^2 + 0{,}2625 \cdot t - 129{,}76, \quad R^2 = 0{,}813 \qquad (4)$$

Для стали марки Э90ХАФ зависимости применительно к корковой зоне, зоне столбчатых кристаллов и центральной зоне непрерывнолитых заготовок имеют следующий вид:

$$\Lambda_P = -0{,}0002 \cdot t^2 + 0{,}4059 \cdot t - 201{,}57, \quad R^2 = 0{,}839 \qquad (5)$$

$$\Lambda_P = -0{,}0001 \cdot t^2 + 0{,}2666 \cdot t - 132{,}89, \quad R^2 = 0{,}829 \qquad (6)$$

$$\Lambda_P = -0{,}0001 \cdot t^2 + 0{,}2463 \cdot t - 122{,}04, \quad R^2 = 0{,}734 \qquad (7)$$

Указанные уравнения являются теоретической базой для оптимизации режимов прокатки рельсов, что подтверждено практическими результатами опытно-промышленного опробования и внедрения нового ресурсосберегающего температурного режима нагрева и прокатки рельсов на непрерывном универсальном рельсобалочном стане АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Отличительной особенностью указанного режима прокатки рельсов является то, что прокатка в калибре с максимально неравномерной деформацией реализуется при температуре 1100 ± 10 °С, то есть температуре наибольшей пластичности. Фактически полученный экономический эффект от внедрения нового режима прокатки рельсов, полученный за счет снижения брака и уменьшения расхода природного газа на нагрев заготовок составляет 6,3 млн. руб. в год.

Исследования неоднородности горячей пластической деформации стали марки 08Х21Н5Т при температурах 700-1000 °С проводили методом растяжения с использованием испытательной машины ИМАШ-20-75 «Ала-Тоо» [10, 11]. В результате установлено, что механизм горячей деформации двухфазной стали характеризуется постоянством очагов пониженной и повышенной деформации. При этом деформация отдельных участков, лежащих либо в δ-феррите, либо на межфазной границе, значительно превышает обычную деформацию.

Установлено (рисунок 4), что при увеличении температуры в рассматриваемом интервале относительная деформация аустенита уменьшается в 1,42 раза, а относительная деформация феррита возрастает в 1,10 раза. При этом аустенит деформирован менее значительно, чем феррит и эта разница возрастает с повышением температуры.

Аналогичные результаты получены и для аустенитной стали марки 08Х18Н10Т с содержанием δ-феррита 28 % [12]. Установлено, что средняя величина деформации феррита больше, чем аустенита и эта разность увеличивается с ростом температуры. Отношение горячей микротвердости δ-феррита к микротвердости аустенита уменьшается с повышением температуры.

Исследования влияния температурно-скоростных условий деформации и химического состава рельсовой стали марки Э78ХСФ на сопротивление

пластической деформации [13-15] проводились методом горячего сжатия на установке «Gleeble System 3800».

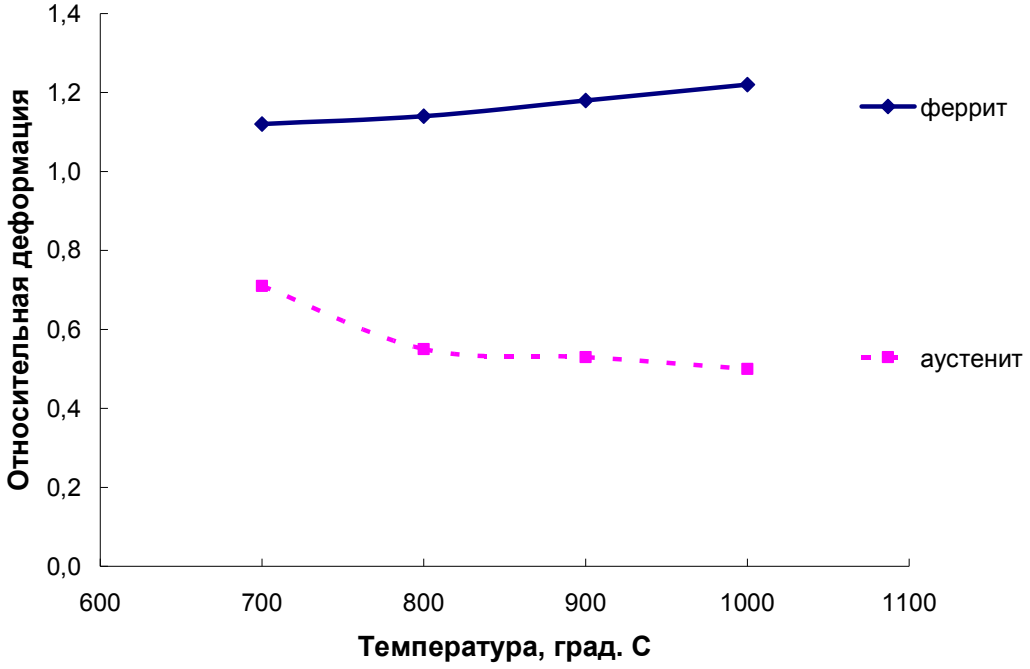


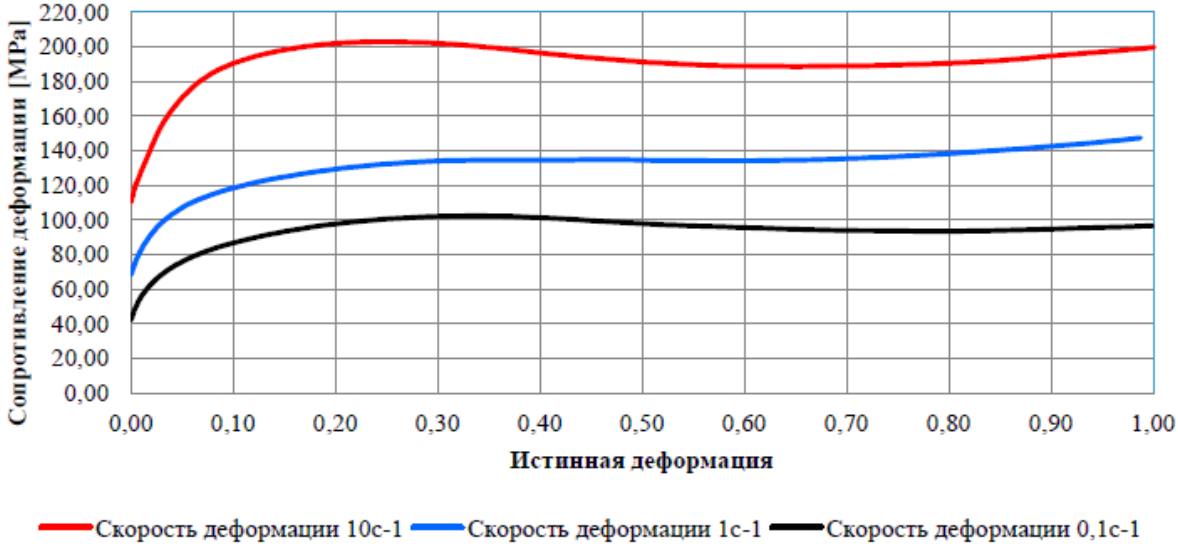
Рисунок 4 – Зависимость относительной деформации зерен аустенита и феррита в стали 08Х21Н5Т от температуры деформации

Анализ характера полученных зависимостей (рисунок 5) показал, что на участках, где относительная степень деформации не превышает 0,7 кривые имеют выраженный максимум. То есть при достижении определенной степени деформации в стали в дополнении к динамическому возврату и полигонизации протекает также и динамическая рекристаллизация. При этом указанный максимум смещается в сторону увеличения степени деформации при повышении температуры и смещается в обратном направлении при увеличении скорости деформации. Далее на участке, соответствующем степени деформации 0,7-1,0 на некоторых кривых имеет место повторное увеличение сопротивления деформации, что, очевидно, обусловлено погрешностью эксперимента.

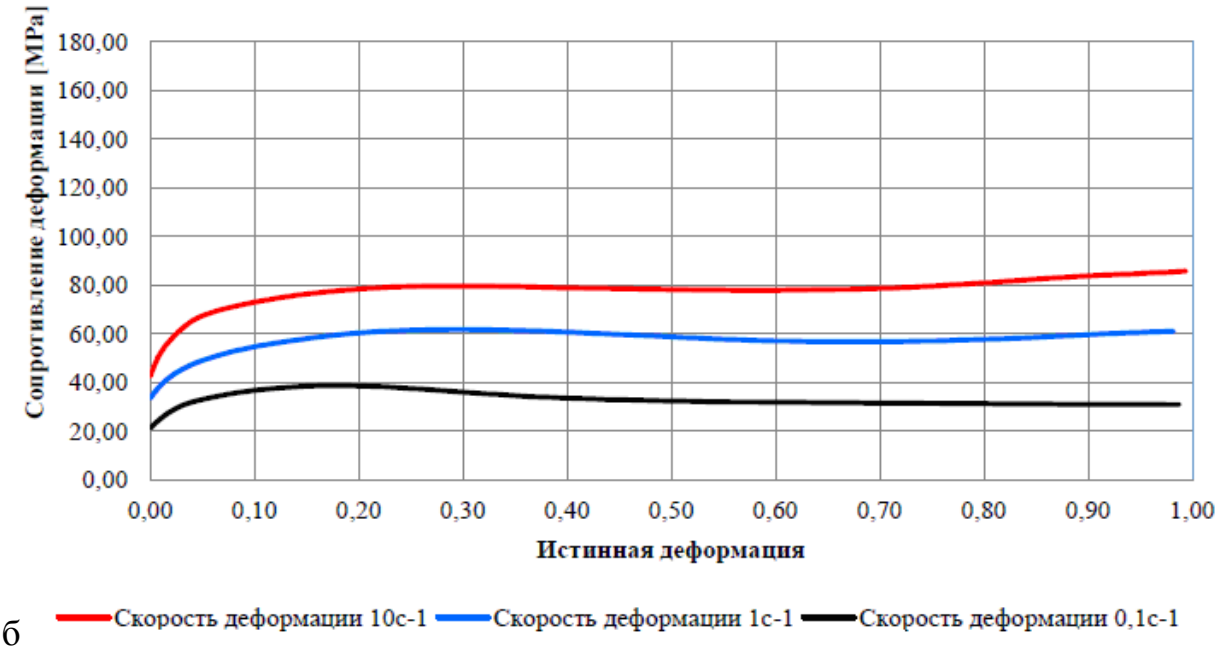
По полученным данным повышение температуры прокатки рельсовой стали Э78ХСФ стали в интервале 900-1150 °С приводит к снижению сопротивления деформации, что объясняется ослаблением материальных связей частиц и созданием благоприятных условий их взаимного смещения. Повышение скорости деформации в интервале 0,1-10 $с^{-1}$ наоборот увеличивает сопротивление деформации, так как в этом случае процессы упрочнения начинают преобладать над конкурирующими процессами разупрочнения стали.

По полученным данным повышение температуры прокатки рельсовой стали Э78ХСФ стали в интервале 900-1150 °С приводит к снижению сопротивления деформации, что объясняется ослаблением материальных связей частиц и созданием благоприятных условий их взаимного смещения. Повышение скорости деформации в интервале 0,1-10 $с^{-1}$ наоборот увеличивает со-

противление деформации, так как в этом случае процессы упрочнения начинают преобладать над конкурирующими процессами разупрочнения стали.



а



б

Рисунок 5 – Экспериментальные зависимости сопротивления деформации стали Э78ХСФ от скорости и степени деформации: а – температура деформации 900 °С; б – температура деформации 1150 °С

Математическая обработка полученных экспериментальных данных позволила разработать методику расчета сопротивления деформации рельсовой стали Э78ХСФ, представленную ниже в виде уравнений регрессии (8-15):

$$\sigma = A \cdot e^{m_1 \cdot t} \cdot \varepsilon^{m_2} \cdot e^{\frac{m_3}{\varepsilon}} \cdot (1+\varepsilon)^{m_4 \cdot t} \cdot e^{m_5 \cdot \varepsilon} \cdot u^{m_6 \cdot t}, \qquad (8)$$

где A, m_1-m_6 – коэффициенты уравнения, зависящие от химического состава стали; е – число Эйлера; t – температура прокатки, ^{0}С; ε – логарифмическая степень деформации; u – скорость деформации, с$^{-1}$.

$$A = 4365{,}4 + 69118 \cdot [S], \qquad (9)$$

$$m_1 = -0{,}0033 - 0{,}0043 \cdot [V], \quad (10)$$

$$m_2 = 0{,}2607 - 5{,}7663 \cdot [P], \quad (11)$$

$$m_3 = -0{,}0025 + 0{,}00308 \cdot [C] + 0{,}00025 \cdot [Mn], \quad (12)$$

$$m_4 = -0{,}0015 + 0{,}0475 \cdot [P], \quad (13)$$

$$m_5 = -0{,}407 + 0{,}655 \cdot [Mn], \quad (14)$$

$$m_6 = 0{,}0002 - 0{,}0012 \cdot [V], \quad (15)$$

где *[S], [V], [P], [C], [Mn]* – содержание в стали серы, ванадия, фосфора, углерода и марганца соответственно.

Адекватность предложенной методики подтверждена исследованиями энергосиловых параметров прокатки в условиях универсального рельсобалочного стана АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Разработанный с использованием вышеприведенной методики расчета сопротивления деформации интенсифицированный режим прокатки железнодорожных рельсов позволил получить экономический эффект в размере 98,6 млн. руб./год за счет снижения удельного расхода электроэнергии, уменьшение отбраковки рельсов по поверхностным дефектам, снижения удельного расхода прокатных валков и повышения производительности прокатного стана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование сопротивления деформации сталей 18ХМФБ и 18Х3МФБ при горячей деформации / А.В. Коновалов [и др.] // Металлург. – 2015. – № 11. – С. 110-112.

2. Dimatteo A. Effect of Temperature and Microstructure on Hot Ductility Properties of a Boron Steel / A. Dimatteo, G. Lovicu, M. DeSanctis, R. Valentini // Proceedings of Crack Paths. – 2012. – p. 131-138.

3. Дженсто С.Г. Влияние характеристик выплавки и разливки на горячую пластичность балочной, сортовой и слябовой заготовки из ниобийсодержащих сталей / С.Г. Дженсто // Известия вузов. Черная металлургия. – 2011. № 9. – С. 13-20.

4. Lopez-Chipres E. Hot ductility behavior of boron microalloyed steels / E. Lopez-Chipres, I. Mejıa, C. Maldonado, A. Bedolla-Jacuinde, J.M. Cabrera // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V. 460-461. P. 464–470.

5. Гладковский С.В. Исследование сопротивления деформации мартенситно-стареющей стали ЭП679 / С.В. Гладковский, А.И. Потапов, С.В. Лепихин // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Issue 4. – pp. 18-28.

6. Banks K.M. The influence of Ti on the hot ductility of Nb containing steels / K.M. Banks, A. Tuling, C. Klinkenberg, B. Mintz // Materials Science and technology. – 2011. – Vol. 89 – P. 537 545.

7. Симачев А.С. Исследование высокотемпературной пластичности различных зон кристаллизации рельсовой электростали марки Э90ХАФ / А.С.

Симачев, М.В. Темлянцев, Т.Н. Осколкова, Е.В. Полевой, А.В. Головатенко // Заготовительные производства в машиностроении. – 2016. – № 5. – С. 45 – 48.

8. Симачев А.С. Исследование высокотемпературной пластичности рельсовой стали марки Э76ХФ / А.С. Симачев, М.В. Темлянцев, К.В. Волков, Е.В. Полевой, А.В. Головатенко // Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. – Москва-Новокузнецк, 2014. – Вып. 33. – С. 78-82.

9. Симачев А.С. Высокотемпературная пластичность рельсовой стали / А.С. Симачев, Т.Н. Осколкова // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 4. – С. 149 – 150.

10. Темлянцев М.В. Горячая пластическая деформация стали 08Х21Н5Т / М.В. Темлянцев, М.В. Филиппова, В.Н. Перетятько / Известия вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – № 10. – С. 740-743.

11. Филиппова М.В. Межфазная деформация и микротвердость аустенитно-ферритой стали при высоких температурах / Филиппова М.В., Темлянцев М.В., Перетятько В.Н. // Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. – Москва-Новокузнецк, 2015. – Вып. 35. – С. 120-122.

12. Темлянцев М.В. Неоднородность горячей деформации аустенитной стали / М.В. Темлянцев, М.В. Филиппова, В.Н. Перетятько, С.В. Коновалов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 40-42.

13. Umansky A.A. Development of mathematical models and methods for calculation of rail steel deformation resistance of various chemical composition / A.A. Umansky, A.V. Golovatenko, V.N. Kadykov, L.V. Dumova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 150. 012029.

14. Уманский А.А. Разработка теоретических основ определения энергосиловых параметров прокатки при освоении новых марок рельсовых сталей / А.А. Уманский, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков // Известия вузов. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60. – № 10. – С. 804-810.

15. Головатенко А.В. Исследование сопротивления деформации рельсовой стали Э78ХСФ при различных условиях прокатки / А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков, А.А. Уманский // Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. – Москва-Новокузнецк, 2014. – Вып. 33. – С. 64-71.

16. Темлянцев М.В. Нагрев под прокатку непрерывно литых заготовок рельсовой электростали // М.В. Темлянцев, В.В. Гаврилов, Л.В. Корнева, А.Ю.Сюсюкин, Н.В. Темлянцев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 51-53.

УДК 621.77.014

М.А. Полякова, А.Е. Гулин

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ ПРИ АЛЬТЕРНАТИВНОМ ВОЛОЧЕНИИ

Рассмотрено влияние процесса альтернативного волочения на пластические и прочностные свойства стальной среднеуглеродистой проволоки. Проведено сравнение методов волочения путем конечно-элементного моделирования в программном комплексе Deform-3D. Показано, что альтернативное волочение приводит к увеличению пластичности среднеуглеродистой проволоки по сравнению с традиционным волочением.

The influence of the alternate drawing process on the plastic and strength properties of medium carbon steel wire was examined. A comparison of the drawing methods by finite element modeling in the Deform-3D software was performed. It is shown that alternate drawing leads to increasing the plasticity of medium carbon steel wire as compared with traditional drawing.

Введение. Наибольший объем в выпуске метизов занимает производство проволоки. Стальная проволока может быть использована и как конечный товарный продукт (например, струнная, игольная, полиграфическая и др.), и как исходный материал для производства сетки, электродов, канатов и др. Технологический процесс производства проволоки включает ряд традиционных операций: подготовка поверхности перед волочением, волочение на заданный размер, термическая обработка, окончательная обработка. Основными производственными направлениями развития производства проволоки являются увеличение мощности оборудования с максимальным использованием поточности процесса, снижение расходов основных и вспомогательных материалов, энергоресурсов, повышение прочностных и пластических свойств проволоки, а также расширение выпуска новых видов проволоки с повышенными потребительскими свойствами.

Основной операцией производства проволоки является волочение в монолитных волоках. Однако несмотря на очевидные преимущества метод волочения в монолитной волоке отличается достаточно жесткой схемой напряженно-деформированного состояния обрабатываемой проволоки, что приводит к потере ее пластичности, особенно при многократном волочении. Достаточно часто высокопрочная проволока бракуется именно из-за преждевре-

менной потери пластичности и расслоения. Одной из главных причин этому является высокий уровень остаточных напряжений в проволоке, образованных в процессе волочения. Особенно часто это проявляется при волочении катанки больших диаметров [1]. С этой точки зрения одним из направлений теоретических и практических исследований является поиск новых подходов к развитию способа волочения в монолитной волоке, позволяющих сохранить запас пластичности в обрабатываемой проволоке.

Сохранить запас пластичности обрабатываемой проволоки позволяют комбинированные и совмещенные процессы, в которых базовой операцией является волочение [2 - 4]. Преимущества таких технологий заключаются не столько в сокращении количества технологических операций, а, значит, и энерго- и материальных ресурсов, сколько в возможности получения продукции с новым комплексом свойств [5, 6]. Однако создание комбинированных и совмещенных методов в большинстве случаев требует разработки специального инструмента, предусмотрения специальных мер по согласованию скоростей обработки различных участков проволоки для обеспечения непрерывности процесса при использовании различных устройств, что в значительной степени ограничивает использование таких процессов в промышленных технологиях производства проволоки. С этой точки зрения поиск новых приемов традиционного волочения проволоки, которые позволяют сохранить запас пластичности в обрабатываемом полупродукте является актуальной задачей.

В работах [7 - 10] показано, что альтернативное волочение обеспечивает получение проволоки с высоким уровнем прочностных и пластических свойств. Сущность данного метода заключается в следующем. Проволока протягивается через коническую волоку, после чего меняется направление волочения (рисунок 1). Такой вид обработки обеспечивает уменьшение сдвиговых деформаций вблизи поверхности проволоки, в результате чего сохраняется ее высокая пластичность. Это подтверждено результатами экспериментов с использованием проволоки из сплавов на основе цветных металлов и высокоуглеродистой стали.

Методика проведения эксперимента. Целью настоящего исследования является апробация метода альтернативного волочения для проволоки из среднеуглеродистой стали 50 диаметром 4,0 мм, химический состав которой приведен в таблице 1.

В таблице 2 представлены экспериментальные технологические параметры деформационной обработки проволоки в ходе альтернативного волочения.

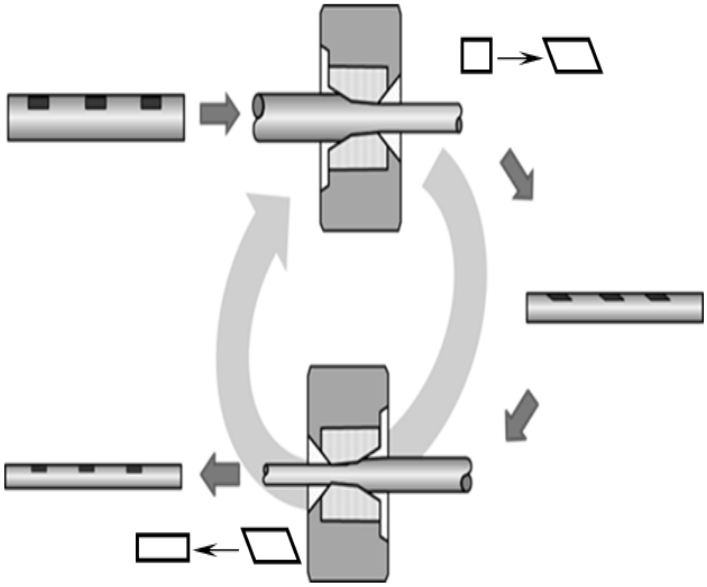


Рисунок 1 – Альтернативный процесс волочения проволоки [10]

Таблица 1 – Химический состав стали 50

Марка стали	Содержание элемента, %									
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As	Fe
Сталь 50	0,47 - 0,55	0,17 - 0,37	0,5 - 0,8	до 0,25	до 0,04	до 0,035	до 0,25	до 0,25	до 0,08	~97

Таблица 2 – Параметры альтернативного волочения проволоки из среднеуглеродистой стали 50

Диаметр волоки *D*, мм	3,71	3,37	3,05	2,82	2,59	2,3	2,00
Степень обжатия в волоке ε, %	13,97	17,48	18,08	14,51	15,64	21,14	19,56
Суммарная степень деформации, %	13,97	29,01	41,85	50,29	58,07	66,93	75

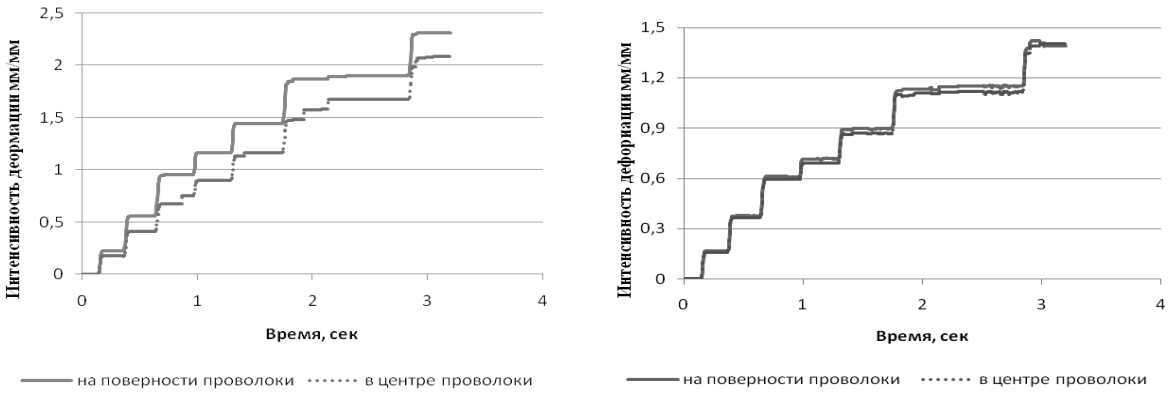
Альтернативное волочение осуществляли на однократном лабораторном стане, в качестве смазки использовали мыло на минеральной основе.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Для исследования закономерностей влияния процесса альтернативного волочения на течение металла было проведено конечно-элементное моделирование процесса в программном комплексе Deform-3D. На рисунке 2 представлено распределение интенсивности деформации при различных способах волочения среднеуглеродистой проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм.

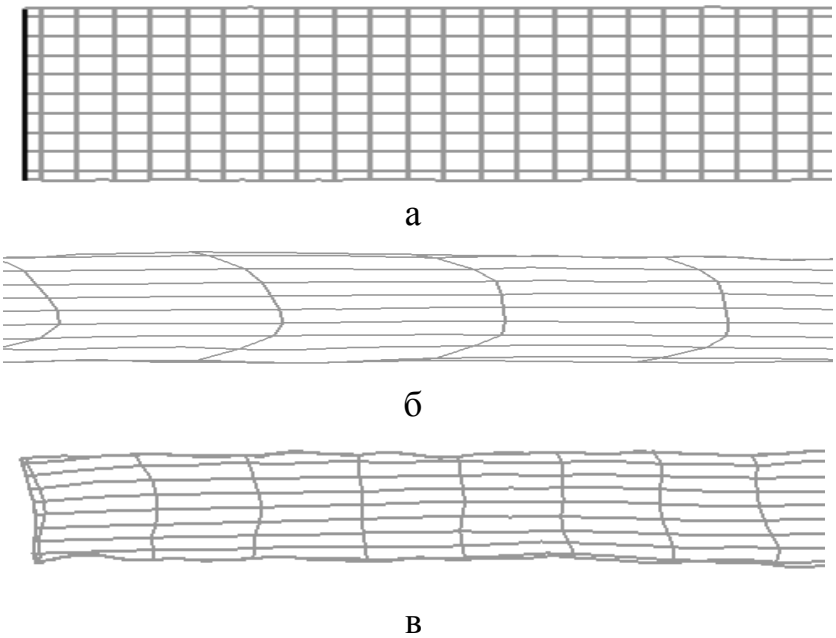
Результаты моделирования показывают, что при альтернативном волочении в результате изменении направления волочения интенсивность деформации распределяется равномерно по всему сечению проволоки. Это является одним из существенных факторов, обеспечивающих сохранение ее запаса пластичности.

С использованием метода координатной сетки получены данные, позволяющие судить о течении металла при традиционном и альтернативном волочении (рисунок 3).



а б

Рисунок 2 – Интенсивность деформации проволоки из стали марки 50 при различных способах волочения:
а – традиционное волочение; б - альтернативное волочение



а

б

в

Рисунок 3 – Изменение координатной сетки, нанесенной на продольное сечение проволоки: а – исходная сетка; б – линии сетки после традиционного волочения; в – линии сетки после альтернативного волочения

Из полученных данных видно, что при приложении к переднему концу проволоки тянущего усилия (усилия волочения) линии сетки при традиционном волочении вытягиваются в направлении волочения, что приводит к формированию характерной текстуры волочения, т.е. вытягиванию зерен вдоль оси волочения. В таблице 3 приведены геометрические характеристики параметров координатной сетки при моделировании течения металла при различных способах волочении проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм.

Таблица 3 – Изменение геометрических параметров координатной сетки при моделировании течения металла при традиционном и альтернативном волочении проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм

Диаметр проволоки, мм		4,0	3,71	3,37	3,05	2,82	2,59	2,3	2,0
Длина ячейки L, мм	традиционное волочение	0,18	0,18	0,3	0,77	0,81	1,16	1,5	1,92
	альтернативное волочение	0,18	0,18	0,36	0,63	0,35	0,45	0,38	0,20
Угол искажения вертикальной линии координатной сетки α, град.	традиционное волочение	0	3,54	6,8	8,5	13,5	19,94	33,6	39,9
	альтернативное волочение	0	6,91	7,11	7,84	5,88	5,30	4,15	2,60

В результате испытания на растяжение проволоки из среднеуглеродистой стали марки 50 после различных способов волочения было установлено, что после альтернативного волочения проволока обладает высокой пластичностью при одинаковом уровне предела прочности на растяжение (рисунок 4).

В таблице 4 приведены результаты механических испытаний проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм после различных способов волочения.

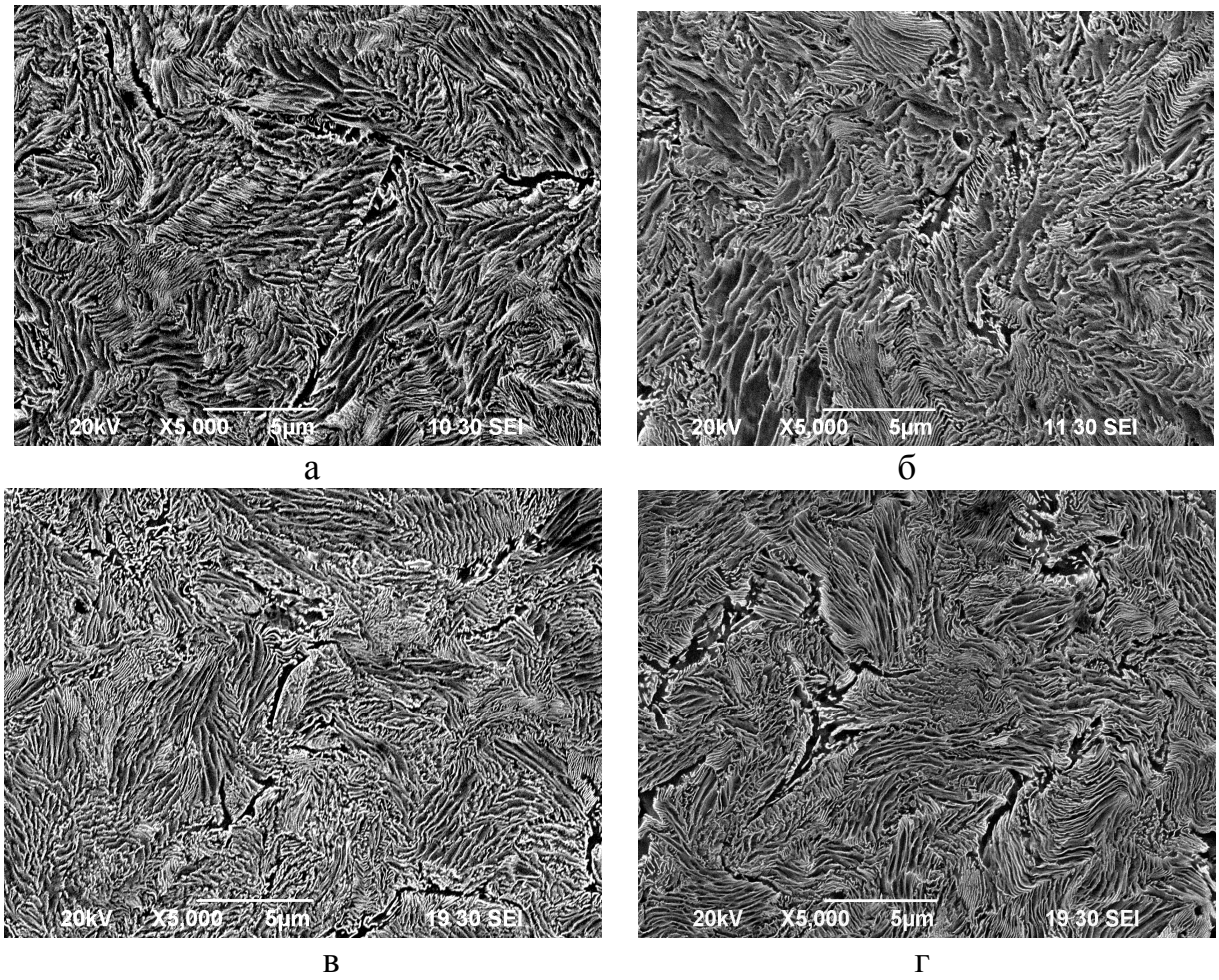
Результаты механических испытаний проволоки из среднеуглеродистой стали марки 50 диаметром 4,0 мм показали преимущества альтернативного волочения: наблюдается увеличение условного предела текучести на 9,3 %; увеличение относительного удлинения на 12,4 %; увеличение относительного сужения на 10,9 %. Однако значительных изменений микроструктуры проволоки после традиционного и альтернативного волочения не наблюдается (рисунок 5).

Рисунок 4 – Диаграмма растяжения образцов, полученных обработкой проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм традиционным и альтернативным волочением

Таблица 4 – Механические свойства проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм при испытании на растяжение

Метод деформационной обработки	Временное сопротивление разрыву σ_B, МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Относительное удлинение после разрыва δ, %	Относительное сужение после разрыва Ψ, %
Альтернативное волочение	1660	1259	1,77	54,87
Традиционное волочение	1677	1142	1,55	48,86

Вывод. Для сохранения запаса пластичности проволоки при волочении целесообразно применять приемы, позволяющие снижать неравномерность деформации, одним из которых является альтернативное волочение. Поочередное изменение направления волочения проволоки позволяет в значительной степени снизить неравномерность распределения деформаций и напряжений, что позволяет судить о перспективности применения данного приема для проволоки больших диаметров. На примере проволоки з среднеуглеродистой стали марки 50 диаметром 4,0 мм показано, что альтернативное волочение позволяет повысить пластичность при сохранении прочности по сравнению с традиционным процессом волочения.



а б

в г

Рисунок 5 – Микроструктура проволоки из стали марки 50 диаметром 4,0 мм после традиционного (а, б) и альтернативного (в, г) волочения: поверхность (а, в), центр (б, г)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белалов, Х. Н. Стальная проволока: монография / Х.Н. Белалов, А.А. Клековкин, Н.А. Клековкина, Г.С. Гун, А.Г. Корчунов, М.А. Полякова. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2011. – 689 с.

2. Сидельников, С. Б. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов / С.Б. Сидельников, Н.Н. Довженко, Н.Н. Загиров. – М: МАКС Пресс, 2005. – 344 с.

3. Харитонов, В. А. Повышение эффективности волочения на основе применения совмещеннокомбинированных процессов / В.А. Харитонов, Д.Э. Галлямов // Черная металлургия. - 2016. - № 8 (1400). - С. 71-77.

4. Харитонов, В. А. Сравнительный анализ эффективности совмещенных способов обработки металлов давлением при производстве проволоки / В.А. Харитонов, И.В. Таранин // Сталь. - 2015. - № 1. - С. 61-64.

5. Корчунов, А.Г. Принципы проектирования непрерывного способа получения стальной проволоки с ультрамелкозернистой структурой / А.Г.

Корчунов, М.В. Чукин, М.А. Полякова, Д.Г. Емалеева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2011. - № 1. - С. 43 – 46.

6. Чукин, М. В. Особенности влияния комбинирования различных видов пластической деформации на измельчение микроструктуры и механические свойства углеродистой проволоки / М.В. Чукин, М.А. Полякова, А.Е. Гулин. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. - Том. 59. - № 8. - С. 552-557.

7. V. Stefanov Hristov, K. Yoshida. Benefits of using diamond dies for cold alternate drawing of magnesium alloys. // Key Engineering Materials. – 2016. - Vol. 716. – Pp. 13 – 21.

8. K. Yoshida. Cold drawing of magnesium alloy wire and fabrication of microscrews // Steel Grips 2 Suppl. Metal Forming. – 2004. – Pp. 199-201.

9. K. Yoshida, K. Doi. Improvement of ductility of aluminum drawn wire by alternate drawing. // – Interwire. - 2013, 2014. - Pp. 77-79.

10. H. Nagashima, K. Yoshida. Ductility improvement of high carbon steel wire by alternate wire drawing // Key Engineering Materials. – 2016. - Vol. 716. – Pp. 22-31.

УДК 66.041.51

Н.В. Щукина, Н.А. Черемискина, Н.Б. Лошкарев, В.В. Лавров

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

УЛУЧШЕНИЕ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ КОЛЬЦЕВОЙ ПЕЧИ ОАО «ЧТПЗ»

В статье рассмотрены конструкция и тепловая работа кольцевой печи для нагрева трубных заготовок перед прокаткой. Показан тепловой баланс кольцевой нагревательной печи. Предложены мероприятия по реконструкции печи с целью снижения расхода топлива и повышения производительности: замена существующей футеровки на волокнистую, применение регенеративных горелок, использование не водоохлаждаемых перегородок.

The article describes the design and thermal performance of circular furnace for heating tubular blanks before rolling. Shows the thermal balance of the annular heating furnace. The activities proposed for the reconstruction of furnace to reduce fuel consumption and improve performance: replacement of existing lining of fibrous, the use of regenerative burners, the use of non water-cooled walls.

Кольцевые печи применяют, как правило, для нагрева заготовок при прокатке труб, колёс и бандажей железнодорожного подвижного состава, для термической обработки металлических изделий, а также для нагрева заготовок из цветных металлов перед прокаткой и высадкой. Цель нагрева – получение структуры, обеспечивающей заданные физические и рабочие свойства, или придания этим материалам пластичности, необходимой для последующей механической обработки.

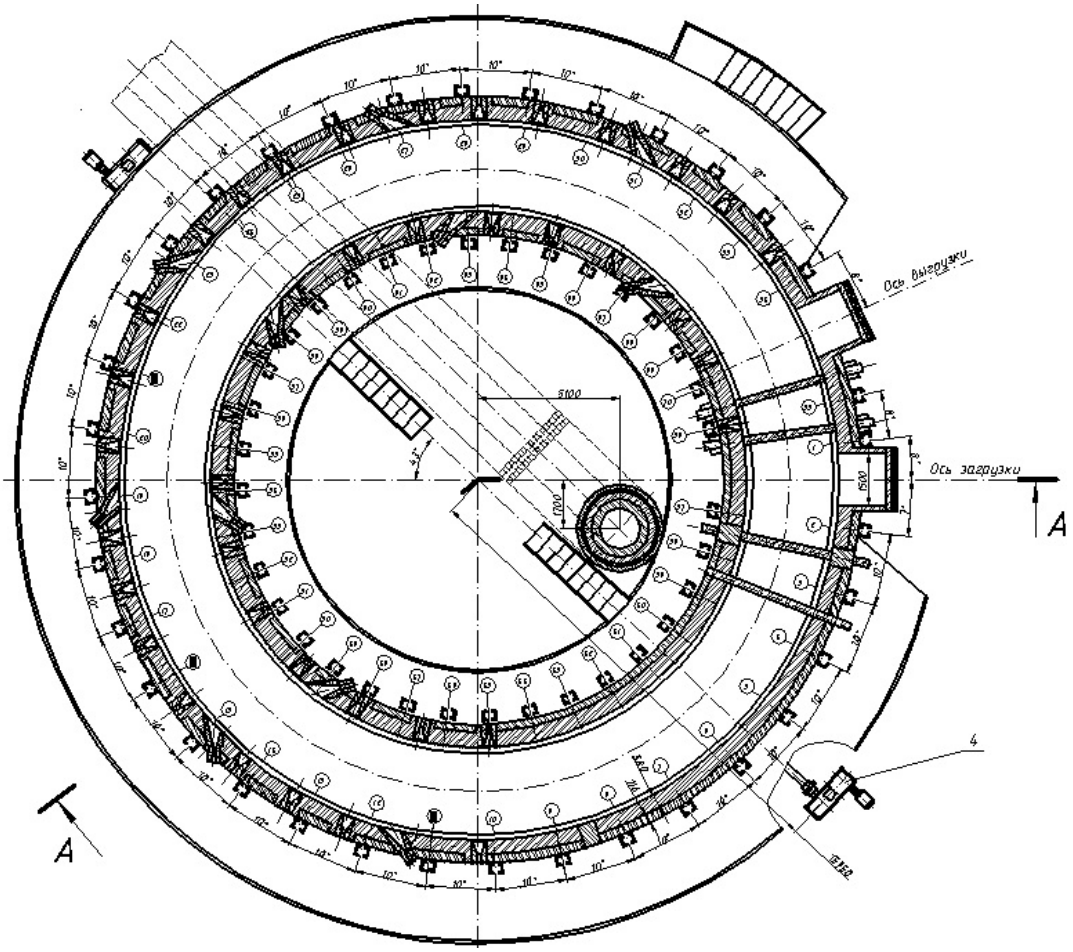


Рисунок 1 – Кольцевая печь для нагрева заготовки перед раскроем ТПЦ-2 ОАО «ЧТПЗ»

В трубопрокатном цехе № 2 ОАО «ЧТПЗ» работает печь ТПЦ-2 с кольцевым подом для нагрева перед раскроем трубной заготовки из углеродистых и низколегированных марок сталей при температурах до 1265 °С. Заготовки, лежащие неподвижно на вращающемся поду, вместе с подом проходят все необходимые зоны нагрева и выдаются через окно выдачи, расположенное рядом с окном загрузки (рис. 1). Кольцевая печь представляет собой металлический сварной каркас, диаметром 18 м, шириной вращающегося пода – 4,05 м. Заготовки, подлежащие нагреву, через окно загрузки в наружной стене печи укладываются загрузочной машиной на подину печи. За счет вращения подины заготовка транспортируется к окну выгрузки. Окна загрузки и выгрузки отделены от печи перегородками с двух сторон. Кольцевая нагревательная печь ТПЦ-2 имеет комбинированный свод из сводовых плит и подвесного огнеупорного кирпича (пе-

репад высот) [1, 2]. Печь непрерывного действия с противоточным движением нагреваемых заготовок и продуктов сгорания в рабочем пространстве имеет три отапливаемые зоны:

– первая зона – методическая 1200–1340 °С;

– вторая зона – сварочная: 1200–1340 °С;

– третья зона – томильная: 1250–1400 °С.

Печь отапливается природным газом. Загрузка заготовок в рабочее пространство печи осуществляется через окно, закрытое футерованной заслонкой.

Краткая характеристика печи представлена в таблице 1.

В настоящее время при эксплуатации данной печи выявлены следующие проблемы: высокий удельный расход топлива на нагрев заготовок, высокие температуры наружных поверхностей стен и свода, низкая скорость нагрева заготовки, большой объем подсосов воздуха в рабочее пространство печи. Кроме того, конструкция газогорелочных устройств не предусматривает возможности регулирования в большом диапазоне нагрузок, вплоть до периодического полного отключения, а тепловая энергия отходящих газов практически не используется.

Для существующей конструкции кольцевой нагревательной печи сотрудниками ОАО «Уралэнергочермет» были проведены балансовые испытания, на основе которых был составлен тепловой баланс, представленный в таблице 2.

Анализ представленных в табл. 2 статей теплового баланса позволяет сделать следующие выводы:

1. Система отопления печи в существующем состоянии не может эффективно функционировать, поэтому необходима ее реконструкция.

2. Существующие на печи заслонки (на загрузке, выдаче) не обеспечивают требуемой герметичности рабочего пространства, что приводит к повышенному подсосу воздуха в рабочее пространство, и, как следствие, к увеличению угара металла. Кроме того, подсосы окружающего воздуха вынуждают держать в рабочем пространстве неоправданно высокие температуры, что также повышает угар металла.

3. Исследования нагрева металла, проведенные сотрудниками ОАО «Уралэнергочермета», показали, что металл в конце сварочной зоны уже готов к выдаче, а значит в томильной зоне практически не получает тепла, а только дополнительно окисляется.

4. Наружные поверхности стен печи имеют очень высокие температуры, доходящие до 600 °С (данные ОАО «Уралэнергочермет»).

5. Заготовки по ширине печи греются неравномерно.

6. Во время вынужденных простоев не удается снизить окалинообразование с помощью изменения температурного режима.

Отмеченные выше недостатки в работе печи дают основание провести реконструкции ее систем и узлов с целью:

1. Улучшить качество нагрева заготовки: обеспечить перепад температур по поверхности заготовки не более 5°С, по сечению не более – 10°С и снизить процент брака, связанного с недогревом заготовки.

2. Уменьшить потери металла, связанные с повышенным окалинообразованием, снизив угар металла (на всем сортаменте заготовок).

Таблица 1 – Краткая характеристика нагревательной печи

№ п.п.	Наименование	Единица измерения	Величина
1	Тип		Методическая
2	Режим работы		Непрерывный
3	Габаритные размеры: -длина -ширина	 мм мм	 34300 4800
4	Длина рабочего пространства по зонам: -методическая зона -сварочная зона -томильная зона	 мм мм мм	 16465 9600 8235
5	Площадь пода печи: -рабочая		 91,5
6	Производительность печи максимальная	т/ч	36,0
7	Тепловая мощность (номинальная)	$\times 10^6$ ккал/ч	2500*8150= 20,375
8	Топливо		Природный газ
9	Максимальный расход природного газа на печь		3100
10	Материал заготовок		Трубная заготовка из сталей: углеродистых марок; низкоуглеродистых; нержавеющих и др. стали: 09Г2С
11	Размер заготовок -диаметр -длина	 мм мм	 420-650 1100-4100
11	Количество тепловых зон	шт.	3
12	Температура по зонам печи (max) Первая – выдержки-томильная Вторая-сварочная зона	 °С °С	 1400 1340
13	Температура нагреваемого металла -при посадке -при выдаче	 °С °С	 20 1150-1300
14	Тип отопительных устройств (по зонам): Первая зона Вторая и третья зоны		Двухпроводные горелки типа: Турбулентные вихревые горелки (конструкции «Укргипромез») Горелки типа «труба в трубе»

Таблица 2 – Тепловой баланс существующей конструкции печи ТПЦ-2 ОАО «ЧТПЗ»

Приход			Расход		
Статья прихода	кВт	%	Статья расхода	кВт	%
Химическая теплота топлива	17 513,6	95,58	Полезно затраченная теплота	4 679,9	25,54
Физическая теплота подогретого воздуха	287, 18	1,56	Потеря теплоты с уходящими газами	9 218,8	50,31
Тепло окисления металла	523,9	2,86	Теплопроводностью через под, свод, стенки печи	2 867,7	15,65
∑	18 324	100	Излучением через окна загрузки и выдачи	1 028,1	5,60
			Потери тепла с окалиной	163	0,89
			Неучтенные потери	386,5	2,01
			∑	18324	100

3. Снизить температуры наружных поверхностей стен не более 60°С, а своде – не более 100°С.

4. Выполнить механизацию процесса удаления окалины для ее максимального удаления из печи.

5. Снизить удельные расходы топлива на нагрев заготовок.

6. При наличии технической возможности отказаться от водоохлаждаемых элементов в печи.

7. Предусмотреть систему позиционирования подины печи, для отслеживания изменения сортамента, находящегося в печи.

8. Выполнить модернизацию привода вращения подины и гидрозатвора.

9. Предусмотреть ограничители, препятствующие разрушению футеровки стен при перекосе заготовки.

10. Предусмотреть возможности регулирования газогорелочных устройств в большом диапазоне нагрузок, вплоть до периодического полного отключения.

11. Снизить объем подсосов окружающего воздуха в рабочий объем печи.

Проект реконструкции должен предусматривать модернизацию всей печи, с применением современных жаропрочных материалов, несущих металлических конструкций и элементов с длительным сроком службы, а также применение современных контрольно-измерительных приборов, системы ре-

гулирования и поддержания температуры, расхода газа и воздуха, переоборудование системы отопления (в том числе замена существующих горелок на регенеративные, а также системы автоматики).

При эксплуатации печи основной и самой важной проблемой является потеря тепловой энергии. Поэтому потенциал энергосбережения в данном случае может быть очень велик, а использование этого потенциала сократит издержки предприятия. Для повышения тепловых показателей работы печи предложено использовать регенеративные горелочные устройства. Схема работы регенеративной горелки представлена на рисунке 2.

Особенностью регенеративной горелки является очень высокий подогрев воздуха на горение, благодаря чему достигается высокий КИТ – до 90 %. Кроме того, дополнительный подогрев воздуха для горения обеспечит снижение уровня NOx в отходящих газах. При температуре отходящих из печи газов около 1000°С величина NOx составит порядка 25 ppm, т.е. лишь десятую часть законодательно допустимого значения.

Для оценки энергоэффективности предложенных мероприятий был составлен тепловой баланс печи после реконструкции [3, 4], который представлен в таблице 3.

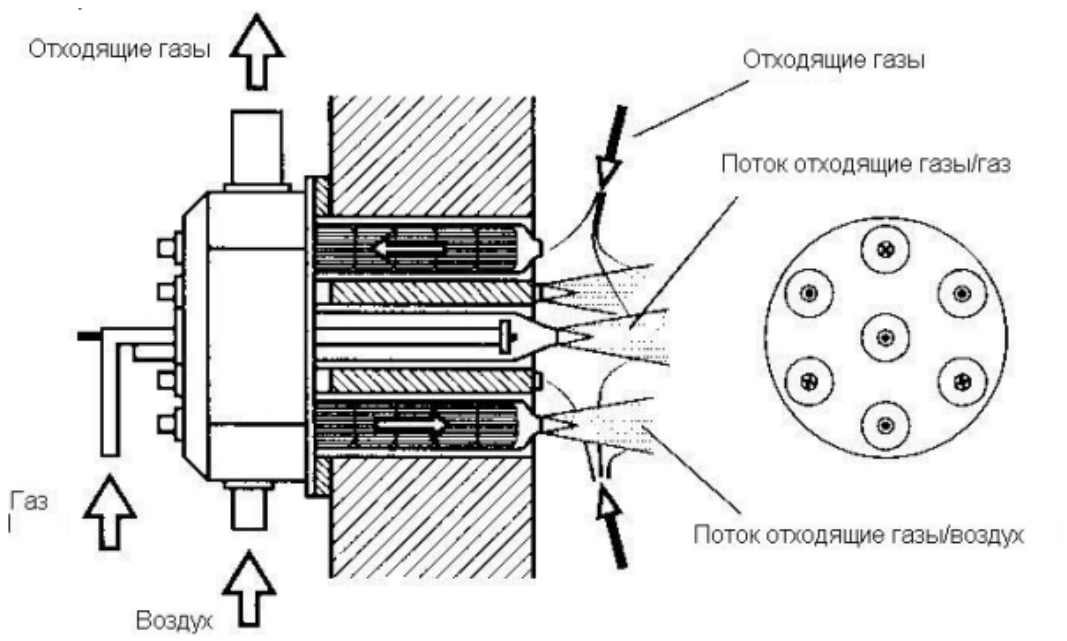


Рисунок 2 – Схема регенеративной горелки

Таким образом, при осуществлении мер по техническому перевооружению можно получить следующие положительные результаты:

1. При увеличении температуры подогрева воздуха за счет использования регенеративных горелок возрастает вторая статья теплового баланса – физическая теплота подогретого воздуха, что повлияло на уменьшение расхода топлива.

Таблица 3 – Тепловой баланс после реконструкции печи ТПЦ-2 ОАО «ЧТПЗ»

Приход			Расход		
Статья прихода	кВт	%	Статья расхода	кВт	%
Химическая теплота топлива	7558	75,4	Полезно затраченная теплота	4373,2	43,6
Физическая теплота подогретого воздуха	2469,1	24,6	Потеря теплоты с уходящими газами	4586	45,7
∑	10027,1	100	Потери в окружающую среду, в том числе:	1068	10,7
			• Теплопроводностью через под, свод, стенки печи	647,8	6,5
			• Излучением через окна загрузки и выдачи	420,2	4,2
			∑	10027,1	100

2. При замене кирпичной футеровки на волокнистую в значительно снижаются потери теплопроводностью через под, свод и стенки.

3. При использовании не водоохлаждаемых перегородок потерь с охлаждающей водой не будет, что дает положительный эффект в тепловой работе.

4. После проведения реконструкции печи повышается суммарный (на 18,1 %) и тепловой (на 31 %) КПД печи, а также снижается удельный расход топлива (на 62,3 кг усл. т/т).

Таким образом, предложенные мероприятия по реконструкции печи ТПЦ-2 ОАО «ЧТПЗ» позволят повысить технико-экономические показатели ее работы, в частности сократить расхода топлива и увеличить тепловой КПД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Б.И. Китаев, Б.Ф. Зобнин, В.Ф. Ратников [и др.]; под общей ред. А.С. Телегина. – М: Металлургия, 1970. – 528 с.

2. Технический отчет по работе «Проведение балансовых испытаний методической печи ТПЦ № 1 для нагрева заготовок из стали 09Г2С. ОАО «Уралэнергочермет». 2014. – 42 с.

3. Теплотехнические расчеты металлургических печей. Учебник для студентов вузов / Я.М. Гордон, Б.Ф. Зобнин, М.Д. Казяев, Б.И. Китаев [и др.]. Изд. 3-е. – М.: Металлургия, 1993. – 368 с.

4. Топливо и расчеты его горения учебное пособие / С.Н. Гущин, Л.А. Зайнуллин, М.Д. Казяев, Б.П. Юрьев, Ю.Г. Ярошенко; под ред. Ю.Г. Ярошенко. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 105 с.

УДК 669.713.7

В.Г. Григорьев, С.В. Тепикин, А.А. Кузаков, А.П. Пьянкин,
Е.В. Тимкина, А.А. Пинаев

АО «СибВАМИ», г. Иркутск

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ПОДАЧА СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

Материально-техническое обеспечение сырьем представляет собой важную часть производства алюминия, включая внутризаводской транспорт, хранение, подачу сырья в ванны. Как правило, электролизёры повышенной мощностью с обожжёнными анодами оборудованы системами автоматического питания точечного типа, чтобы сырье поступало в ванны в необходимом количестве и в нужных точках равномерно на всю площадь шахты. Для обеспечения подачи сырья в электролизёры была разработана и внедрена система автоматизированного питания сырьем электролизеров (АПС).

Specialists from AO SibVAMI and OOO RUSAL ETC developed technical and design solutions for gas treatment units to remove exhaust gases from pre-baked pots. The gas treatment technology is based on dry absorption by alumina of fluorine compounds in pot gases that are sent for treatment. The environmental and economic effects of the solutions are reduction of consumption of fluorine salts, reduction of air emissions and waste generation, reduction of payments for placement of waste in waste reservoirs.

Введение

Известно, что для получения 1 тонн алюминия необходимо подать в электролизёр около двух тонн глинозёма. Отсюда ясна актуальность разработки и совершенствования системы автоматизированного питания сырьём (далее АПС) электролизёров, использование которой даёт значительные преимущества по сравнению с традиционной загрузкой глинозёма непосредственно в расходные бункера, установленные на электролизёре, а именно: сокращает трудозатраты; высвобождает обрабатывающую технику, в частности, многооперационные краны; сокращает потери глинозёма; стабилизирует процесс электролиза.

АПС включает в себя автоматизированную централизованную раздачу глинозёма (далее ЦРГ) - доставка глинозёма до ванны и автоматизированную подачу глинозёма непосредственно в шахту (в расплав) электролизёра.

Данная система является энергоэффективной и экологически чистой системой транспорта сырья, предназначенная для обеспечения электролизно-

го производства глинозёмом и фтористыми солями, которые используется в качестве сырья для получения алюминия.

Созданная отечественная технология подачи сырья, не уступает зарубежным аналогам. Разработанная система автоматизированного питания сырьём электролизёров защищена патентами (1-5).

Системы АПС внедрены на Иркутском, Братском, Волгоградском, Саяногорском и Новокузнецком алюминиевых заводах.

В настоящий момент построенные транспортные аэрожёлоба системы централизованной раздачи глинозёма можно выложить в длину на 12 километров, а так же проектируется и строится порядка 18 километров трасс для транспорта глинозёма с помощью ЦРГ.

Основные технические решения по системе

Система автоматической подачи сырья (АПС) от силосов запаса до электролизёров состоит из:

– системы централизованной раздачи глинозёма (ЦРГ),

– системы автоматической подачи глинозёма (АПГ),

– системы автоматической подачи фтористых солей (АПФ),

Для обеспечения возможности доставки фторированного глинозёма до всех групп электролизёров предусматривается реализация следующих мероприятий (см. рисунок 1):

– строительство новых силосов с узлами загрузки их автоцистерной;

– замена существующих узлов разгрузки силосов в машины напольные рельсовые (МНР) на узлы разгрузки фторированного/чистого глинозёма в систему ЦРГ;

– оснащение корпусов электролиза системой централизованной раздачи глинозёма (ЦРГ);

– оснащение электролизёров корпусов электролиза системой АПГ и АПФ;

– замена существующих узлов разгрузки силосов в МНР на узлы разгрузки силосов в машины раздачи глинозёма (МРГ);

– модернизация узла загрузки автоцементовозов типа «Бецема» из силоса;

– оснащение существующих силосов узлами загрузки автоцистернами;

– оснащение объектов нового строительства и реконструкции общеинженерным обеспечением.

Система ЦРГ состоит из следующих основных элементов:

– секции питающие;

– переход;

– секции магистральные;

– секции раздающие;

– ловушка;

– блок фильтров;

– система воздухообеспечения;

– электрооборудование;

– АСУТП ЦРГ.

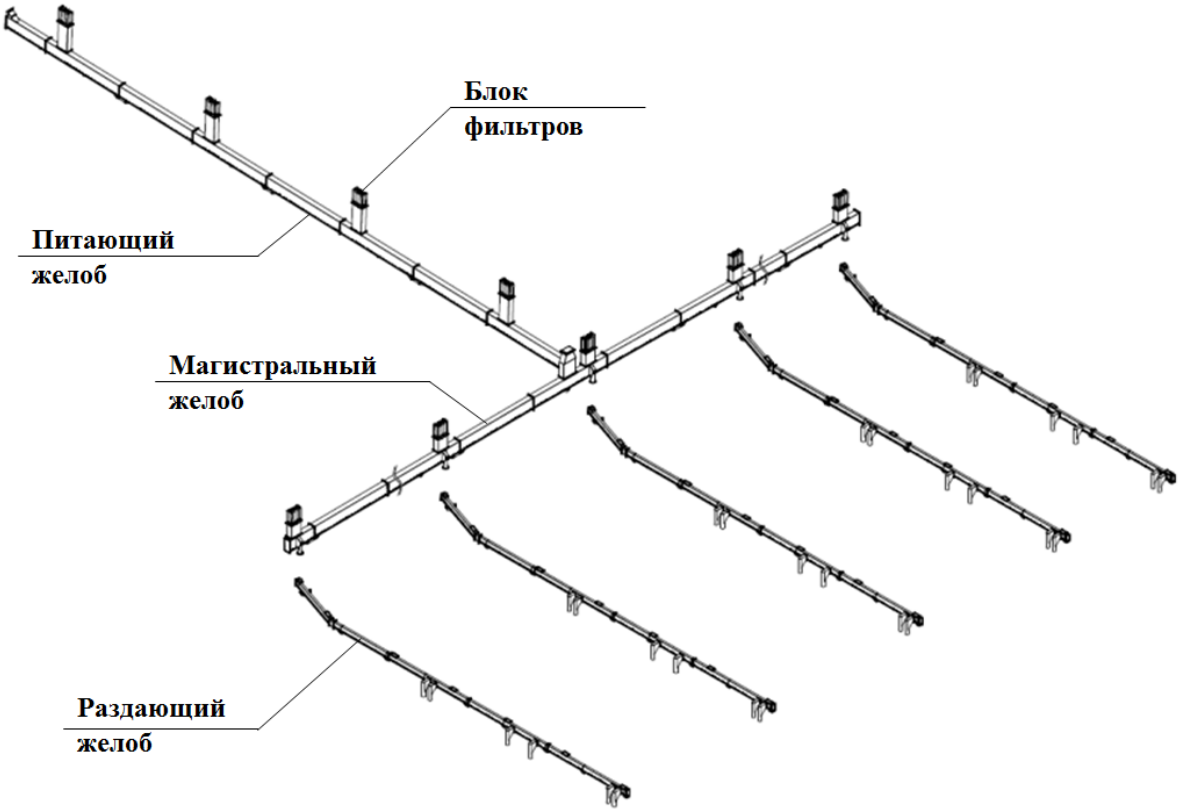


Рисунок 1 – Схема системы ЦРГ

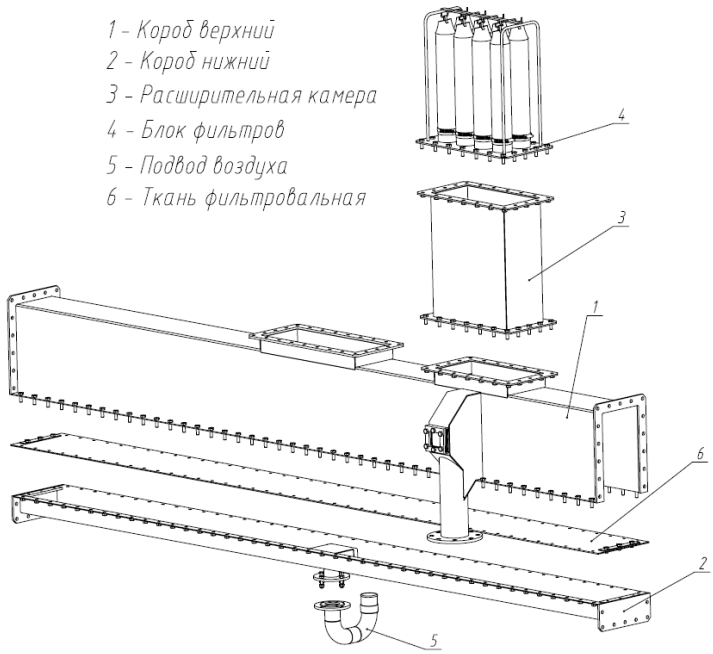


Рисунок 2 – Конструкция аэрожёлоба

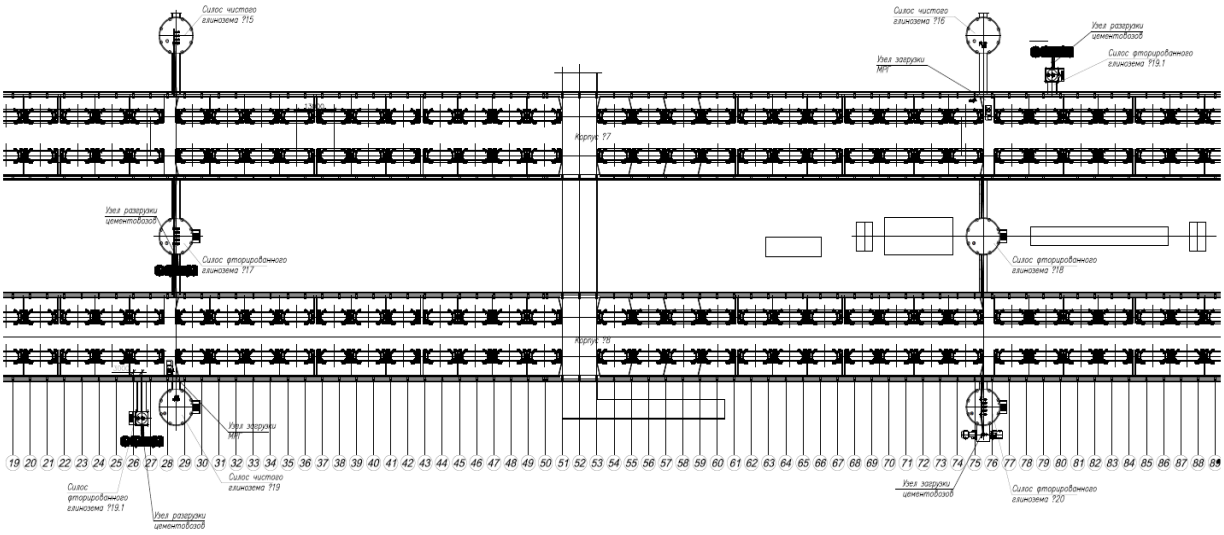


Рисунок 3 – План расстановки оборудования и объектов системы АПС на примере 4 серии электролиза ПАО «РУСАЛ Братск»

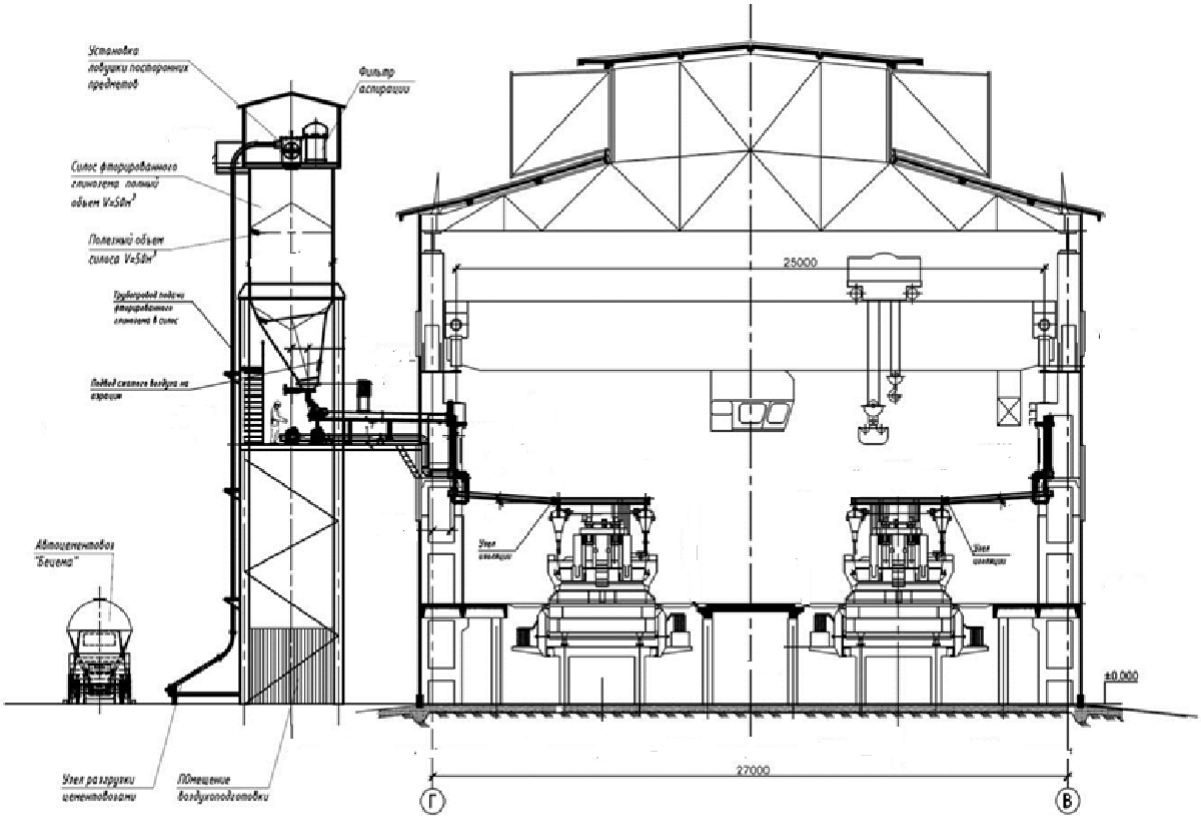


Рисунок 4 – Новые бункера системы АПС на примере 4 серии электролиза ПАО «РУСАЛ Братск»

В 2013 году в АО «РУСАЛ Новокузнецк» на опытном участке электролизёров с обожжёнными анодами была запущена система ЦРГ без фильтровальных блоков. Сброс транспортного воздуха осуществляется в газоход сис-

темой уравнительных колонок и аспирационного трубопровода из ПВХ, установленных на магистральных и/или питающих желобах.

Система зарекомендовала себя с положительной стороны. Полностью исключается пыление и необходимость обслуживания и замены фильтровальных блоков.

Рисунок 5 – Сброс аспирационного воздуха в газоход

Рисунок 6 – Система ЦРГ (магистральные желоба)

В 2016 году аналогичная система была запущена на АО «РУСАЛ Саяногорск» для электролизёров повышенной мощности с обожжёнными анодами.

В существующих стеснённых условиях цехов электролиза алюминиевых заводов выполнение данных решений проблематично. Но в качестве опытного участка разработана такая система для участка ЦРГ ПАО «РУСАЛ Братск».

Рисунок 7 – Система ЦРГ (магистральные желоба) на
АО «РУСАЛ Саяногорск»

В ходе эксплуатации разработанных систем ЦРГ можно с уверенностью сказать, что одним из важнейших параметров, обеспечивающих стабильную работу системы ЦРГ, является качество транспортируемого сырья – глинозёма, характеристики которого должны соответствовать следующим параметрам:

Параметр	Значение
угол естественного откоса	до 38 град
насыпной вес	0,97
насыпная плотность	0,8-1,13г/см3
склонность к налипанию	нет
влажность материала	0,5 %
гранулометрический состав:	
для фракции, мкм	+125 до 10 %
для фракции, мкм	- 45 до 20 %

А так же выявлены следующие проблемы и пути их решения:

Проблемы	Решение
Качество сырья: ➢ мусор ➢ влажность ➢ гранулометрический состав	✓ Установка устройств, улавливающих мусор ✓ Уменьшение протяженности трассы фторированного глинозема от СГОУ до накопительных бункеров ✓ Контроль качества транспортного воздуха ✓ Настройка параметров системы (АСУТП) под определённый сорт сырья • Предварительная продувка • Увеличение расхода воздуха, установкой дополнительного затвора на трассе воздухоподачи.
➢ Угол наклона ветви - ограничение существующих строи тельных конструкций	✓Уменьшение присоединительного размера подводящих патрубков боковым входом в дутьевую полость ✓Смещение трубопровода транспортного воздуха под галерею размещения ЦРГ
➢ Несвоевременное обслуживание	✓Регулярное обслуживание ✓Визуальный контроль ✓Чистка и замена фильтровальных рукавов

С точки зрения экологии система автоматической подачи сырья относится к одной из мер по улучшению экологической обстановки на производстве. Поскольку нарушение стандартов качества воздуха предприятиями алюминиевой промышленности (превышения ПДК) происходит, главным образом, вследствие выбросов загрязняющих веществ электролизного цеха (фтористых соединений, бенз(а)пирена, пыли неорганической, оксида углерода и др.).

Автоматическая подача сырья (АПС) – это один из примеров совершенствования технологического процесса производства алюминия сырца, который позволяет существенно скрасить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу за счёт повышения степени герметизации электролизера до 90-94 %. Такой эффект достигается вследствие сокращения поточных обработок электролизёра до 2-4 раз в сутки, т.к. его питание происходит автоматически. Кроме сокращения выбросов загрязняющих веществ снижается степень пыления при подачи сырья в электролизёр, сокращаются потери сырья в виде просыпей, которые обычно переходят разряд отходов.

В ходе эксплуатации автоматической системы подачи сырья в электролизёры снижены потери сырья - от 1 аэрационного фонаря корпуса электролиза по состоянию на 2017 г. более чем на 7 тонн год, что является значительным экологическим и экономическим эффектом данной системы.

Заключение

Внедрение системы АПС позволяет повысить технологические и технико-экономические показатели работы электролизёров, снизить эксплуатационные затраты и выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, улучшить экологическую обстановку на рабочих места и в целом на производстве, внедрить автоматизацию технологических процессов и минимизацию ручного труда в опасных зонах производственного процесса. Внедрение системы автоматической подачи сырья (АПС) на электролизёрах с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода уменьшает расход технологической электроэнергии до 5 %, сырья (глинозёма и фтористых солей) - до 4 % , увеличивает коэффициент полезного действия (КПД) газосборного колокола с 87,2 % до 90,0 % за счёт исключения вскрытия электролитной корки для загрузки сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Патент РФ на полезную модель №117442 «Технологическая линия подачи сырьевых сыпучих материалов для электролитического производства алюминия», 2012 г.

3. Патент РФ на полезную модель №125565 «Бункер для сыпучих материалов», 2013 г.

4. Патент РФ на изобретение №2332347 «Комплекс для транспортировки в псевдоожиженном состоянии сыпучего материала (варианты)», 2008 г.

5. Патент РФ на изобретение №2314365 «Устройство для подачи сырья в электролизёр для получения алюминия», 2008 г.

6. Вишня Б.Л., Дроздов Б.С., Стефаненко В.Т. «Пневмотранспорт. Расчёты, схемы, оборудование», изд-во «Сократ», Екатеринбург, 2010 г.

7. «Методика расчёта установок пневматического транспорта. Пневмопочта» под редакцией к.т.н. Сегаль И.С. – Труды ВНИИПТМАШ, 1962. – 130 с.

УДК 624.7.001.5

С.М. Кулаков, А.И. Мусатова, В.Н. Кадыков

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ГРАФИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СИСТЕМ В МЕТАЛЛУРГИИ

Рассмотрена поэтапная процедура построения графических моделей функционирования производственных систем, использование которых необходимо при разработке математических нормативных моделей для планирования и прогнозирования технико-экономических показателей системы. Представлены графические модели на конкретных примерах.

A step-by-step procedure for constructing graphic models for the operation of production systems is considered, the use of which is necessary when developing mathematical normative models for planning and forecasting the technical and economic indicators of the system. Graphical models on concrete examples are presented.

Для принятия рациональных управленческих решений в условиях действующих автоматизированных производственных систем необходимы нормативные модели их функционирования, которые могут быть представлены в виде комплекса взаимосвязанных графических и математических моделей, включающего следующие составляющие:

1. Графические модели функционирования производственных систем, в том числе модели: пространственной организации материальных потоков; пооперационной структуры производственных процессов; декомпозиционные модели производственных операций.

2. Структурированные многофакторные математические модели функционирования производственных систем.

3. Графические агрегатно-временные нормативные модели функционирования производственных систем (комплексные графики, отражающие последовательность и параллельность работы оборудования, трудовых действий персонала, организации материальных потоков) [1].

4. Математические нормативные модели ситуационных технико-экономических показателей производственных систем (ПС).

В данной работе основное внимание уделяется процедуре построения графических моделей, которые необходимы в дальнейшем при разработке нормативных математических моделей, применяемых для планирования и прогнозирования технико-экономических показателей функционирования ПС.

Графическая модель пространственной организации материальных потоков производственной системы – это условно-графическое изо-

бражение потока материалов (сырья, полуфабрикатов, продукции), совмещенное с планом расположения оборудования (агрегатов, машин, транспортных средств) конкретной ПС (технологического комплекса, цеха, отделения, технологической линии).

Графическая модель, представленная в виде схемы организации материальных потоков необходима для обоснования и построения рациональной производственной структуры на разных уровнях детализации системы (предприятие, подразделения, звенья подразделений) по всем стадиям жизненного цикла.

Построение этой модели включает следующие этапы:

а) *подготовка исходной информации*:

– определение границ рассматриваемой (исследуемой, моделируемой) ПС; изучение плана (чертежа) ПС со спецификацией оборудования и технологических инструкций;

– декомпозиция ПС на специализированные подразделения (отделения, участки), с учетом назначения их в производственном процессе, типов и количества используемого оборудования (пример приведен в форме таблицы 1);

Таблица 1 – Перечень и характеристика производственных участков ПС

Наименование участков	Назначение участков	Оборудование участков	
		наименование	кол-во
1. Склад заготовок	Прием, разгрузка, складирование, хранение, контроль, подготовка и подача заготовок к нагреву	1. Электромостовой кран	2
		2. Передаточная тележка	2
		3. Стеллажи для осмотра и зачистки заготовок	4
		4. Рольганг	2
2. Участок нагрева	Нагрев заготовок до температуры прокатки	1. Печь методическая с шагающими балками	3
		2. Загрузочная решетка	3
		3. Печной рольганг	1
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
8. Склад готовой продукции	. . . . .	. . . . .	. . . . .

– анализ сортамента выпускаемой (планируемой) продукции с указанием доли каждого вида за определенный период времени (год, квартал или месяц); изучение технологических маршрутов (карт) изготовления всех видов продукции по агрегатам.

б) *разработка основных компонентов схемы организации материальных потоков ПС*:

– построение укрупненной схемы взаимосвязей отделений (участков) и агрегатов ПС;

– проведение визуальных (мониторинговых) наблюдений за потоком материалов на конкретных объектах (участках, агрегатах ПС);

– вербальное описание конструкционных особенностей и назначение основного, вспомогательного и транспортного оборудования ПС и технологических маршрутов для всех видов выпускаемой продукции;

– формирование схемы материальных потоков посредством комплексирования технологических маршрутов по агрегатам с учетом сортамента;

в) *составление общей схемы организации материальных потоков* исследуемой ПС путем совмещения символического изображения оборудования (на основе плана-чертежа системы), технологических маршрутов, входных и выходных потоков соответствующих сортаменту продукции; при этом модель отличается от исходного чертежа измененным (условно принятым) масштабом (пример приведен на рисунке 1).

Графическая модель пооперационной структуры производственных процессов ПС – представляет собой схематическое отображение последовательности производственных операций и их связей с учетом технологических маршрутов изготовления продукции и разработанной модели организации материальных потоков. В соответствии с теорией графов эта модель может быть названа направленным производственным графом. Для ее построения необходимо предварительно выполнить пассивные эксперименты (наблюдения) с целью изучения и описания операций производственного процесса по участкам и агрегатам системы в форме табличной классификационной модели множества операций, пример представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Классификация производственных операций по участкам ПС

Индекс операции*	Наименование операции	Вид оборудования	Границы операции (момент)	Единица потока	Характер операции**
М	Зачистка конца проволоки	Острильный станок	Момент включения станка – Момент его выключения	Бунт проволоки	*ВС*
Ч	Подготовка новой катушки к волочению	–	Момент начала заправки – Момент ее окончания	Проволока	*ВС*
.....	.....	.....	.....	.....	.....
М	Собственно волочение	Волочильный стан	Момент включения стана – Момент его выключения	Моток проволоки	*ТХ*
*: *М* – машинная, *М-Ч* – машинно-ручная, *Ч* – ручная. **: *ВС* – вспомогательная, *ТХ* – технологическая, *ТР* – транспортная, *К* – контрольная..					

При схематическом представлении пооперационной графической модели предлагается использовать следующие условные обозначения (символы) производственных операций:

– основная технологическая операция, которая является главной частью производственного процесса, осуществляемая в ведущем агрегате, связанная с превращением исходных материалов (сырья) в полупродукт (или продукт) с требуемыми свойствами и характеристиками (хими-

ческим составом, механическими параметрами, внутренней структурой, внешней формой и т.п.). Например: прокатка заготовки в рабочей клети для получения раската заданной формы поперечного сечения; плавление шихтовых материалов в печи (конвертере) для получения чугуна, стали или иного сплава;

– вспомогательная технологическая операция, предшествующая или последующая по отношению к основной операции. Например: предварительный нагрев заготовок в печи перед прокаткой и операции, следующие после прокатки: охлаждение, порезка, пакетировка; подготовка шихтовых материалов к выплавке стали в конвертере и последующие операции: внепечная обработка стали (продувка стали аргоном в специальной установке), разливка стали в машине непрерывного литья для получения заготовок, замедленное охлаждение в камерах;

– транспортная операция, связанная с перемещением сырья (материалов, полуфабрикатов, пакетов, пачек) внутри системы, в частности: разгрузка, погрузка, подача, передача электромостовым краном, конвейером, шлеппером, рольгангом, передаточными устройствами;

– контрольная операция, включающая оценку характеристик материалов, полупродуктов, готовых продуктов и проверку их на соответствие стандартам;

– элемент операции (заправка, подготовка, установка).

Внутри каждого символа указывается: наименование операции, отражающее процесс (нагрев, прокатка, выплавка), вид материала (заготовка, слиток, чугун, сплав), наименование используемого оборудования (методическая печь с шагающими балками, машина непрерывной разливки стали). Для транспортной операции внутри символа указывается: вид операции, используемое оборудование, объект транспортировки, пункты отправления и назначения.

Решение задач нормирования характеристик (показателей) производственного процесса требует многоуровневого графического описания каждой операции, исходя из декомпозиции на элементы и микроэлементы.

Декомпозиционная графическая модель производственных операций ПС представляет собой символическое изображение компонентов операций и их связей. Декомпозиция дает возможность исследовать и описать внутреннюю структуру операций, то есть определить и классифицировать ее элементы и микроэлементы, последовательность и параллельность их выполнения, установить пространственно-временные фиксажные точки, соответствующие моментам начала и окончания каждого элемента и микроэлемента (действий, движений) и наглядно представить весь процесс в целом.

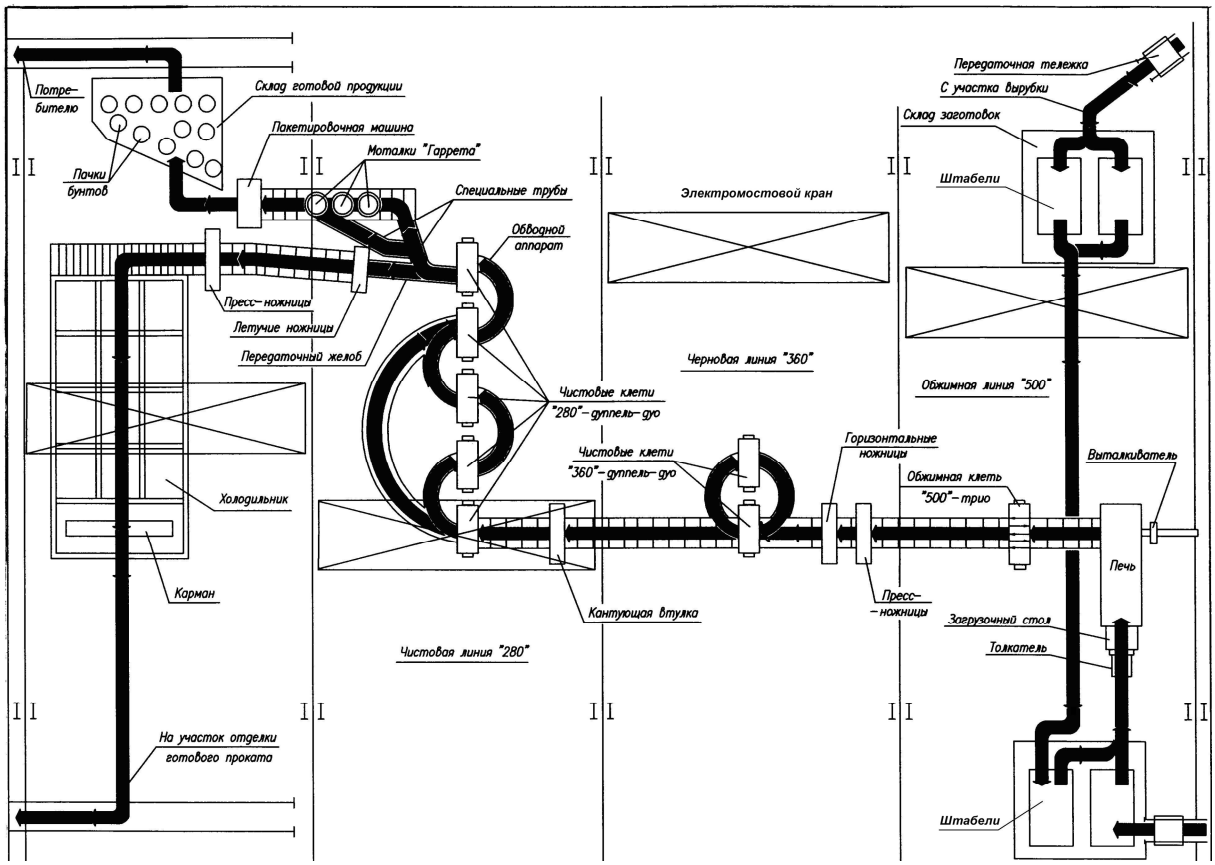


Рисунок 1 – Схема организации материальных потоков в мелкосортном цехе

При декомпозиционном изображении операций могут включаться дополнительные символы, отражающие характер их выполнения (действия механизмов, рабочих – исполнителей и т.п.). Примеры графических моделей (пооперационной организации производственных процессов ПС) в сочетании с декомпозицией операций представлены фрагментарно на рисунках 2, 3, [1]. Далее составляется табличная модель, характеризующая элементы и микроэлементы операций ПС, которая по своей форме соответствует таблице 2.

Следует отметить, что декомпозиция операции осуществляется на основе детальных хронометражных (мониторинговых) наблюдений с обязательной фиксаций взаимодействия трех составляющих: работы оборудования (включая отдельные механизмы), обработки материалов (потока) и действий рабочего персонала. Например, исследование такта работы обжимной клети осуществлялось с применением декомпозиции технологических операций процесса прокатки (рисунок 4). Предварительно были установлены фиксажные точки для визуального определения моментов начала и окончания элементов и микроэлементов операций. Двухвариантное определение фиксажных точек элементов операций представлено в таблице 3. На основе декомпозиции и выбранных методов оценивания длительности элементов операций была сформирована модель функционирования обжимной клети, затем определены нормативные длительности операций, алгоритм и расчеты приведены в статье [5].

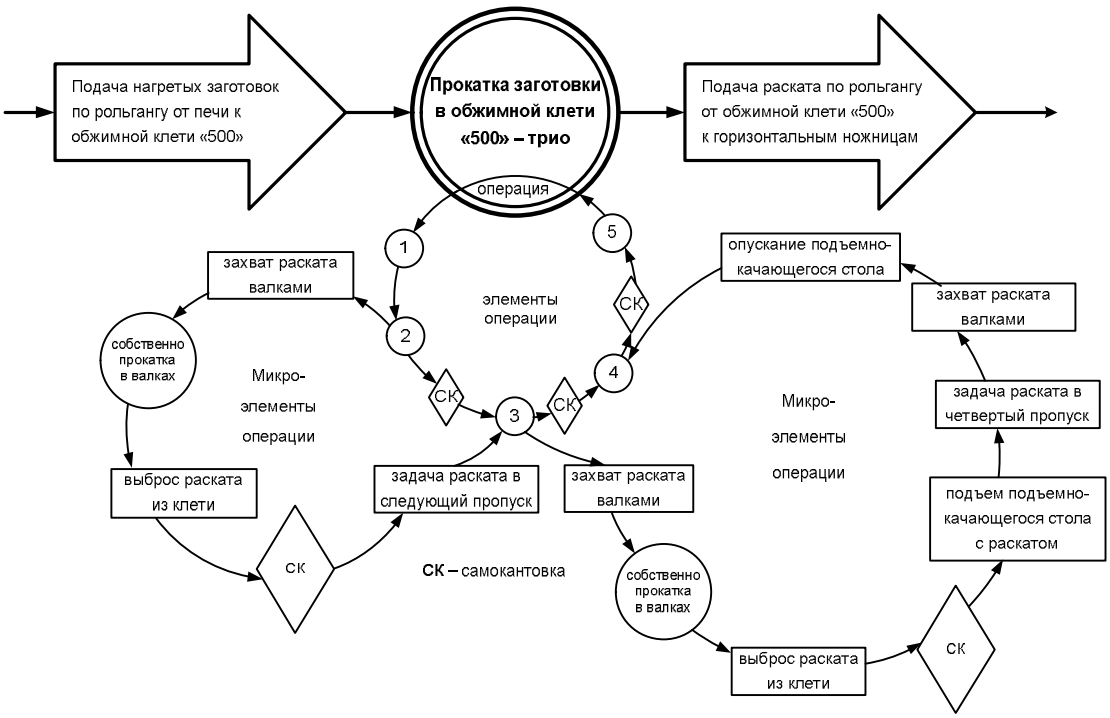


Рисунок 2 – Схема последовательности производственных операций в прокатном цехе (фрагмент)

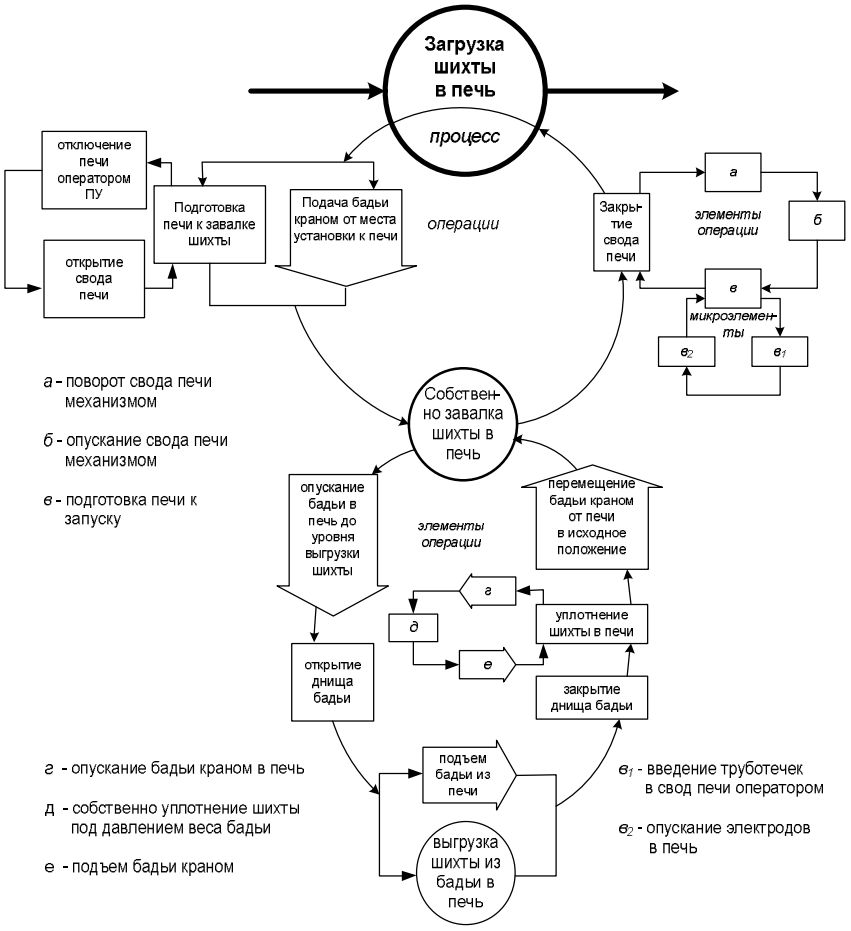


Рисунок 3 – Декомпозиция процесса загрузки шихты в дуговую сталеплавильную печь

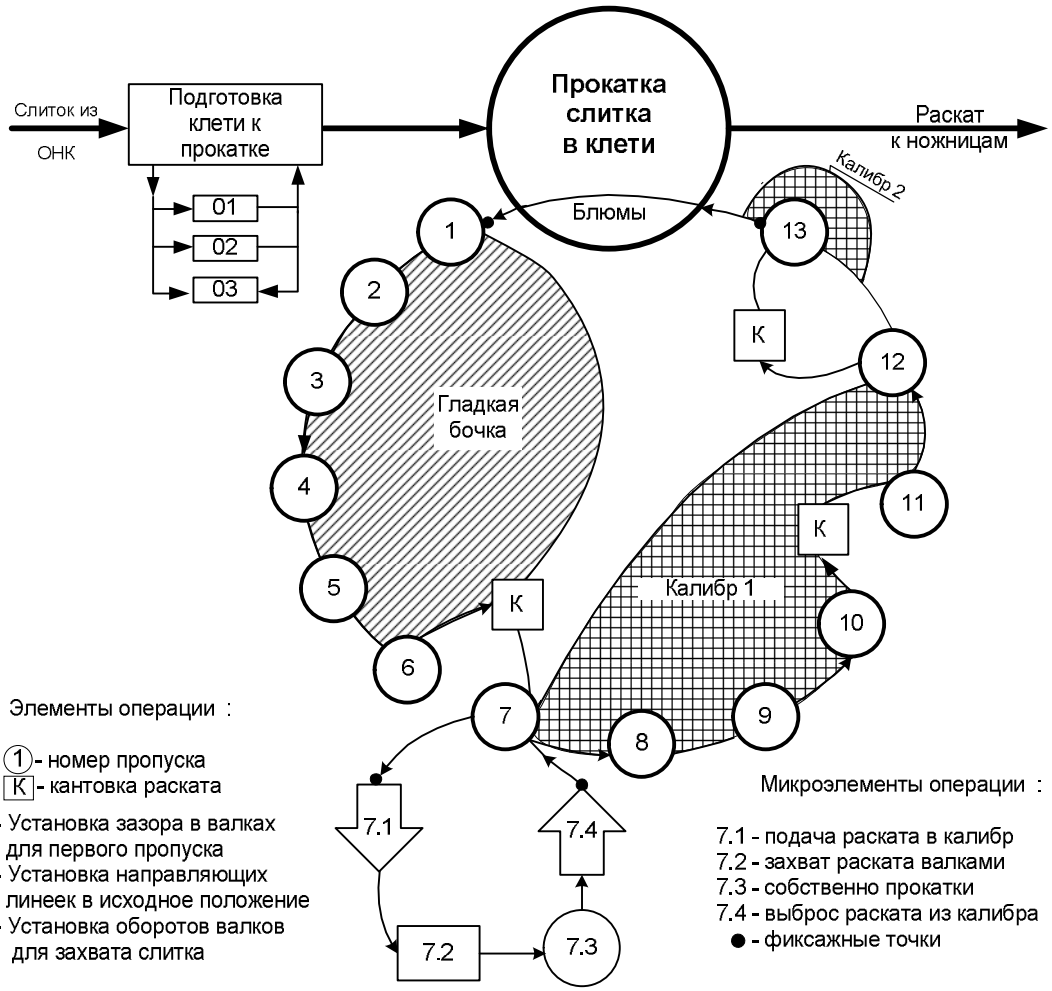


Рисунок 4 – Декомпозиционная схема процесса прокатки слитков

Таким образом, с целью создания нормативной базы технико-экономических показателей для ситуационного планирования и прогнозирования работы ПС предложено использовать комплекс взаимосвязанных графических и математических моделей. В статье приводится методика формирования комплекса графических моделей. Необходимо отметить, что разработанные авторами нормативные многовариантные математические модели функционирования ПС применены в системах управления объектами металлургических предприятий и опубликованы в статьях [1–3 и др.]. Графические модели, которые являются основой для создания соответствующих математических моделей ПС, недостаточно освещены. Поэтому в данной статье подробно рассматривается поэтапная процедура построения графических моделей, иллюстрируемая конкретными примерами.

Таблица 3 – Определение фиксажных точек элементов операций

Для единицы материального потока			Для единицы оборудования		
Наименование элементов операции	Фиксажные точки элементов операции (моменты)		Наименование элементов операции	Фиксажные точки элементов операции (моменты)	
	начальная	конечная		начальная	конечная
Начальная пауза	Остановка слитка перед клетью	Начало захвата слитка валками	Время подготовки рабочей клети к прокатке слитка	Начало подъема верхнего валка клети	Установка зазора между валками для первой подачи слитка (пропуск 1)
Время деформации слитка или раската валками	Захват переднего конца слитка (раската) валками	Выход заднего конца раската из валков	Машинное время прокатки (пропуск)	Начало ускорения оборотов валков при захвате слитка (раската)	Окончание замедления оборотов валков после выхода раската
Пауза между пропусками	Выход заднего конца раската из валков	Захват заднего конца раската валками после реверсирования	Время подготовки механизмов к очередному пропуску	Начало замедления оборотов двигателя после выхода раската	Начало ускорения оборотов валков при захвате раската
Время кантовки раската перед очередным пропуском	Касание раската крюком кантователя	Окончание установки раската на рольганге	Время рабочего хода кантователя	Начало подъема кантователя из исходного положения	Начало вращения роликов рабочего рольганга

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мусатова А.И., Кулаков С.М. Особенности построения нормативной модели производительности волочильных станов // Научное обозрение. – 2014. – № 3. – С. 139 – 149.

2. Musatova A.I., Kulakov S.M., Kadykov V.N. Operating Cycles of Automated Production Sysytem // Steel in Translation. – April 2011. – volume 41, Number 4. – P. 294 – 300.

3. Кулаков С.М., Кадыков В.Н., Мусатова А.И. и др. Алгоритмизация нормирования тактов работы жесткосвязанных производственных систем // Известия ВУЗов. Черная металлургия. –2003. – № 12. – С.43 – 50.

4. Леушен И.О. Моделирование процессов и объектов в металлургии: учебник / И.О. Леушев. – М.: Форум. НИЦ ИНФРА-М, 2013. – 208 с.

5. Окунев Л.Я. Моделирование компонентов и элементов интегральных схем: учеб пособие / Л.Я. Окунев. – Спб.: Лань П, 2016. – 464 с.

6. Хрипунов Н.В. Развитие графических моделей управления качеством // Альманах современной науки и образования. – Тамбов: Грамота, 2010. – № 5. – С. 144 – 147.

7. Фомина В.В. Изображение технологических процессов методом графических моделей // Образование, наука, производство. Сб. научных трудов. – Уфа, 2003. – С. 42 – 44.

8. Раков В.С. Диалоговые графические методы и модели многокритериальной оптимизации // Альманах современной науки и образования. – Тамбов: Грамота, 2011. – № 9. – С. 37 – 41.

9. Загороднев Д.И. Оптимизация материальных потоков в распределенной системе управления машиностроительного предприятия на основе эвристических алгоритмов / Д.И. Загороднев, Л.А. Санакулова, Л.А. Симокова // Научно-технические ведомости. СпбГПУ. Серия «Наука и образование» – 2010. – № 3 (106). – С. 101 – 107.

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 669.046.558.28

Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Г.Н. Черновский

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Проведено аналитическое исследование возможности утилизации кремнеземсодержащей пыли (микрокремнезема), образующейся при электроплавке кремния и ферросилиция в руднотермических печах, в производстве карбида кремния.

The analytical research of a possibility of utilization of the containing silicon dioxide dust (microsilicon dioxide) which is formed at electric melting of silicon and ferrosilicium in the ore thermal furnaces in production of silicon carbide is conducted.

В последние годы отмечается устойчивое возрастание интереса исследователей и инженеров-практиков к тем видам техногенных и вторичных ресурсов, которые обладают специфическими физико-химическими характеристиками, благодаря чему способны модернизировать существующие традиционные технологии, использоваться при разработке современных передовых технологий и обеспечить получение материалов нового поколения. Так, объектом самого пристального внимания является так называемый микрокремнезем различного происхождения (техногенный, природный, искусственно синтезированный), эффективно используемый сегодня в новых непрерывных технологиях производства карбида кремния – уникального по своим физико-химическим и механическим свойствам соединения, являющегося основой многих композиционных материалов различного назначения. Общим свойством микрокремнезема является его чрезвычайно высокая дисперсность, составляющая 4-10 нм у искусственно синтезированных кремнезем-углеродных композиций, 100-200 нм у микрокремнезема техногенного происхождения, образующегося при электроплавке кремния и высококремнистых ферросплавов, 1000-5000 нм у кремнеземсоставляющей природных шунгитовых пород. Применение микрокремнезема способствует освоению нанотехнологий в производстве карбида кремния и созданию наноматериалов на его основе.

Рассматриваемый вопрос частично освещен в изданных раннее работах [Касимов А.М., РовенскийА.И., Максимов Б.Н. Пылевые выбросы при производстве основных видов ферросплавов (1988 г.); Толочко А.И., Славин В.И., Супрун Ю.М., Хайрутдинов Р.М. Утилизация пылей и шламов в черной ме-

таллургии (1990 г.); Черепанов К.А., Черныш Г.И., Динельт В.М., Сухарев Ю.И. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии (1994 г.)]. Однако в них практически не содержится сведений о применении микрокремнезема в технологии карбида кремния, а приведенная информация о физико-химических свойствах микрокремнезема и некоторых направлениях его утилизации и использования нуждается в актуализации.

Целью настоящей работы является:

1) анализ условий образования при электроплавке кремния и высокопроцентного ферросилиция кремнеземсодержащей пыли – микрокремнезема;

2) описание физико-химических свойств микрокремнезема;

3) оценка технологической целесообразности применения микрокремнезема в производстве безразмольного микропорошка карбида кремния.

Образование микрокремнезема при электроплавке кремния и ферросилиция в руднотермической печи

В настоящее время процессы образования микрокремнезема мало изучены. Согласно принятым представлениям, источником микрокремнезема является часть монооксида кремния, не прореагировавшего с углеродом или не сконденсировавшегося на более холодной шихте, которая выносится газами в низкотемпературные области. Более глубокое исследование механизма образования микрокремнезема на основе диаграммы фазовых равновесий Si-O-C проведено лишь в работе [1], согласно которой, процессы распада газовой фазы, выносимой из зоны высоких температур, начинаются в среднетемпературной зоне печи и определяются условиями равновесия фаз метастабильной части диаграммы и условиями охлаждения газа. Однако термодинамические и кинетические данные по восстановлению диоксида кремния углеродом, разработанные подробные схемы физико-химических взаимодействий в руднотермических печах при выплавке кремния и ферросилиция [2 – 5] позволяют предложить более полную и достоверную балансовую схему образования монооксида кремния (рисунок 1) и охарактеризовать механизм образования микрокремнезема как сложный многоканальный процесс.

Физико-химические взаимодействия, обусловливающие образование микрокремнезема при производстве ферросилиция, можно разделить на три группы:

– образование монооксида кремния (на схеме – процессы, протекающие в температурных зонах I-IV);

– конденсация монооксида кремния в печи с образованием целевых продуктов (на схеме – процессы V-VII, А);

образование микрокремнезема при конденсации монооксида кремния в низкотемпературных зонах (процессы Б), при окислении в случае реализации плавки в открытых печах (В) и при механическом уносе мелких фракций шихты (Г). При наличии в ванне печи жидкого ферросилиция основное количество монооксида кремния образуется в высокотемпературной зоне (I) за

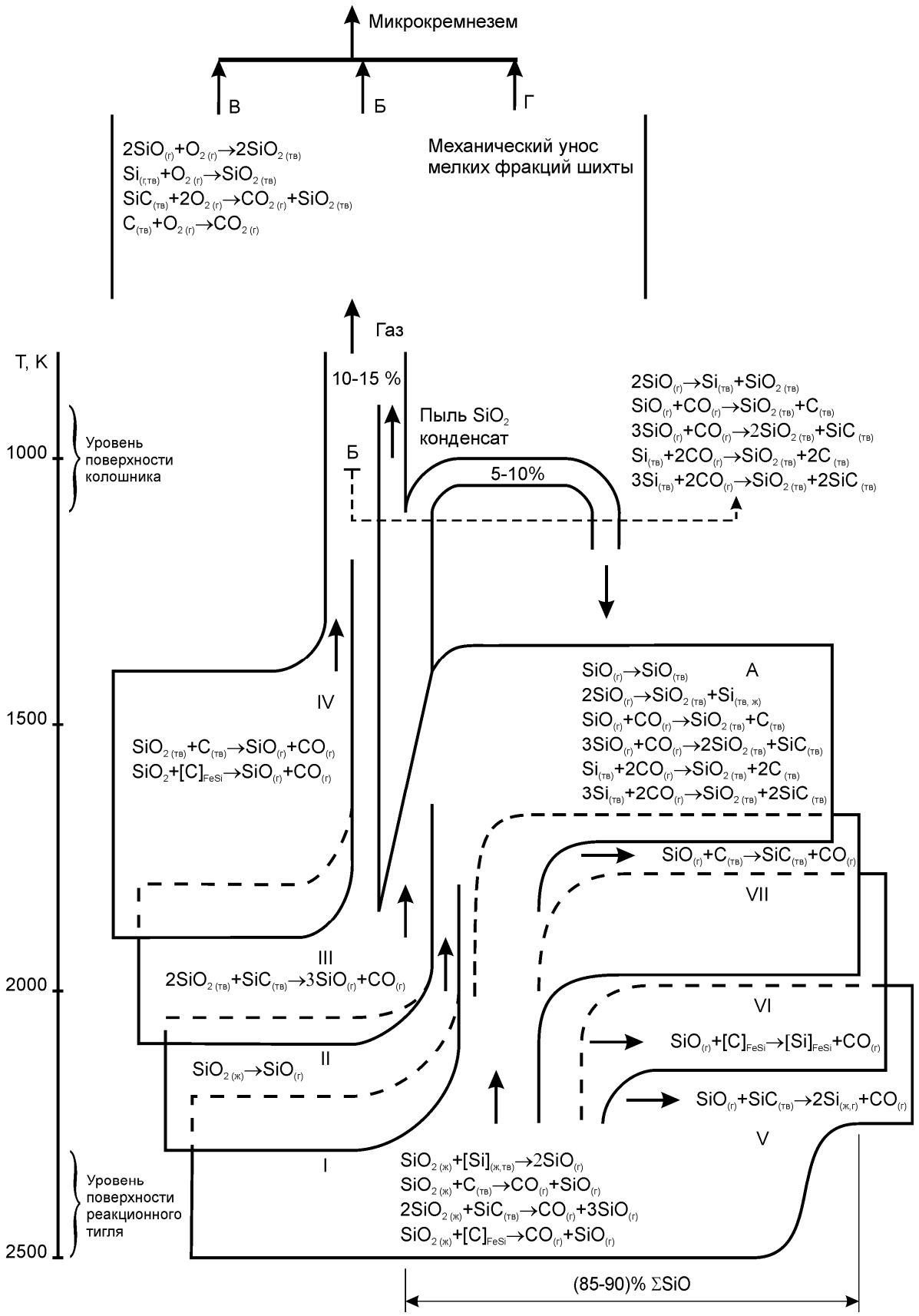


Рисунок 1 – Балансовая схема образования монооксида кремния в печах для плавки ферросилиция

счет взаимодействия кремния с кремнекислородной жидкостью в слое, прилегающем к поверхности реакционного тигля:

$$SiO_{2-x\ (ж)}+(1-x)[Si]_{(ж,\ г)}=(2-x)SiO_{(г)}. \quad (1)$$

Часть монооксида кремния образуется в результате контактных взаимодействий между кремнекислородной жидкостью и твердым углеродом или карбидом:

$$SiO_{2-x\ (ж)}+\frac{1-x}{2}SiC_{(тв)}=\frac{3-x}{2}SiO_{(г)}+\frac{1-x}{2}CO_{(г)}, \quad (2)$$

$$SiO_{2-x\ (ж)}+(1-x)C_{(тв)}=SiO_{(г)}+(1-x)CO_{(г)}. \quad (3)$$

Эти процессы получают приоритетное развитие в случае отсутствия в печи жидкого ферросилиция (в момент пуска печи, после выпуска сплава), а также при переходе в области более умеренных температур (II, III). При температуре 1500-1800 К (IV) возможно твердофазное контактное взаимодействие кварцита и кокса с образованием монооксида кремния:

$$SiO_{2\ (тв)}+C_{(тв)}=SiO_{(г)}+CO_{(г)}. \quad (4)$$

При использовании крупнокусковой шихты степень развития этого процесса незначительна вследствие небольшого объема контактирующих масс, а также по причине очень малой равновесной концентрации монооксида кремния в газовой фазе. Очевидно, что при использовании тонкоизмельченных, хорошо перемешанных и окускованных материалов, степень развития взаимодействия (4) будет увеличиваться.

Таким образом, основная масса монооксида кремния образуется в высокотемпературной зоне (I), преимущественно по реакциям (1), (2), причем взаимодействие (1) имеет тем большее развитие, чем больше содержание кремния в сплаве. На поверхности реакционного тигля достигаются и наиболее высокие концентрации монооксида кремния, близкие к равновесным, так как только в этой зоне одновременно протекают процессы образования газовой фазы и конденсации жидкофазных и твердофазных продуктов.

Во всех остальных температурных зонах, процессы образования монооксида кремния и его конденсации протекают в неравновесных условиях. На поверхности реакционного тигля и прилегающих к ней слоях магмы (V) возможны реакции взаимодействия монооксида кремния с карбидом с образованием жидкого кремния:

$$SiO_{(г)}+SiC_{(тв)}=2Si_{(ж)}+CO_{(г)}. \quad (5)$$

При создании определенных условий (большое пересыщение по SiO) возможно метастабильное взаимодействие:

$$SiO_{(г)}+[C]_{FeSi}=[Si]_{FeSi}+CO_{(г)}, \quad (6)$$

протекающее при температуре 1850-1900 К (VI).

В среднетемпературных горизонтах печи монооксид кремния взаимодействует с твердым углеродом с образованием карбида кремния (VII):

$$SiO_{(г)}+2C_{(тв)}=SiC_{(тв)}+CO_{(г)}. \quad (7)$$

Согласно диаграмме фазовых равновесий системы Si-O-C, при понижении температуры равновесная концентрация монооксида кремния должна уменьшиться (от 0,65-0,76 до $2\cdot10^{-3}$ кПа при $P_{общ}$=101,3 кПа). При значитель-

ном пересыщении газовой фазы монооксидом кремния с понижением температуры возможна его конденсация по реакции:

$$SiO_{(г)}+CO_{(г)}=SiO_{2\ (тв)}+C_{(тв)}. \quad (8)$$

При пониженных температурах (1400-1800 К) монооксиды кремния и углерода взаимодействуют по реакции:

$$3SiO_{(г)}+CO_{(г)}=2SiO_{2\ (тв)}+SiC_{(тв)}. \quad (9)$$

При температурах термодинамической нестабильности монооксида кремния (менее 1400 К) возможна также реакция диспропорционирования:

$$2SiO_{(г)}=SiO_{2\ (тв)}+Si_{(тв)}. \quad (10)$$

Процессы конденсации монооксида кремния по реакциям (8)-(9) в количественном отношении не имеют большого значения, так как, во-первых, скорость газового потока достаточно высока и время, за которое могут осуществляться конденсационные процессы, ограничено (примерно 0,1-0,2 с), во-вторых, большая часть монооксида кремния расходуется на образование кремния по реакции (5) и карбида по реакции (7). Часть конденсированных продуктов возвращается в процесс, оседая на поверхности кусков кварцита и кокса (5-10 %, процессы А), а часть покидает печь с отходящими газами в виде пыли (10-15 %, процессы Б-Г). Продукты реакций в дальнейшем могут взаимодействовать с компонентами шихты, поэтому большая часть карбида и углерода возвращается в процесс, т.е. протекают вторичные реакции (4), (11)-(14):

$$3C_{(тв)}+SiO_{2\ (тв)}=SiC_{(тв)}+2CO_{(г)}, \quad (11)$$

$$SiC_{(тв)}+2SiO_{2\ (тв)}=3SiO_{(г)}+CO_{(г)}, \quad (12)$$

$$Si_{(тв)}+2CO_{(г)}=SiO_{2\ (тв)}+2C_{(тв)}, \quad (13)$$

$$3Si_{(тв)}+2CO_{(г)}=SiO_{2\ (тв)}+2SiC_{(тв)}. \quad (14)$$

При этом реакции с образованием карбида кремния могут протекать в неравновесных условиях (при пересыщении газовой фазы SiO).

В случае реализации процесса в открытых печах, на колошнике печи и в газоходах протекают реакции окисления:

$$2SiO_{(г)}+O_{2\ (г)}=2SiO_{2\ (тв)}, \quad (15)$$

$$Si_{(г,\ тв)}+O_{2\ (г)}=SiO_{2\ (тв)}, \quad (16)$$

$$SiC_{(тв)}+2O_{2\ (г)}=CO_{2\ (г)}+SiO_{2\ (тв)}, \quad (17)$$

$$C_{(тв)}+O_{2\ (г)}=CO_{2\ (г)}, \quad (18)$$

$$2CO_{(г)}+O_{2\ (г)}=2CO_{2\ (г)}. \quad (19)$$

Таким образом, можно выделить три возможных пути образования микрокремнезема (рисунок 2):

– образование микрокремнезема в самой печи в зоне температур 1400-1800 К (А, Б), связанное со взаимодействиями в газовой фазе монооксидов кремния и углерода. В печи может происходить диспропорционирование монооксида кремния, протекающее в низкотемпературных зонах при резком понижении температуры газовой фазы и концентрации SiO. При очень высоких скоростях охлаждения газовой фазы (закалке) возможна также непосредственная конденсация монооксида кремния. Значительная часть микрокремнезема, образовавшегося на этом этапе, возвращается в процесс;

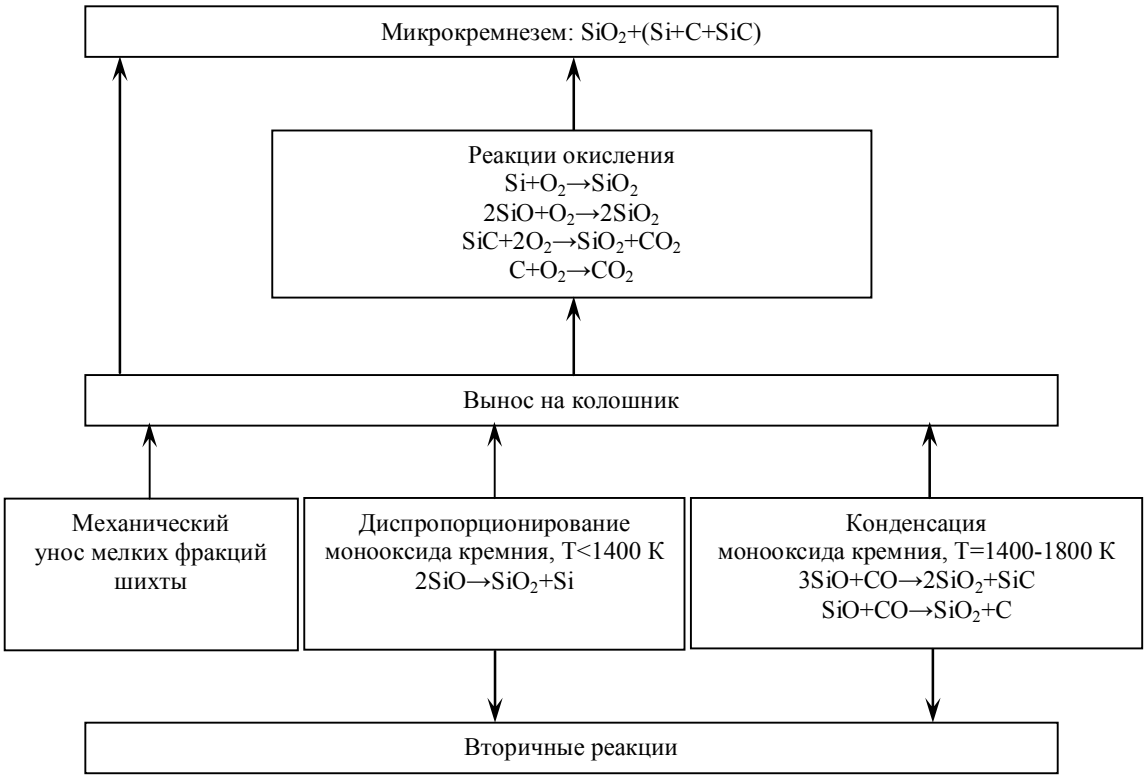


Рисунок 2 – Схема образования микрокремнезема

– образование микрокремнезема в результате реакций окисления на колошнике (15)-(19), протекающих, в основном, в открытых печах (В). Концентрация карбида кремния, кремния и углерода, вследствие развития указанных взаимодействий, а также вторичных реакций (11)-(14), в пылевых выбросах невелика, и микрокремнезем состоит, преимущественно, из диоксида кремния;

– образование микрокремнезема вследствие механического уноса мелких фракций шихты (Г).

Особенности физико-химических свойств микрокремнезема

Производство кремния в России осуществляется на двух предприятиях: ЗАО «Кремний» (г. Шелехов) и ООО «СУАЛ-Кремний-Урал» (г. Каменск-Уральский). ЗАО «Кремний» производит рафинированный кремний. Производственные мощности – 42 тыс. т/год [6], годовое производство – 32-34 тыс. т. ООО «СУАЛ-Кремний-Урал» производит металлургический кремний. Производственные мощности – 27 тыс. т/год, годовое производство – 23-25 тыс. т [7].

Основные производители ферросилиция в России: АО «Кузнецкие ферросплавы», АО «Челябинский электрометаллургический комбинат», АО «Серовский завод ферросплавов», ООО «Братский завод ферросплавов» [8]. На КЗФ в 2013 г. произведено 575,9 тыс. т ферросилиция и 43,0 тыс. т микрокремнезема [9], на БЗФ – 94,0 тыс. т ферросилиция в 2013 г. [10]. Годовое производство ферросилиция на ЧЭМК составляет 200-210 тыс. т [11], на СЗФ – 10-15 тыс. т [12].

При производстве кремния и ферросплавов на пылегазовые выбросы приходится основная доля потерь кремния, которая составляет, например, при выплавке сплава ФС75 10-15 %. Количество пыли, улавливаемой от ферросплавных печей, достигает в среднем 0,6-1 т/ч (ФС75, ФС90) [2]. Удельное количество выбросов, образующихся при производстве кремния и ферросплавов, приведено в таблице 1 [2]. Таким образом, исходя из удельного образования пыли, можно рассчитать, что в России в среднем в год получается 24-27 тыс. т МК-Кр при производстве кремния и 70-75 тыс. т МК-ФС при производстве ферросилиция.

Микрокремнезем газоочисток кремниевого и ферросплавного производств характеризуется низкой насыпной плотностью 160-200 кг/м^3, которая при вибрации в течение 30 с увеличивается до 250-300 кг/м^3. Указанные свойства микрокремнезема затрудняют его транспортировку, в связи с этим в ряде работ предложены различные способы его уплотнения, перевода в пульпу, метод добавления грубодисперсных материалов. Например, при добавлении 50 % песка насыпная плотность микрокремнезема увеличивается до 0,52 г/см^3, после вибрационного уплотнения смеси в течение 30 мин. она составляет уже 0,78-0,82 г/см^3. Последний способ увеличения насыпной плотности предназначен для микрокремнезема, используемого в строительной индустрии.

Таблица 1 – Удельное количество выбросов, образующихся при производстве кремния и ферросплавов

Получаемый материал	Тип печи	Удельные выбросы пыли, кг/т	
		с газами	с газовоздушной смесью через вытяжную шахту
Кремний кристаллический	Открытая	–	425-470
ФС90	То же	–	340-480
ФС75	»	–	170
ФС65	Закрытая	–	40-55
ФС45	То же	15,0-30,0	3,4-6,0
ФС20	»	4,5-6,5	2,4

Существуют два основных метода уплотнения микрокремнезема: сухое и мокрое [2]. «Сухое уплотнение» заключается в перемешивании микрокремнезема механическими мешалками разного типа или сжатым воздухом. При перемешивании сжатым воздухом образуются сферические частицы диаметром 0,5-1,0 мм. По технологии «мокрого уплотнения» производят, например, модификатор бетонов – порошкообразный продукт плотностью 0,75-0,8 т/м^3. Шлам с газоочистки сбрасывается в баки-мешалки, доводится до 40 % концентрации и перекачивается один раз в сутки в бак-реактор установки мокро-

го уплотнения. В баке-реакторе производится смешение шлама, сухой пыли и суперпластификатора, затем готовая суспензия перекачивается в расходные баки и впрыскивается в сушило форсунками. Газ по сечению сушила распределяется решеткой, где находятся полиамидные шарики диаметром 5-6 мм, которые под действием газа образуют «кипящий слой». Суспензия, попадая на поверхность шариков, прилипает к ним и перемещается вместе с шариками до полного высыхания. При соударении шариков сухая суспензия скалывается и увлекается потоком топочных газов в газосборник, перекрытый мелкой металлической сеткой, которая пропускает частицы пыли и задерживает фторопластовые шарики. Высушенный продукт потоком газа выносится в батарейный циклон, где происходит улавливание сухого продукта, готовый продукт разгружается в накопительный бункер.

Во многих странах микрокремнезем является товарным продуктом, в том числе и в России. Цены на него, в зависимости от качества, составляют 3000-8900 руб./т [12]. Микрокремнезем является сертифицированным товарным продуктом, для которого разработаны ТУ 5743-048-02495332-96 [13]. Данные технические условия распространяются на микрокремнезем, получаемый при производстве кремнийсодержащих сплавов и предназначены для применения в качестве минеральной добавки к бетону и цементу. В России сертифицированный микрокремнезем выпускают два предприятия: КЗФ и ЧЭМК. Производится микрокремнезем трех видов: неуплотненный (МК), уплотненный (МКУ) и в виде суспензии (МКС).

Анализ литературных данных выявил такие характеристики микрокремнезема, образующегося при производстве кремния и ферросилиция, как значительное содержание кремнезема, относительно высокое содержание примесей, высокая дисперсность, доступность. При этом значительное количество работ посвящено изучению свойств микрокремнезема, образующегося при производстве ферросилиция. Однако физико-химическая оценка микрокремнезема носит сугубо прикладной характер, а изучению таких характеристик, как химический, фазовый, гранулометрический составы, достаточного внимания не уделяется. Исследования, направленные на аттестацию микрокремнезема, образующегося при производстве кремния, немногочисленны, хотя по химическому составу он представляет большой интерес как возможный сырьевой материал технологических процессов.

В связи с этим в работе [14] проведена комплексная физико-химическая аттестация микрокремнезема, включающая определение фазового и химического составов, удельной поверхности, размера и морфологии частиц. Исследовался микрокремнезем, получаемый при выплавке кристаллического кремния марки Кр1 на ЗАО «Кремний» (МК-Кр), и микрокремнезем, получаемый при производстве ферросилиция марки ФС75 на АО «Кузнецкие ферросплавы» (МК-ФС).

Фазовый состав. Фазовый состав микрокремнезема исследовался методами рентгеновского, термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализов.

В результате проведения рентгеновского анализа установлено, что в образцах микрокремнезема МК-Кр и МК-ФС кремнезем присутствует в аморфном состоянии. Из кристаллических фаз выявлена только шпинель типа $FeO \cdot (Al_2O_3, Cr_2O_3)$, дающая слабый пик в области d/n = 0,2480 нм на дифрактограммах микрокремнезема МК-Кр.

Аморфное состояние микрокремнезема вызывает трудности при идентификации фаз. В связи с этим для определения кристаллических составляющих в массе микрокремнезема проведено седиментационное отделение тяжелой фракции и отмагничивание магнитной фракции. Установлено, что магнитная фракция микрокремнезема МК-ФС состоит из кристаллического кремния, магнетита, гематита, обнаружены следы α-кварца и α-β-карбида кремния (таблица 2).

Таблица 2 – Дифракционные характеристики магнитной фракции микрокремнезема производства ферросилиция

Межплоскостное расстояние, d/n, нм	Интенсивность пика* I, %	Фазовый состав**				
0,3310	15	–	–	–	–	α-кварц
0,3190	94	–	Si	–	–	–
0,2990	38	Fe_3O_4***	–	–	–	–
0,2720	22	–	–	–	Fe_2O_3	–
0,2550	100	Fe_3O_4	–	SiC	Fe_2O_3	–
0,2110	12	Fe_3O_4	–	–	–	–
0,1952	15	–	Si	–	–	–
0,1672	15	–	–	–	Fe_2O_3	–
0,1621	28	Fe_3O_4	Si	–	–	–
0,1528	13	–	–	SiC	–	–
0,1487	22	Fe_3O_4	–	–	–	–

Примечания: * – по отношению к самому сильному пику из данной серии;
** – фазы представлены в порядке убывания;
*** – фаза на основе магнетита типа Me_3O_4 с примесями

В немагнитной фракции идентифицированы силикаты типа α-$CaSiO_3$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Ca(Mg,Fe)_3(SiO_3)_4$ и карбид кремния, а в тяжелой, содержащей небольшое количество кристаллической фазы, определен только карбид кремния. Образцы микрокремнезема МК-Кр не содержат магнитной фракции в достаточном для исследования количестве, а в тяжелой фракции идентифицированы α-кварц, карбид кремния, силикат типа $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (таблица 3).

Химический состав. Химический состав микрокремнезема приведен в таблице 4. Установлено, что содержание основной фазы – кремнезема – составляет 93,41-95,33 % масс. в МК-Кр и 91,72-93,63 % масс. в МК-ФС. Свободный углерод в МК-Кр содержится в количестве 1,96-3,28 % масс., в МК-ФС – 0,56-1,18 % масс., свободный кремний – в количестве 0,30-0,34 % масс. и 0,18-0,20 % масс. соответственно. Потери при прокаливании микрокремнезема МК-Кр составляют 2,36-2,94 %, при прокаливании микрокремнезема МК-ФС – 2,62-2,72 %.

Таблица 3 – Дифракционные характеристики тяжелой фракции микрокремнезема производства кремния

Межплоскостное расстояние d/n, нм	Интенсивность пика I, %	Фазовый состав		
0,3340	100	α-кварц	–	–
0,3250	23	–	–	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
0,2520	54	–	SiC	–
0,2410	15	α-кварц	–	–
0,2250	20	α-кварц	–	–
0,1544	23	–	SiC	–
0,1317	19	–	SiC	–
0,1260	17	–	SiC	–

Анализируя результаты фазового и химического анализов, можно сделать вывод о том, что различия в составе микрокремнезема, образующегося при производстве кремния и высококремнистого ферросилиция, немногочисленны и заключаются в следующем:

– свободный кремний содержится в кристаллической форме в микрокремнеземе МК-ФС и в аморфной – в микрокремнеземе МК-Кр. Это объясняется различными скоростями закалки возгонов: при производстве кремния пылегазовый поток орошается водой, при производстве ферросилиция охлаждение достигается за счет большого разбавления воздухом;

– железо содержится в различных формах: в виде магнетита в микрокремнеземе МК-ФС и шпинели $FeO \cdot Al_2O_3$ – в микрокремнеземе МК-Кр. Вероятно, небольшое содержание железа в сырьевых материалах при производстве кремния предопределяет возможность его кристаллизации только в составе сложных соединений, чаще шпинелидного типа;

– повышенное содержание свободного углерода в микрокремнеземе МК-Кр может быть связано с выносом углеродистого восстановителя с газовой фазой в результате практикуемого «рыхления» шихты;

– большее содержание примесей в микрокремнеземе МК-ФС объясняется использованием в технологическом процессе железосодержащих материалов и менее чистых кварцитов.

Таблица 4 – Химический состав микрокремнезема

Содержание SiO_2 и примесей, % масс.	Микрокремнезем	
	МК-Кр	МК-ФС
SiO_2	93,41-95,33	91,72-93,63
CaO	0,41-0,49	0,52-0,55
Fe_2O_3	0,81-0,91	0,62-1,43
MnO	0,03-0,05	0,24-0,32
MgO	следы	0,92-1,08
TiO_2	0,01-0,03	следы
$C_{своб.}$	1,96-3,28	0,56-1,18
$Si_{своб.}$	0,30-0,34	0,18-0,20
П.п.п.	2,36-2,94	2,62-2,72

Дисперсность и морфология частиц. Дисперсность и морфология частиц микрокремнезема исследовались методами БЭТ и электронной микроскопии.

Удельная поверхность микрокремнезема обоих видов составляет 20000-22000 $м^2$/кг. Изучение микрофотографий, полученных методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, показывает, что оба вида микрокремнезема в состоянии поставки представлены агрегатами шарообразной формы различных размеров, изменяющихся в широком диапазоне – от 100 до 600 нм. Отдельные агрегаты образованы шарообразными частицами преимущественно размера 50-80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности (рисунки 3 - 5).

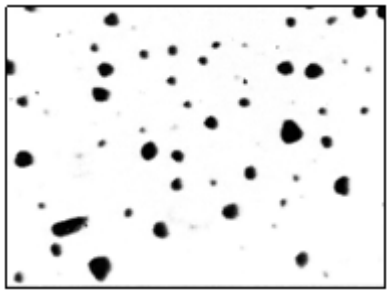
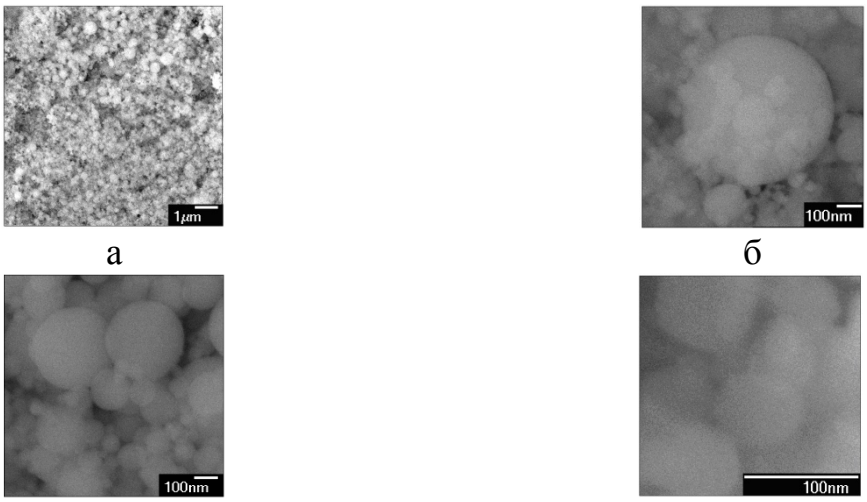


Рисунок 3 – Микрофотография (ПЭМ) микрокремнезема МК-ФС, × 20000

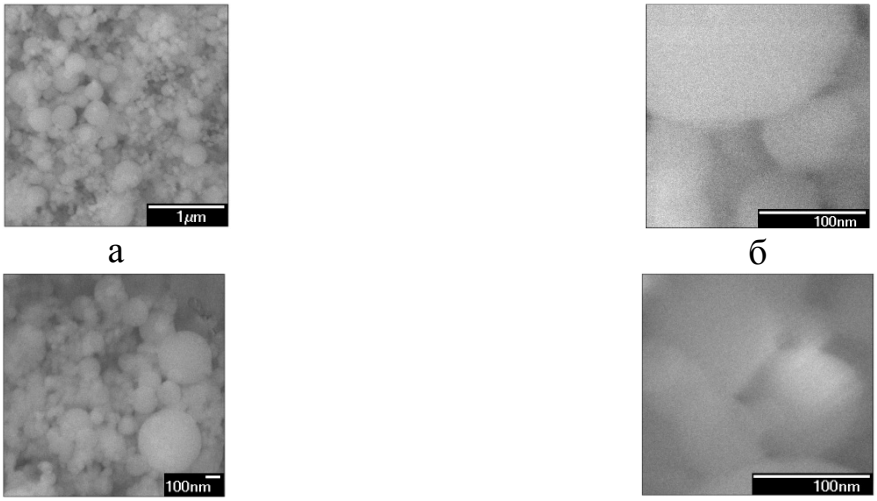


а б

в г

а – в состоянии поставки; б – морфологическая картина агрегата;
в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Рисунок 4 – Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезема МК-Кр



а б

в г

а – в состоянии поставки; б – агрегат шаровидной формы диаметром
240 нм; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Рисунок 5 – Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезема МК-ФС

Применение микрокремнезема в производстве безразмольного микропорошка карбида кремния

Вопросы кристаллохимии карбида кремния, аттестации его физико-механических и химических свойств, технологии производства и применения подробно рассмотрены в работе [15].

Карбид кремния – соединение SiC стехиометрического состава – кристаллизуется в двух основных модификациях: кубической со структурой сфалерита (β-SiC) и гексагональной плотноупакованной типа вюрцита (α-SiC).

Модификация α-SiC образует большое число гексагональных и ромбоэдрических политипов, наиболее распространенными среди которых являются 4-, 6- и 15-слойные. Высокие значения энергии кристаллической решетки и прочности химических связей обеспечивают сопоставимость физических свойств карбида кремния с аналогичными характеристиками алмаза. Для карбида кремния характерны высокие механические характеристики (твердость, модуль упругости), определяющие повышенную работоспособность материалов на его основе; сочетание большой теплопроводности и низкого коэффициента термического расширения, обусловливающие стойкость карбида кремния при больших скоростях нагрева и в стационарном тепловом режиме; полупроводниковый характер проводимости, высокое значение работы выхода электронов, позволяющие расширить области его применения. Высокая химическая устойчивость обеспечивает работоспособность материалов на основе карбида кремния в различных агрессивных средах.

Специфика термомеханических, электрофизических, физико-химических свойств карбида кремния предопределяет следующие направления его традиционного и перспективного применения:

– материалы на связках, представляющие собой гетерогенные комбинации, в которых зерна карбида кремния цементированы связками, отличающимися по своему составу и физико-химическим свойствам от основной фазы;

– керамика конструкционная и функциональная;

– композиционные материалы и покрытия;

– поверхностное и объемное модифицирование материалов.

Крупнейшими сферами использования карбида кремния являются металлургия (около 45 % мирового спроса), производство абразивов (до 30 %) и огнеупоров (до 25 %). Мировое потребление карбида кремния составляет 600-700 тыс. т в год.

Современное производство карбида кремния почти полностью основано на углеродотермическом способе Ачесона. По этому способу получение карбида кремния осуществляется периодическим блок-процессом в электропечах сопротивления мощностью 4,5-10,5 МВ·А при температуре 2500-2900 К. В качестве нагревателя служит коксовый керн, выкладываемый в центре печи, вокруг которого насыпается шихта из кварцевого песка и нефтекокса. Применение мелких, достаточно чистых и тщательно перемешанных материалов, медленного нагрева (6-7 ч) и длительной выдержки (20-22 ч) обусловливают протекание реакций, в т.ч. твердофазного типа, в режимах, близких к равновесным. Процесс развивается в практически неподвижной массе твердых реагентов с медленным перемещением фронта реакций от керна к наружной поверхности рабочего пространства печи. За время электротермического процесса в результате протекания химических реакций образуется кристаллический карбид кремния, а также продукты неполного восстановления: аморф, сростки, силоксикон. Значительная часть шихты играет роль теплоизоляции и не претерпевает заметного изменения состава. Полученный карбид кремния представляет собой кристаллы, сросшиеся в так называемые

друзы (куски), которые после разборки электропечи подвергаются дроблению и рассеву по фракциям. Товарной продукцией абразивных заводов является зерно карбида различной крупности: шлифзерно (размер 2500-160 мкм), шлифпорошки (размер 160-28 мкм), микропорошки (размер 63-10 мкм), тонкие микропорошки (размер 10-1 мкм). Весь комплекс операций, связанных с измельчением и классификацией карбида кремния с целью получения шлифматериалов, представляет отдельный технологический процесс, в котором основными являются следующие операции: 1) крупное, среднее и мелкое дробление; 2) грубое, среднее и тонкое измельчение; 3) обогащение шлифматериалов магнитной сепарацией для удаления примесей железа, накопленных в процессе измельчения карбида кремния; 4) химическое обогащение для удаления примесей кремния и его диоксида; 5) рассев абразивных порошков карбида кремния по фракциям; 6) гидравлическая классификация.

В настоящее время выпускают три вида карбида кремния: черный, зеленый и электротехнический. Химический состав зерна отечественного карбида кремния приведен в таблице 5 [15].

В таблице 6 приведены данные по допустимому содержанию основных примесей и магнитного материала в микропорошках карбида кремния.

Таблица 5 – Химический состав зерна карбида кремния, производимого в России

Вид карбида кремния	Массовая доля компонентов в SiC, % масс.				
	SiC	$C_{своб.}$	Si + SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
Черный	98,0-99,0	0,1-0,3	0,2-2,0	0,10-0,30	0,10-0,20
Зеленый	98,0-99,5	0,1-0,3	0,2-1,2	0,05-0,20	0,01-0,08
Электротехнический	98,0-99,0	0,1-0,3	0,1-2,0	0,10-0,30	0,20-0,30

Производство карбида кремния характеризуется следующими технико-экономическими показателями [15]: расход электроэнергии на 1 т продукта для карбида кремния черного 7000-8500 кВт·ч, зеленого – 8000-10000 кВт·ч, (25-35 % в структуре себестоимости), расход кварцевого песка 1750-2100 кг и нефтяного кокса 1000-1500 кг. Цена на зерно и порошки карбида кремния составляет (долл. США за т) для черного 1150-1500; зеленого 1650-1850.

Таблица 6 – Допустимые значения содержания отдельных компонентов в микропорошках карбида кремния зеленого марки 64С

Зернистость микропорошков	Массовая доля компонентов, % масс.			
	SiC	Fe_2O_3	$C_{своб.}$	Магнитный материал
М 63 – М 14 (63-14 мкм)	99,0-98,0	0,43-0,57	0,4	0,05
М 10 – М 3 (10-3 мкм)	97,0-93,0	0,71-0,68	0,4-0,7	0,05
М 2 – М 1 (2-1 мкм)	90,0	1,15	1,5	–

В течение достаточно длительного времени потребности металлургии, огнеупорного и керамического производств в карбиде кремния удовлетворялись за счет шлифматериалов абразивного назначения, что неоправданно повышало стоимость огнеупоров и керамики, а в металлургии в отдельных случаях делало применение карбида кремния технологически и экономически нецелесообразным. Ситуация усугублялась постоянным ростом цен на электроэнергию и ужесточением требований национальных экологических законодательств. В связи с этим главные производители карбида кремния – компании «Saint – Gobian» (Франция), «Exolon – ESK» (США – ФРГ), «Carborundum Co» (США), «H. Starck Co» (ФРГ) и др. – в 80-е годы разработали и освоили технологические процессы производства так называемого «безразмольного» карбида кремния, получаемого, как правило, из высокодисперсных шихт печным синтезом в виде микропорошков с последующим их химическим обогащением. В этот же период времени исследования в этом направлении проводились и в СССР и завершились с положительными научно-прикладными результатами, подтверждающими:

1) снижение температуры синтеза с 2500-2900 до 1900 К, т.е. на 600-1000°, продолжительности синтеза с 26-29 до 1 часа, расхода электроэнергии в 2-4 раза;

2) достижение содержания карбида кремния в продуктах синтеза до 90,0 %;

3) получение карбида кремния в виде микропорошков крупностью 1-5 мкм;

4) возможность использования для производства карбида кремния забалансового и техногенного сырья, например, низкокачественных песков, шунгитовых пород, микрокремнезема, коксовых пылей и мелочи, полукоксов;

5) возможность реализации производства карбида кремния в непрерывном режиме, например, с использованием туннельных, трубчатых вращающихся, шахтных печей.

В связи с этим, было принято решение о внедрении разработок на ряде предприятий Минстанкопрома. Однако происшедшие в стране на рубеже 80-90-х гг. XX века социально-экономические изменения не позволили реализовать намеченные планы.

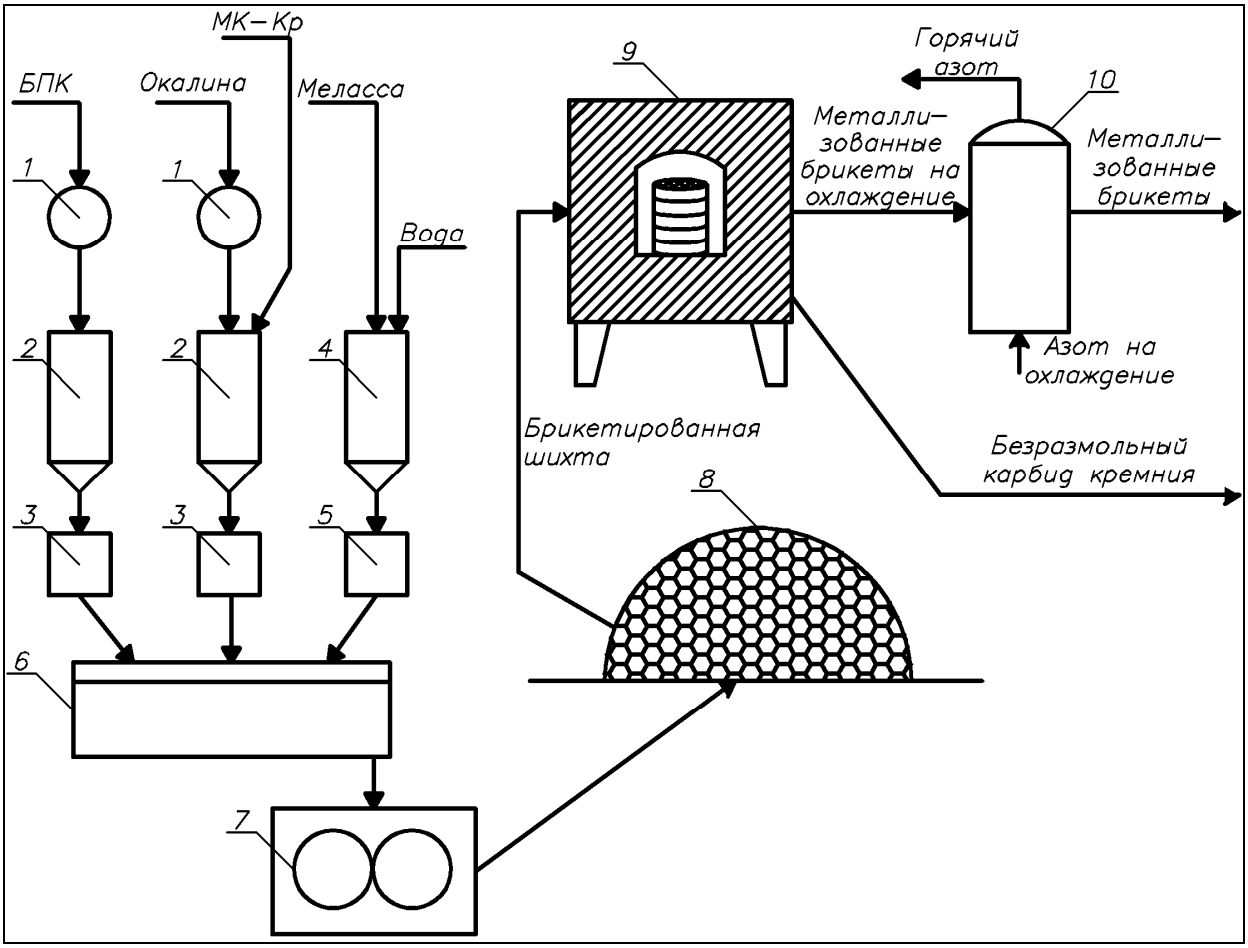
Таким образом, научное и технологическое обоснование и реализация производства отечественного «безразмольного» карбида кремния остается актуальной задачей, имеющей важное прикладное значение.

Технологическое опробование карбидизации микрокремнезема проведено в работе [16]. Получена опытная партия карбида кремния из микрокремнезема МК-Кр и буроугольного полукокса (БПК).

Аппаратурно-технологическая схема получения безразмольного микропорошка карбида кремния представлена на рисунке 6.

Карбид кремния получен в камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2,5/15 с дисилицид молибденовыми нагревателями в атмосфере воздуха. Температура карбидизации – 1650 °С, длительность карбидизации – 40 мин. Технологическая схема получения включала такие операции, как входной

контроль сырья, размол БПК, дозирование всех компонентов в заданных пропорциях, их смешение в двухшнековом смесителе, прессование подготовленной смеси в вальцевом прессе, выдержка готовых брикетов на открытом складе в течение суток, загрузка брикетов в графитовый контейнер, карбидизация брикетированной шихты в камерной электропечи сопротивления, охлаждение полученных продуктов, определение аттестационных характеристик карбида кремния, а также его упаковка.



1 – размольное устройство; 2 – дозировочные бункера; 3 – дозаторы; 4 – расходная емкость для водного раствора связующего; 5 – дозатор связующего; 6 – двухшнековый смеситель; 7 – вальцевый пресс; 8 – склад готовых брикетов; 9 – камерная электропечь сопротивления СНО-3.6.2,5/15

Рисунок 6 – Аппаратурно-технологическая схема получения карбида кремния

Основные качественные характеристики полученного карбида кремния представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Качественные характеристики карбида кремния

Показатель	Содержание в продукте, %							
	SiC	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe	SiO_2	$C_{своб.}$	$Si_{своб.}$
Значение	84,4-85,4	1,00-1,14	4,6-5,4	0,50-0,58	1,48-1,56	5,07-6,05	0,68-0,76	0,20-0,28

Сравнение достигнутых качественных показателей с аналогичными показателями, полученными в лабораторных условиях, свидетельствует о хорошей сходимости полученных результатов.

Для изучения возможности получения заказных партий карбида кремния проведен технико-экономический анализ. Расчеты учитывают затраты на подготовку исходного сырья, брикетирование и карбидизацию шихты. Расходные коэффициенты установлены по результатам балансовых исследований. Для оценки экономической эффективности получения карбида кремния определялись такие показатели, как его себестоимость и отпускная цена, а также чистая прибыль в год.

В структуре себестоимости карбида кремния установлено следующее распределение затрат, %: сырье, материалы и электроэнергия – 25,3; заработная плата и отчисления в социальные фонды – 63,4; содержание и эксплуатация оборудования – 7,5; общехозяйственные и коммерческие расходы – 3,8. Производительность печи в условиях односменной работы с коэффициентом использования оборудования 0,58 составляет 84 т/год. При этом отпускная цена продукта составляет 47000 руб./т. Рыночная цена микропорошка карбида кремния составляет в среднем 60000-120000 руб./т. Экономическая эффективность замены безразмольным карбидом кремния его абразивных микропорошков составляет от 13 до 73 тыс. руб./т.

Сравнение достигнутых качественных и стоимостных показателей с аналогичными показателями для микропорошков карбида кремния, поставляемых отечественными и зарубежными фирмами, свидетельствует об определенных конкурентных перспективах разработанного технологического решения.

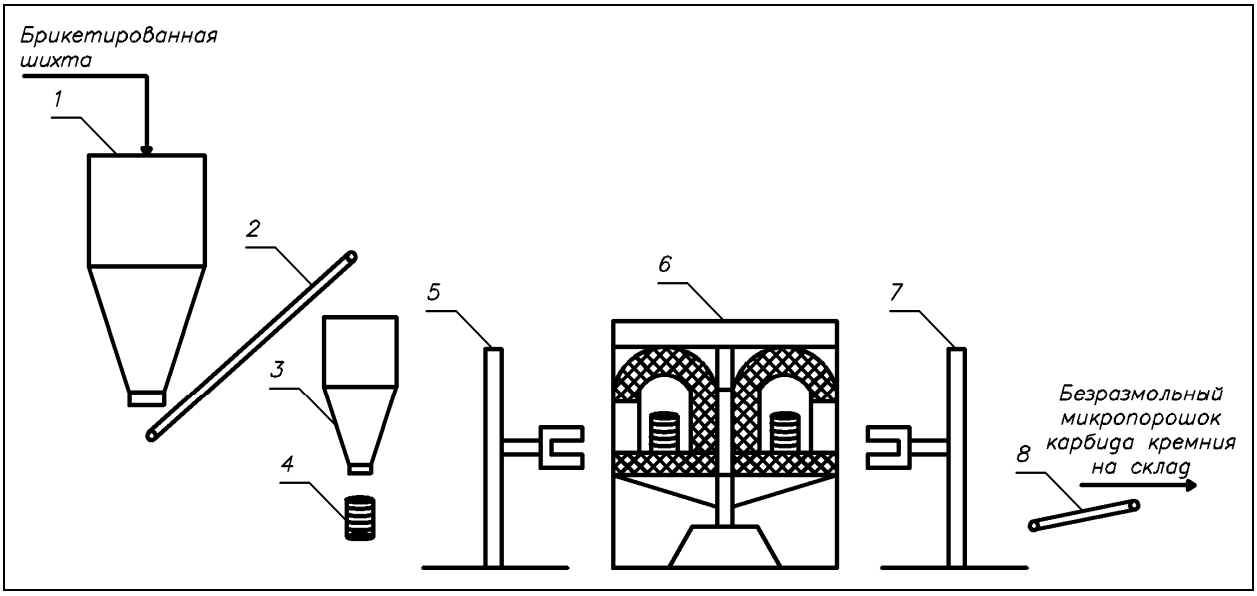
Для предприятия ЗАО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область) разработаны технические предложения по промышленной реализации процесса карбидизации шихты, содержащей МК-Кр и БПК [16].

В ЗАО «Кремний» в год производится около 33 тыс. т рафинированного кремния и улавливается 15 тыс. т/год микрокремнезема МК-Кр. В условиях ЗАО «Кремний» предлагается организовать производство карбида кремния по следующей технологической схеме (рисунок 7).

В качестве основного агрегата для получения безразмольного карбида кремния на основе МК-Кр и БПК предлагается использовать карусельную электропечь сопротивления, транспортирующим узлом в которой служит под, выполненный в виде кольца. Под непрерывно вращается, перемещая загруженные контейнеры в печном пространстве. Под и рабочая камера печи вы-

полнены из керамики и не имеют металлических деталей, ограничивающих температуру применения.

Брикеты на основе МК-Кр и БПК из загрузочного бункера (1) ленточным транспортером (2) подаются в автоматический дозатор (3), с помощью которого производится загрузка брикетов в графитовые контейнеры (4). После загрузки брикетов графитовые контейнеры (4) автоматическим манипулятором (5) перемещаются на под карусельной электропечи сопротивления (6). Температура в рабочей камере печи составляет 1650 °С, время оборота пода – 40 мин. После подхода графитового контейнера к разгрузочному отверстию (через один оборот пода), контейнер извлекается из печи с помощью автоматического манипулятора (7), после чего полученный безразмольный карбид кремния высыпается в закрытый транспортер (8), охлаждается и подается на упаковку.



1 – бункер брикетированной шихты; 2 – ленточный транспортер; 3 – автодозатор; 4 – графитовый контейнер; 5, 7 – автоманипулятор; 6 – карусельная электропечь сопротивления; 8 – закрытый транспортер

Рисунок 7 – Технологическая схема производства безразмольного микропорошка карбида кремния в карусельной электропечи сопротивления

Также технологией предусматривается получение полукокса из бурых углей Мугунского месторождения Иркутской области по технологии «ТЕРМОКОКС-КС». Для этого предлагается переоборудовать один из энергетических котлов котельной разреза на выпуск данной продукции.

Для изготовления брикетированной композиции на основе МК-Кр и БПК необходимо 15 тыс. т МК-Кр, 10,8 тыс. т БПК и 2,58 тыс. т мелассы в год. Количество исходных брикетов составит 28 тыс. т/год, количество безразмольного микропорошка карбида кремния – 10 тыс. т/год. Безразмольный микропорошок карбида кремния предлагается использовать для изготовления бортовых блоков для алюминиевых электролизеров. Преимуществом карби-

докремниевых футеровок по сравнению с угольными является высокое сопротивление окислению на воздухе, химическому воздействию электролита. Использование блоков позволяет уменьшить толщину бортовых стенок, сформировать гарнисаж, увеличить геометрические размеры анода и повысить производительность. Цена на карбидокремниевые блоки составляет около 130 тыс. руб./т. Таким образом, при годовом производстве блоков из безразмольного микропорошка карбида кремния в количестве 10 тыс. т выручка от их реализации может составить 1,3 млрд. руб./год.

Заключение

Проведено реферативно-аналитическое исследование возможности утилизации кремнеземсодержащей пыли (микрокремнезема), образующейся при электроплавке кремния и ферросилиция в руднотермических печах, в производстве карбмда кремния, включающее:

1) Описание с целью анализа условий образования микрокремнезема полной схемы массопереноса в руднотермической печи с учетом всех возможных межфазных взаимодействий, а также взаимодействий в парогазовой фазе, печах при плавке кремния и ферросилиция. Рассмотрена балансовая схема образования монооксида кремния в рудно-термических печах при плавке кремния и ферросплавов и проведен анализ процессов, обусловливающих образование микрокремнезема при производстве ферросилиция. Схема включает образование микрокремнезема:

- в печи, в зоне температур 1400-1800 К в результате взаимодействий в газовой фазе монооксидов кремния и углерода; в низкотемпературных зонах вследствие диспропорционирования монооксида кремния; в случае очень высоких скоростей охлаждения газовой фазы при непосредственной конденсации монооксида кремния. Значительная часть микрокремнезема, образовавшегося на этом этапе, возвращается в процесс;
- в результате реакций окисления на колошнике, протекающих, в основном, в открытых печах;
- из-за механического уноса мелких фракций шихты.

Вследствие развития вторичных реакций и реакций окисления концентрация карбида кремния, кремния и углерода в пылевых выбросах невелика, и микрокремнезем состоит, преимущественно, из диоксида кремния.

2) Анализ результатов комплексной физико-химической аттестации микрокремнезема, образующегося при производстве кремния (ЗАО «Кремний») и высококремнистых сплавов (АО «Кузнецкие ферросплавы»), включающая определение фазового и химического составов, дисперсности и морфологии частиц.

Установлено присутствие в микрокремнеземе обоих видов, наряду с кремнеземом, оксидов кальция, алюминия, железа, фосфора, магния, марганца, титана, а также свободного углерода и кремния. Количественные различия в химическом составе, касаются, в основном, содержания кремнезема, соединений железа и свободного углерода; дисперсность и морфология частиц микрокремнезема исследованы методами БЭТ и электронной микроскопии.

Частицы микрокремнезема имеют сферическую форму, их крупность находится в пределах 0,01–0,04 мкм, величина удельной поверхности составляет 20000–22000 $м^2$/кг.

3) Изучение технических предложений промышленного уровня по карбидизации микрокремнезема, выявившее в качестве приоритетного вариант организации производства безразмольного микропорошка карбида кремния в карусельной электропечи сопротивления в условиях ЗАО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область). Вариант предусматривает также получение БПК из бурых углей Мугунского месторождения Иркутской области по технологии «ТЕРМОКОКС-КС». Переработка в год 28 тыс. т брикетов (МК-Кр + БПК + меласса) обеспечивает получение 10 тыс. т микропорошка карбида кремния размерного диапазона 0,2 – 1,0 мкм, и в дальнейшем 10 тыс. т карбидокремниевых футеровочных материалов для алюминиевых электролизеров, выручка от реализации которых может составить 1,3 млрд. руб./год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникин А.Е. Термодинамический анализ процессов карбидообразования в системах Si-O-C, Si-O-C-H / А.Е. Аникин, Г.В. Галевский // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : тр. XVIII Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2014. – С. 111–115.

2. Полях О.А. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О.А. Полях, В.В. Руднева, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский, А.Е. Аникин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – № 8. – С. 5–12.

3. Polyakh O.A. Silicon-Carbide Production from Steel-Plant Wastes / O.A. Polyakh, V.V. Rudneva, N.F. Yakushevich, G.V. Galevskii, A.E. Anikin // Steel in Translation. – 2014. – Vol. 44. – № 8. – P. 565–572.

4. Никишанин М.С. Кинетика восстановления кремнезема различными углеродистыми восстановителями / М.С. Никишанин, А.В. Сафонов, В.М. Динельт, А.Е. Аникин // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2008. – Вып. 21. – С. 9–11.

5. Полях О.А. Применение отходов коксохимического производства в электротермии карбида кремния / О.А. Полях, А.Е. Аникин, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования: Сб. материалов II Всерос. науч.-практ. конф. [Электронный ресурс]. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2014.

6. ЗАО «Кремний» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rusal.ru/about/10.aspx. – 26.11.2014. – Загл. с экрана.

7. «Кремний-Урал» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rusal.ru/about/1.aspx. – 26.11.2014. – Загл. с экрана.

8. Обзор рынка ферросилиция в СНГ. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: ИнфоМайн, 2012. – 114 с.

9. Максимов А.А. Годовой отчет по результатам работы за 2013 год / А.А. Максимов, Е.А. Фетисова. – Новокузнецк: ОАО «Кузнецкие ферросплавы», 2014. – 18 с.

10. Братский завод ферросплавов, статистика производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.infogeo.ru /metalls /proizv /?act = show&firm =2374. – 26.11.2014. – Загл. с экрана.

11. ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат», статистика производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.infogeo.ru/metalls/proizv/?act=show&firm=2094. – 26.11.2014. – Загл. с экрана.

12. Микрокремнезем [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://mk-78.ru/catalog/Mikrokremnezem. – 13.12.2014. – Загл. с экрана.

13. ТУ 5743-048-02495332-96. Микрокремнезем конденсированный. Технические условия. – Введ. 01.08.96. – М.: Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона НИИЖБ, 1996. – 16 с.

14. Аникин А.Е. Исследование физико-химических характеристик пылевидного микрокремнезема производства кремния и железо-кремнистых сплавов / А.Е. Аникин, О.А. Полях, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2014. – Вып. 33. – С. 104–113.

15. Гаршин, А.П. Абразивы и материалы конструкционного назначения на основе карбида кремния / А.П. Гаршин, В.М. Шумячер, О.И. Пушкарев. – Волгоград: ВИСТех (филиал) ВолГАСУ, 2008. – 189 с.

16. Аникин А.Е. Развитие научных и технологических основ применения буроугольного полукокса при синтезе карбида кремния / А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Серия Металлургия и материаловедение. – 2015. – № 1(214). – С. 139–147.

УДК 621. 762

Т.И. Алексеева[1], Г.В. Галевский[1], В.В. Руднева[1], С.Г. Галевский[2]

[1]ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

[2]ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург

ПЛАЗМОСИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ: НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОСОБЕННОСТИ НАНОСОСТОЯНИЯ

Объектом исследования является процесс и технология плазмометаллургического производства карбида циркония. Проведен анализ и систематизация сведений о физико-химических свойствах карбида циркония. Выявлены способы получения карбида циркония в нанокристаллическом состоянии. По результатам термодинамического моделирования плазменного синтеза карбида циркония установлено, в системах Zr–C–H–N и Zr–C–O–H–N образование карбида циркония термодинамически возможно по газофазным реакциям с участием паров циркония и циана, т.е. по схеме «пар-кристалл», что позволяет прогнозировать достижение его высокого выхода в реальных условиях плазмосинтеза. В результате экспериментального исследования плазмосинтеза получен порошок карбида циркония в виде ограненных частиц кубической формы размерного диапазона от 10 до 40 нм. Спрогнозированы области эффективного применение карбида циркония в наносостоянии в производстве поликристаллических сверхтвердых материалов и изделий из них, при электроосаждении композиционных металломатричных покрытий в гальванотехнике, формирование защитных смачиваемых покрытий катодов электролизеров в металлургии алюминия.

The object of the study is the process and technology of plasma-metallurgical production of zirconium carbide. The analysis and systematization of information on the physicochemical properties of zirconium carbide has been carried out. The methods of obtaining carbide in the nanocrystalline state have been revealed. According to the results of thermodynamic modeling of plasma synthesis of zirconium carbide, the formation of zirconium carbide in Zr-C-H-N and Zr-C-O-H-N systems is thermodynamically possible by gas-phase reactions involving zirconium and cyanide vapors, i.e. according to the "steam-crystal" scheme, which allows to predict the achievement of its high yield under real conditions of plasmosynthesis. As a result of an experimental study of plasmosynthesis, a

zirconium carbide powder was obtained in the form of faceted cubic-shaped particles of a size range from 10 to 40 nm. Areas of effective application of zirconium carbide in the nanostate in the production of polycrystalline superhard materials and products thereof, in the electrodeposition of composite metal matrix coatings in galvanic engineering, the formation of protective wettable coatings for the cathodes of electrolyzers in aluminum metallurgy are predicted.

Введение

Целью данной работы является разработка с использованием результатов теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научных и технологических основ получения нанокристаллического карбида циркония.

Актуальность выбранной темы. Одной из важнейших задач современного материаловедения является получение материалов для работы в экстремальных условиях – при высоких температурах и напряжениях, под воздействием агрессивных сред и т.п. В решении этих задач существенная роль принадлежит использованию соединений тугоплавких металлов с бором, углеродом, азотом, кремнием – боридов, карбидов, нитридов и силицидов, которые, наряду с высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают жаростойкостью и жаропрочностью, специфическими физическими и химическими свойствами. Среди карбидов переходных металлов карбид циркония по сочетанию специальных свойств входит в лидирующую группу, уникально совмещая такие практически значимые свойства, как твердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость в жидких, газовых и металлических средах, износостойкость.

Карбид циркония ZrC, исследованный и введенный в обращение научной школой известного российского ученого-материаловеда Самсонова Г.В. более 50 лет назад, до сих пор востребован в технологии различных материалов: металлокерамических инструментальных и конструкционных, огнеупорных и абразивных, для модифицирования покрытий. Анализ современной научно-технической информации отражает тенденцию перехода от применения карбида циркония крупнозернистому к микро- и нанокристаллическому, что обусловлено стремлением ученых и технологов-практиков к достижению качественно-нового уровня эксплуатационных свойств материалов и покрытий на его основе.

Основу современного производства карбида циркония составляет карботермический способ. Карботермический способ реализуется в нескольких технологических вариантах и применяется для получения карбида циркония при использовании его в составе материалов для абразивной обработки, напыления и наплавки, защитных покрытий. Однако стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка карбида циркония полностью закрывается зарубежными поставщиками, среди которых такие компании как «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (США), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. Co» (Китай), «NEOMAT Co» (Латвия), «Plas-

maChem GmbH» (Германия). Это обусловливает необходимость развития российской нанотехнологии карбида циркония.

В связи с этим исследование и технологическая реализация процессов карбидообразования при плазмометаллургической переработке цирконий-углеродсодержащего сырья является важной научно-практической задачей, имеющей большое значение для развития отечественной технологии многофункциональных соединений циркония, а также эффективного решения инновационных задач прикладного материаловедения.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

1. На основе моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, карбидообразования, протекающих в системах C-H-N, Zr-C-H-N, Zr-C-O-H-N , для технологического варианта получения ZrC описаны закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов карбидообразования и прогнозированы условия образования ZrC в различных реакционных средах (соотношение компонентов, температура, состав газовой фазы, степень превращения цирконий-углеродсодержащего сырья в ZrC).

Научно обоснованы и экспериментально определены рациональные составы и дисперсность цирконий-углеродсодержащих шихт, составы и начальная температура газа-теплоносителя, температура закалки продуктов карбидообразования, обеспечивающие получение карбида циркония с содержанием ZrC 93,61–94,12 %. Для исследуемых технологических вариантов получены уравнения, описывающие зависимости содержания ZrC от основных технологических факторов: соотношения реагентов, состава газа-теплоносителя, температур.

Определены физико-химические характеристики карбида циркония в наноразмерном состоянии: кристаллическая структура, фазовые и химические составы, дисперсность, морфология, окисленность, термоокислительная устойчивость.

Практическая ценность проведенных исследований заключается в следующем:

1. Разработан на основе интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований непрерывный технологический процесс получения карбида циркония в плазмометаллургическом реакторе, включающий плазмогенерацию, плазмообработку цирконий-углеродсодержащего сырья, образование ZrC, принудительное охлаждение и выделение его из потока отходящих от реактора технологических газов.

2. Проведено в производственных условиях ООО «Полимет» в плазмометаллургическом трехструйном вертикальном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт опробование и подтверждение достоверности технологических режимов получения карбида циркония.

3. Прогнозирована на основе сформированных представлений об особенностях физико-химических свойств нанокристаллического карбида циркония возможность применения его в функциональных защитных покрытиях.

Постановка задачи

Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

1) Анализ современных технологических решений в производстве и применении карбида циркония, определение доминирующих тенденций и перспектив, обоснование и выбор приоритетных направлений исследования;

2) Теоретический анализ и экспериментальное исследование процессов карбидообразования в условиях плазмометаллургического реактора: определение характеристик сырья, моделирование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, оптимизация состава шихты и технологических факторов;

3) Аттестация физико-химических свойств карбида циркония в нанокристаллическом состоянии;

4) Разработка технических предложений по эффективному применению нанокристаллического карбида циркония.

Технологические решения в производстве и применении карбида циркония: анализ, оценка и определение доминирующих тенденций (обзор научно-технической литературы)

Физико-химические свойства карбида циркония: анализ, систематизация, оценка прикладной значимости. В системе установлено существование одного соединения – монокарбида циркония с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl и параметром а=0,4692 нм (пространственная группаO^5_h–Fm3m (рисунке 1) [1]. По своей структуре ZrC может быть отнесен к фазам внедрения.

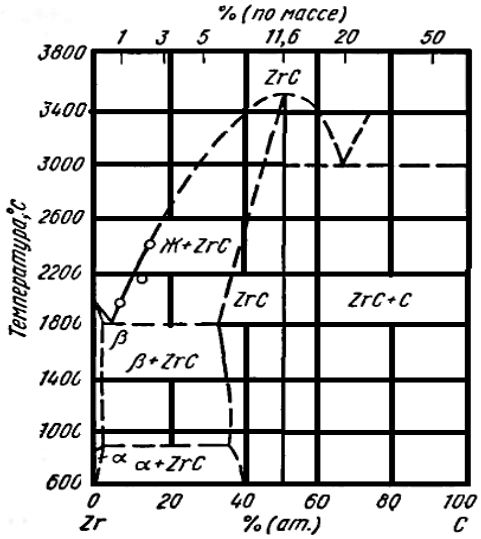


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Zr - C

Анализ физико-химических свойств карбида циркония приведен в работе [2]. Физические, химические, механические и адгезионные свойства карбида циркония представлены в таблице 1 [2-4].

Таблица 1 – Физические, химические, механические и адгезионные свойства карбида циркония

Свойства, ед. изм.	ZrC
Теплофизические свойства	
$T_{пл}$, $T_{кип}$, К	3803; 5373
Теплоемкость–C_{p298}, Дж/(моль·К) Теплопроводность – λ_{298}, Вт/(м·К), Т=300К К/т терм.расш.,$К^{-1}10^{-6}$, Т =300К	37,91 11,6 7,01
Стойкость против окисления	
Температура, К/Время окисления, ч	Изменение массы, кг/$м^2$
1373/1,5; 1373/3; 1373/5	~$22,5\cdot10^{-2}$; ~$40\cdot10^{-2}$;~$55\cdot10^{-2}$
Стойкость в жидких средах	
Растворитель	Нерастворимый остаток,%
HNO_3 (1:1); H_2SO_4 (плотность 1,84); H_3PO_4 (плотность 1,21); H_3PO_4 (1:3); $HClO_4$ (плотность 1,35);	76/6; 97/99; 96/88; 98/2; 97/2
Механические свойства	
Плотность, $\rho\cdot10^3$, кг/$м^3$; модуль упругости, Е , ГПа; микротвердость, H_μ, Па·10^{-9}	6,66; 4,12; 29,0
Предел прочности при растяжении, предел прочности при сжатии; предел прочности при изгибе $\delta\cdot10^{-8}$, Па (Т=300К)	10,5; 18,0; 4,4-6,0
Адгезионные свойства	
Расплавленный металл	Угол смачивания, град/температура, К
Al; Si; Fe; Co	вакуум 150/1273; вакуум 22/1773; вакуум 40/1823; вакуум 30/1723

Проведенный анализ доступной научно-технической и технологической литературы подтверждает, что карбид циркония входит в группу материалов, соответствующих категориям «тугоплавкость», «сверхтвердость», «жаростойкость» и «жаропрочность», без которых невозможно решение многих инновационных задач [2]. Системные исследования карбида циркония в нанокристаллическом состоянии с использованием современной приборно-аналитической базы практически не проводились.

Технологические решения в производстве и применении карбида циркония. Анализ современного состояния производства карбида циркония приведен в работе [5]. Известные способы производства карбида циркония представлены в виде схемы на рисунке 2 [1, 5].

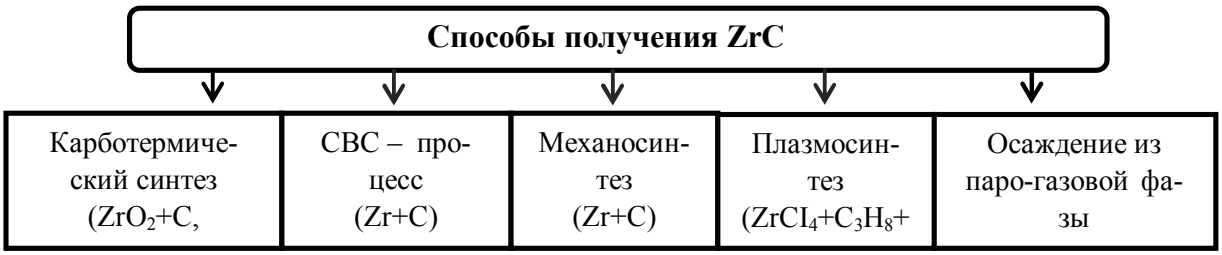


Рисунок 2 – Известные способы производства карбида циркония

Проведенный анализ позволяет выявить, что два способа – механосинтез и плазмосинтез направлены на получения карбида в нанокристаллическом состоянии. Механосинтез карбида циркония, реализуемый обычно в высокоэнергетических мельницах с использованием шихты цирконий-углерод, ориентированный преимущественно на получении препаративных количеств нанопорошка карбида размерного диапазона 5-200 нм для исследования особенностей его физико-химических свойств в наносостоянии и обоснованного поиска новых областей применения, в течение последних 20 лет не претерпел существенных технологических и аппаратурных изменений и модернизаций и по своим показателям по-прежнему может быть отнесен к лабораторным [6-8].

Плазмосинтез карбида циркония – первая в его технологической истории попытка создания непрерывного процесса. Технологические основы плазмосинтеза, заложенные на рубеже 70-80 годов прошлого столетия, предполагают совместную переработку ZrCl4 и пропан-бутановой технической смеси в плазменном потоке аргона и водорода, закалку продуктов плазмообработкой и их улавливание, внереакторную термическую обработку в инертной среде. Плазменный реактор мощностью 16,5 кВт обеспечивает годовой объем производства до 1 т карбида циркония, содержащего, %: ZrC 93,0-97,0; углерода свободного 0,5-1,5; кислорода 2,0-5,0, в виде нанопорошка с частицами размерного диапазона 10-100 нм. Сам спооб, оборудование и аппаратурно-технологическая схема для его реализации были освоены сначала для производства заказных партий в условиях СКТБ неорганических материалов АН Латвии, а затем позднее и в настоящее время для малотоннажного производства в условиях фирмы «NEOMAT Co» (Латвия) [5]. Достигнутые показатели позволяют рассматривать плазмосинтез как наиболее перспективный из известных способ получения карбида циркония в наносостоянии [9].

Карбида циркония стандартной гранулометрии положительно опробован в составе твердых сплавов, антиэмиссионных, абразивных и коррозионностойких покрытий, что позволяет спрогнозировать его эффективного применение в наносостоянии в производстве поликристаллических сверхтвердых материалов и изделий из них, при электроосаждении композиционных металломатричных покрытий в гальванотехнике, формирование защитных смачиваемых покрытий катодов электролизеров в металлургии алюминия [10-12].

Анализ отечественного и мирового рынка карбида циркония и его сегментов свидетельствует о достаточно разнообразных предложениях произво-

дителей, ориентирующихся главным образом на поставку карбида циркония для абразивов и огнеупоров, высокотехнологических объектов (пленочные покрытия, металлокерамические мишени), решения задач исследовательского характера. Предлагаемый к реализации карбид циркония значительно отличается по химическому составу, дисперсности, уровню цен, объемам поставок. При этом рынок нанокристаллического карбида циркония обеспечивается главным образом зарубежными производителями, что обусловливает необходимость отечественного освоения его производства как единственного направления эффективного импортозамещения [12].

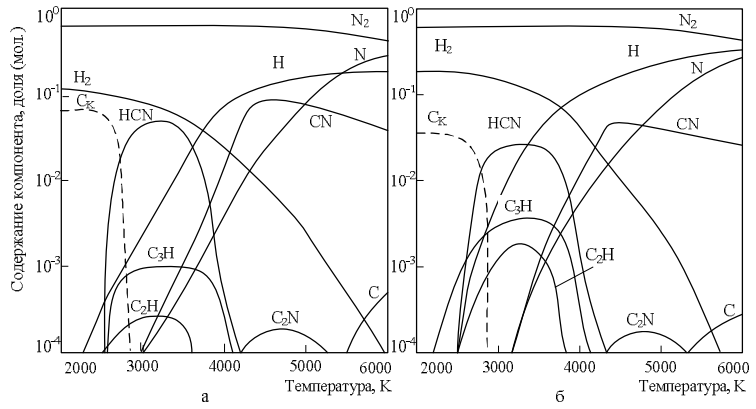
Теоретическое исследование

Теоретическое исследование включает термодинамическое моделирование плазмосинтеза карбида циркония.

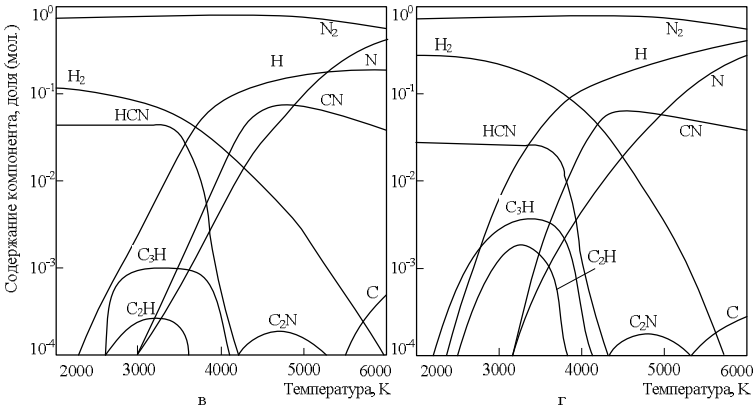
Термодинамическое моделирование плазмосинтеза карбида циркония: цели, задачи, объекты. Термодинамическое моделирование процессов синтеза проведено с целью прогнозирования оптимальных условий получения карбида циркония (соотношения компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазменных технологий эффективную переработку дисперсного сырья [13-14].

Объектами термодинамического моделирования являлись системы C-H-N, Zr-C-H-N и Zr-O-C-H-N, что обусловлено возможностью использования в качестве цирконийсодержащего сырья циркония и его диоксида, углеводородного сырья – метана, плазмообразующего газа – азота. При расчетах рассматривалась область температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным методом». Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA», имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. Соотношения исходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Анализ и результаты термодинамического моделирования плазмосинтеза карбида циркония. Анализ системы C-H-N (рисунок 3), выявил в равновесных условиях при 2800-3800К присутствие HCN, CN, C_3H, C_2H. При этом до 98 % углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN. Квазиравновесные условия, отличающиеся значительным расширением температурной области стабильности циановодорода (2000-3800 К), позволяют получить состав конечных продуктов и основные показатели процесса, соответствующие экспериментальным данным.



а – C:H:N=0,75:3:20; б – C:H:N=0,75:6:20



в – C:H:N=0,75:3:20; г– C:H:N=0,75:6:20

Рисунок 3 – Равновесный (а, б) и квазиравновесный (в, г) состав системы C–H–N в зависимости от соотношения компонентов и температуры

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – H – N приведены на рисунке 4. В этой системе образование ZrC возможно по реакции

$$Zr_г + CN_г = ZrC_к + 0{,}5N_{2т} \qquad (1)$$

100%-ный выход ZrC достигается при стехиометрическом соотношении компонентов Zr:C в интервале температур 2300 – 4000 К. При избытке карбидизатора (соотношение Zr:C=0,25:0,375) в условиях равновесия продуктом синтеза является карбид-углеродная композиция, содержащая 2,8% свободного углерода. В условиях квазиравновесия при избытке карбидизатора циановодород устойчив в области температур 2300 – 3800К, что делает возможным получение карбида, не загрязненного пиролитическим углеродом. При температуре ниже 2300К термодинамически возможным становится взаимодействие карбида с азотом по реакции

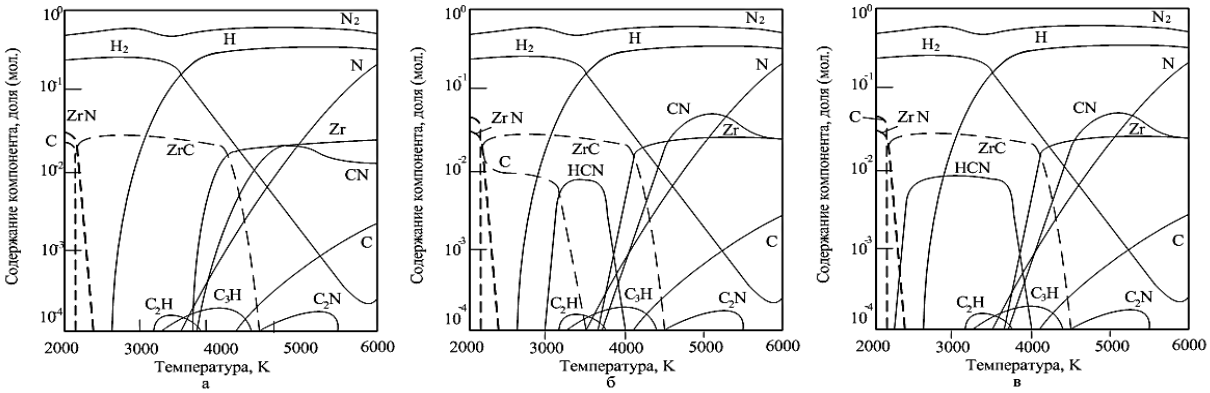
$$ZrC_к + N_2 = ZrN_к + 0{,}5N_{2г} \qquad (2)$$

Результаты термодинамических расчетов системы Zr – C – O – H – N приведены на рисунке 5. При изменении соотношения Zr:O:C от 0,25:0,50:0,19 до 0,25:0,50:0,75 степень превращения циркония в карбид изменяется от 0,25 до 1. Карбид циркония устойчив в интервале температур

2300 – 4000К. Образование ZrC возможно по реакциям (1) – до 98,5 % и (3) – до 1,5 %

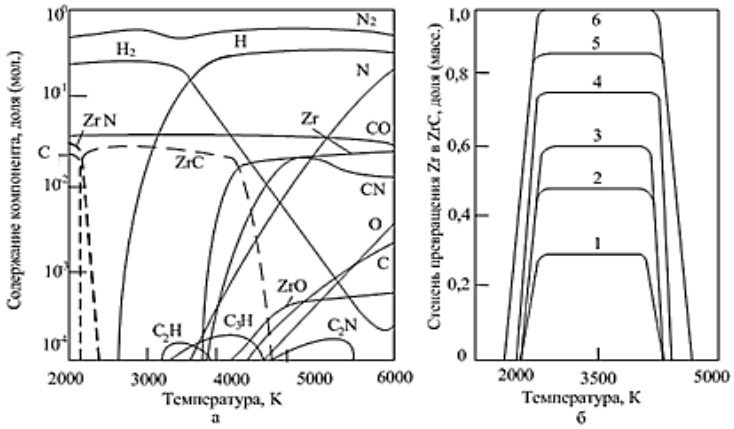
$$ZrO_г + 2CN_г = ZrC_к + CO_г + 0,5N_{2г} \quad (3)$$

При температуре ниже 2300К термодинамически возможной становится реакция (2), приводящая к образованию нитрида ZrN.



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:H:N=0,25:0,25:1:20; б) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:H:N=0,25:0,375:1,5:20; в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:H:N=0,25:0,375:1:20

Рисунок 4 – Результаты термодинамических расчетов системы Zr–C–H–N



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении Zr:C:O:H:N=0,25:0,75:0,50:3:20; б) зависимость степени превращения Zr в ZrC от соотношения Zr:C=0,25:0,20 (1); 0,25:0,375 (2): 0,25:0,47 (3): 0,25:0,56 (4); 0,25:0,66 (5); 0,25:0,75 (6)

Рисунок 5 – Результаты термодинамических расчетов системы Zr–C–O–H–N

Таким образом, установлено:

- в системе C–H–N в равновесных условиях 100%-ная газификация углерода достигается в интервале температур 2800-3800К за счет образования

циановодорода и углеводородных радикалов. До 98% углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN; Квазиравновесные условия, исключающие образование конденсированного углерода, позволяют расширить температурный интервал термодинамической устойчивости циановодорода до 2300К;

- в системах Zr–C–H–N и Zr–C–O–H–N образование карбида циркония термодинамически возможно по газофазным реакциям с участием паров циркония и циана, т.е. по схеме «пар-кристалл», что позволяет прогнозировать достижение его высокого выхода в реальных условиях плазмосинтеза;

- по результатам термодинамического моделирования подтверждена целесообразность экспериментального исследования предлагаемого варианта плазмосинтеза карбида циркония.

Экспериментальное исследование плазмосинтеза карбида циркония

Рисунок 6 – Плазмометаллургический реактор

Плазмометаллургический реактор и его технические характеристики. Для экспериментального исследования плазмосинтеза карбида циркония использовался трехструйный плазмометаллургический реактор, созданный совместными усилиями СибГИУ и НПФ «Полимет» (рисунок 6), включающий также системы электро-, газо-, водоснабжения и вентиляции, контрольно-измерительных приборов и автоматики, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов плазмообработки. Теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики реактора приведены в таблице 2, а методы их экспериментального определения и расчета описаны в работе [15].

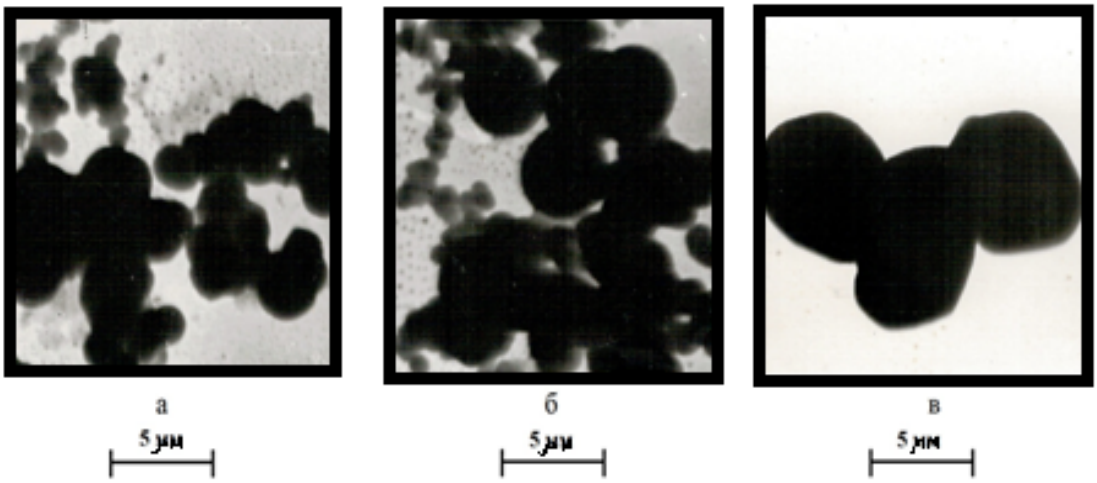
Сырье и технологические газы. Выбор порошкообразного сырья и газов – восстановителя и теплоносителя осуществлен по результатам моделирования взаимодействия сырьевого и плазменного потоков. Их характеристики приведены в таблице 3. Микрофотография диоксида циркония приведена на рисунке 7. Можно видеть, что диоксид циркония маркой ЦрО-1 представляет порошок размерного диапазона 0,5 – 5 мкм с частицами округлой формы, склонными к агрегированию.

Таблица 2 – Основные характеристики реактора

Характеристики	Значения
Мощность, кВт; удельная электрическая мощность, МВт/м^3	150; 2140
Тип реактора	трехструйный прямоточный вертикальный
Тип плазмотрона, мощность, кВт	ЭДП-104А, 50
Плазмообразующий газ; футеровка канала реактора	Азот; диоксид циркония
Масса нагреваемого газа, кг/ч; внутренний диаметр, м; объем реактора, м^3	32,5; 0,054; 0,002
Температура плазменного потока, температура футеровки, К	5400 (L*=0) – 2600 (L=20); 1650 (L=0) – 500 (L=20)
Ресурс работы, - анода, - катода, ч	3000-3200; 100-110
Загрязнение карбида циркония продуктами эрозии, % - анода; - катода	Cu – 0,0001; W – 0,000002
L* - относительная длина реактора	

Таблица 3 – Основные характеристики порошкообразного сырья и технологических газов.

Порошкообразное сырье и технологические газы	Содержание основного вещества, % не менее
Диоксид циркония ЦрО ГОСТ 21907-76, изм.	99,0
Метан (природный газ)	93,6 (этан-3,0; пропан-2,18; бутан-1,18)
Технический водород ГОСТ 3022 – 80, изм	99,8
Технический азот ГОСТ 9293-84, изм.	99,5 (содержание кислорода не более 0,5)



а – агрегат; б – частицы и агрегаты; в – частицы

Рисунок 7 – Микрофотография диоксида циркония

Методы исследования продуктов плазмосинтеза

Продукты плазмосинтеза, уловленные в рукавном фильтре, исследовались с использованием рентгеновского, химического и электронно-микроскопического анализов, метода БЭТ для определения удельной поверхности (рисунок 8) [16].

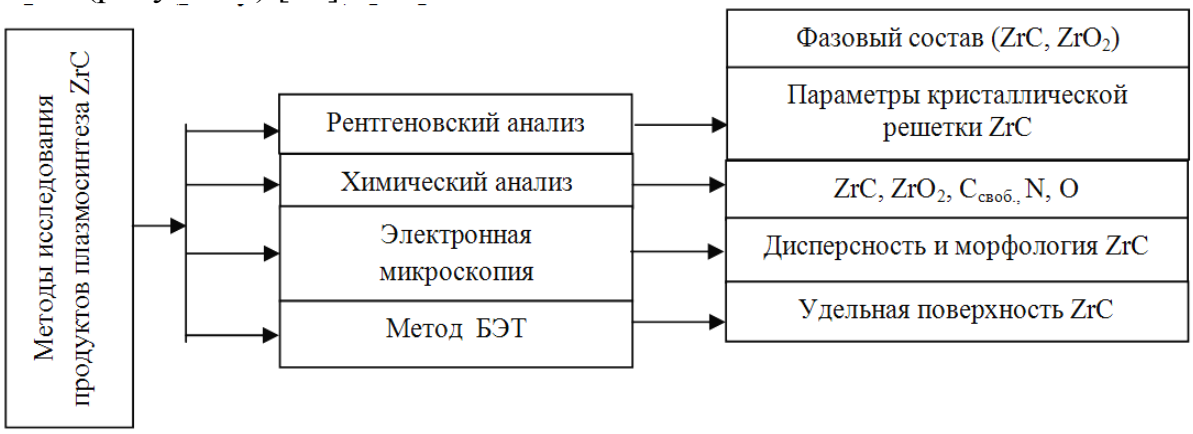


Рисунок 8 – Методы исследования продуктов плазмосинтеза карбида циркония

Применение метода планируемого эксперимента. Исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, позволяющего найти зависимость выхода (содержания) целевого продукта от определяющих факторов в виде интерполяционных уравнений [17]. В качестве модели выбран неполный квадратичный полином в

$$\tilde{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i + \sum_{i \prec j}^{n} b_{ij} x_i \cdot x_j , \qquad (4)$$

где $\tilde{y}$ – параметр оптимизации; b_0, b_i, b_{ij} – коэффициенты; x_i – переменные факторы; $x_i \cdot x_j$ – двойные взаимодействия факторов.

Данный полином учитывает главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия. При этом предполагалось выполнение следующих условий регрессионной модели:

1) результат эксперимента – параметр y_1 – случайная величина, распределение которой нормальное;

2) дисперсии параметра равны и не зависят от места измерения;

3) переменные факторы фиксированы в каком-то интервале и не являются случайными величинами;

4) определитель матрицы плана не равен 0, т.е. матрица ортогональных уравнений имеет обратную матрицу.

Все условия, кроме второго, выполняются. Второе условие остаётся непроверенным из-за отсутствия большого количества экспериментов.

Факторы, влияние которых учитывалось, и интервалы их варьирования приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Переменные факторы, выбранные для исследования процесса синтеза карбида циркония

Факторы	Уровни факторов		
	Обозн.	Верхний (+)	Нижний (-)
Начальная температура плазменного потока T_0, K	x_1	5400	5000
Температура закалки продуктов синтеза T_3, K	x_2	2800	2300
Количество углеводорода (метана) от стехиометрически необходимого для получения ZrC, $\{CH_4\}$, %	x_3	130	100
Концентрация водорода в плазмообразующем газе $\{H_2\}$, % об.	x_4	5	2

При проведении экспериментов реализован полный факторный эксперимент 2^4. В качестве параметров оптимизации приняты содержание в продуктах ZrC, ZrO_2, $C_{своб,}$ N. Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов [14]. По критерию Кохрена ($G_к$) во всех экспериментах проверялась однородность дисперсий, далее рассчитывались оценки дисперсии выходного параметра ($S^2_{\{y\}}$) и коэффициентов регрессии ($S^2_{[b]}$), определялись коэффициенты регрессии (b_0 , b_i , b_{ij}) и с помощью критерия Стьюдента оценивалась их значимость. Проверка адекватности полученных моделей проводилась с использованием критерия Фишера. Результаты расчётов приведены в таблице 5. Значимость выходных параметров от условий синтеза описывается уравнениями 5 - 8:

$$y[ZrC]=83,97+7,42x_1+0,86x_2-1,03x_3, \quad (5)$$

$$y[ZrO_2] = 12,68-5,99x_1-0,59x_2, \quad (6)$$

$$y[C\ своб] = 3,28-1,37x_1-0,33x_2+0,85x_3-0,58x_{13}-0,31x_{23}, \quad (7)$$

$$y[N] = 1,3+0,26x_1+0,16x_2, \quad (8)$$

Полученные уравнения позволяют количественно оценить влияние отдельных факторов на параметры оптимизации и управлять процессами синтеза. После перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие уравнения 9–12:

$$[ZrC] = – 109,72 + 0,0371\ T_0 + 0,0034\ T_з – 0,0687\{CH_4\}\ , \quad (9)$$

$$[ZrO_2] = 174,44 – 0,02995\ T_0 - 0,00236\ T_з, \quad (10)$$

$$[C\ своб] = – 101,33 + 0,015\ T_0 + 0,0079\ T_з + 1,2487\ \{CH_4\} – $$
$$–0,00019\ T_0\{CH_4\} – 0,00008\ T_з\{CH_4\}\ , \quad (11)$$

$$[N] = – 7,092 + 0,0013\ T_0 + 0,00064\ T_з, \quad (12)$$

(в уравнениях T_0 – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К);$\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе (2 – 5 % об. от

объёма плазмообразующего газа); {CH_4}– количество восстановителя (100 – 130 % от стехиометрически необходимого для получения ZrC)).

Анализ и обсуждение результатов. Содержание в продуктах синтеза карбида циркония является функцией трех факторов: начальной температуры плазменного потока x_1, температуры закалки продуктов синтеза x_2, содержание метана в шихте x_3. Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_1 > x_2 > x_3 \ (T_0 > T_з > \{CH_4\}).$$

На рисунке 9 приведена зависимость содержания ZrC от начальной температуры плазменного потока и количества карбидизатора (метана).

Содержание диоксида циркония в продуктах синтеза является функцией двух факторов: начальная температура плазменного потока x_1 и температуры закалки продуктов синтеза x_2. Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_2 > x_1 > (T_з > T_0).$$

На рисунке 10 приведена зависимость содержания диоксида циркония в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока.

Содержание свободного углерода в продуктах синтеза является функцией трех факторов (начальная температура плазменного потока x_1, температура закалки продуктов синтеза x_2 и количество углеводорода (метана) от стехиометрически необходимого x_3) и двух двойных взаимодействий – x_{13}, x_{23}. Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_3 > x_2 > x_1 \ (\{CH_4\} > T_з > T_0).$$

На рисунке 11 приведена зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока.

Содержание азота в продуктах синтеза является функцией двух факторов: начальная температура плазменного потока x_1 и температура закалки продуктов синтеза x_2. Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$x_1 > x_2 \ (T_0 > T_з).$$

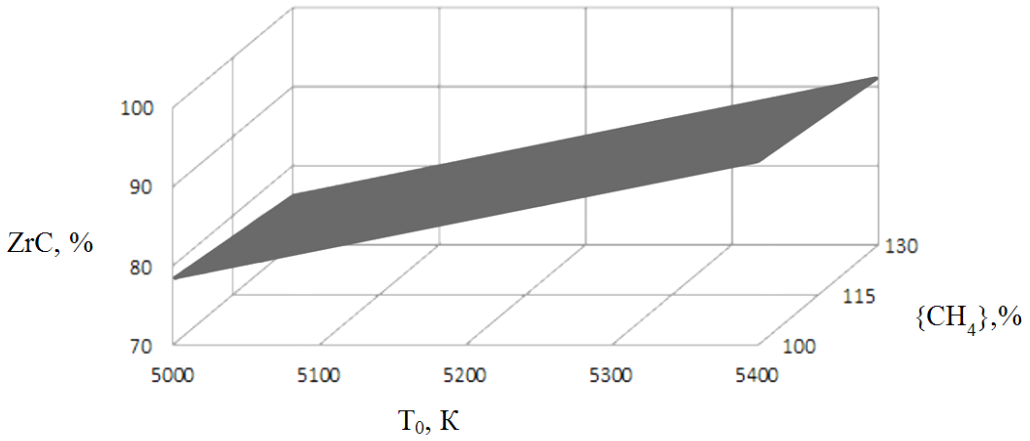


Рисунок 9 – Зависимость содержания ZrC в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и количества карбидизатора (метана) ($T_з$=2800)

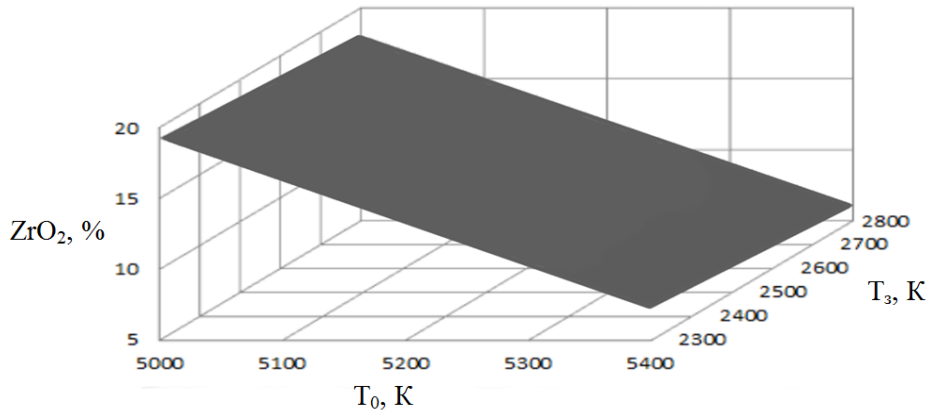


Рисунок 10 – Зависимость содержания ZrO_2 в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока ({CH_4}=115%)

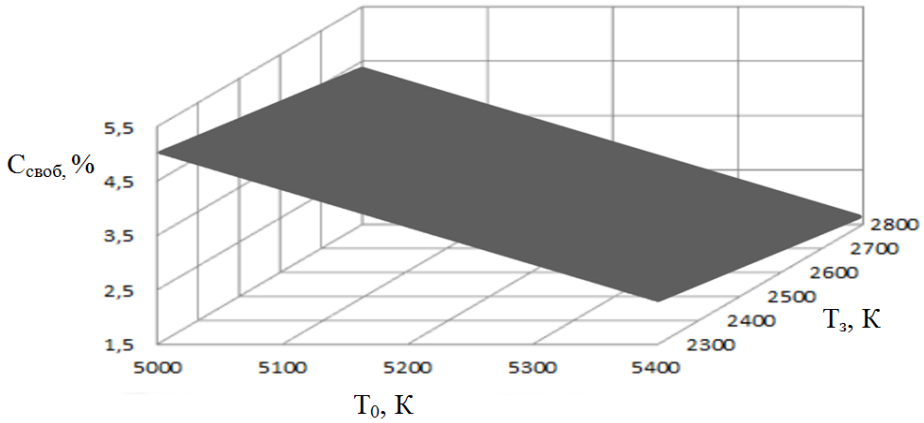


Рисунок 11 – Зависимость содержания свободного углерода в продуктах синтеза от температуры закалки продуктов синтеза и начальной температуры плазменного потока ({CH_4}=115%)

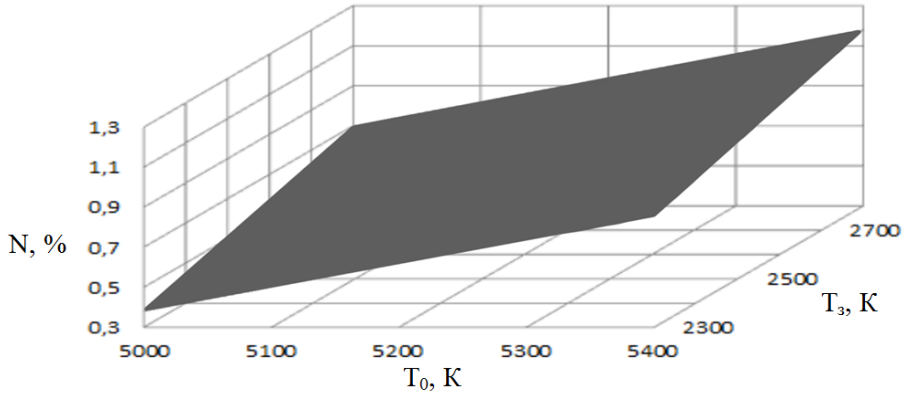


Рисунок 12 – Зависимость содержания азота в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки продуктов синтеза ({CH_4}=115%)

На рисунке 12 приведена зависимость содержания азота в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока и температуры закалки продуктов синтеза.

Результаты электронно-микроскопического исследования продуктов карбида циркония на рисунке 13, а, б. Можно видеть (рисунок 13а), что просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) обеспечивает при увеличении 25000 – 30000 только констатацию наноуровня. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ, рисунок 13б) обеспечивает при увеличении 220000 раз визуализацию отдельных частиц, определение их размеров и формы, а так же выявление соответствующей карбиду примеси пиролитического, несвязанного в карбид, углерода. Карбид циркония получен в виде ограненных частиц кубической формы размерного диапазона от 10 до 40 нм. Ограненная форма частиц карбида циркония свидетельствует об образовании их по механизму «пар-кристалл», предположительно при взаимодействии паров циркония и циана. Синтезированный карбид циркония по наноуровню и морфологии существенно отличается от его микропорошка, полученного механическим диспергированием карбида карботермического печного синтеза.

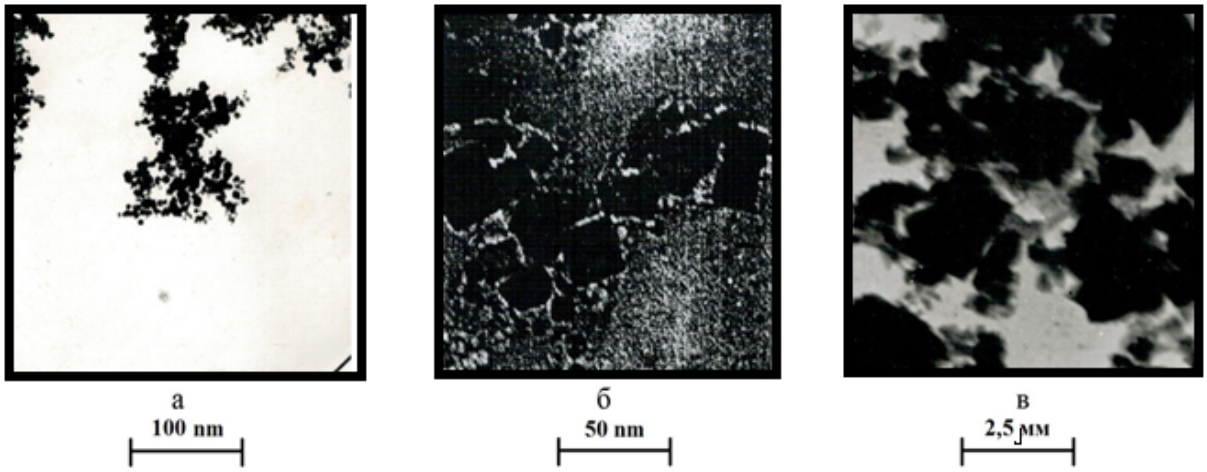


Рисунок 13 – Микрофотографии нано- (а, б) и кристаллического (в) карбида циркония (а – ПЭМ; б – РЭМ; в – ПЭМ)

Оптимальное сочетание технологических факторов для получения продуктов синтеза с максимальным содержанием карбида циркония соответствует начальной температуре плазмы 5400 К, стехиометрическому соотношению углеводорода и закалке карбида при 2800 К. В этих условиях получены порошки с содержанием ZrC – 94,2 – 93,61 %, ZrO_2 – 4,56 – 5,27 %, $C_{своб.}$ – 1,32 – 1,12 %, N – 1,87 – 2,12 %, что позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процесса. Основные параметры синтеза и характеристики карбида циркония представлены в таблице 5.

Выводы

Разработаны с использованием результатов выполненных теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов карбидообразования научные и технологические основы получения нанокристаллического карбида циркония. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы.

Таблица 5 – Основные параметры синтеза и характеристики карбида циркония

Параметры синтеза и характеристики карбида циркония	
Состав газа – теплоносителя, % об.: - азот; - водород; - природный газ (метан)	74,0; 2-5; 1,0
Крупность цирконийсодержащего сырья, мкм	0,5…5,0
Количество карбидизатора (метана), % от стехиометрического	100 – 130
Начальная температура плазменного потока, К	5400
Температура закалки, К	2300 – 2800
Химический состав, % Карбид циркония ZrC; диоксид циркония ZrO_2; углерод свободный $C_{своб}$; азот N	94,12 – 93,61; 4,56 – 5,27; 1,32 – 1,12; 1,87 – 2,12
Форма частиц	Ограненная

1. Проведен анализ современного состояния производства и применения карбида циркония. Подтверждено, что карбид циркония обладает уникальным сочетанием практически значимых свойств, многофункционален и способен работать в составе композиционных материалов и покрытий в экстремальных условиях. Установлено, что основу современного производства карбида циркония составляет карботермический способ. Стратегически важный нанокристаллический сегмент рынка полностью закрывается зарубежными поставщиками, что обусловливает необходимость развития российской нанотехнологии карбида циркония.

2. Установлены на основе моделирования высокотемпературных процессов пиролиза, газификации, карбидообразования, протекающих в системах C-H-N, Zr-C–H–N, Zr–C–O–H–N параметры эффективной газификации цирконий-углеродсодержащего сырья, закономерности изменения с температурой составов газообразных и конденсированных продуктов карбидообразования, условия образования ZrC в различных реакционных средах (соотношение компонентов, состав газовой фазы, степень превращения цирконий-углеродсодержащего сырья в ZrC). В обеих системах образование карбида циркония термодинамически возможно по газофазным реакциям с участием паров циркония и циана, т.е. по схеме «пар-кристалл», что позволяет прогнозировать достижение его высокого выхода в реальных условиях плазмосинтеза

3. Экспериментально определены и научно обоснованы рациональный состав и дисперсность цирконий-углеродсодержащей шихты и технологические режимы ее эффективной плазмообработки. Карбид циркония получен в виде ограненных частиц кубической формы размерного диапазона от 10 до 40 нм. Синтезированный карбид циркония по наноуровню и морфологии суще-

ственно отличается от его микропорошка, полученного механическим диспергированием карбида карботермического печного синтеза.

4. Представляется перспективным применение нанокристаллического карбида циркония в технологии функциональных защитных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я. Карбиды/ Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.

2. Алексеева Т.И. Физико-химические свойства карбида циркония: анализ, систематизация, оценка прикладной значимости / Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: сборник научных трудов. – Москва; Новокузнецк: СибГИУ, 2016. – Вып. 36. – С. 136–143.

3. Serlire M. Cathodes in Aluminium Electrolysis/M. Serlire, H.A. Oye // Dusseldorf: Aluminium – Verlag. – 2010. – 698 p.

4. Yutai Katoh, Gokul Vasudevamurthy, Takashi Nozawa, Lance L.Snead Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 4419(1-3). – P. 718-742.

5. Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский. Технологические решения в производстве карбида циркония: анализ, оценка состояния и перспектив // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2017. – Т. 23. № 1. – С.-256–270. DOI: 10.18721/ JEST.230126.

6. Xiang J.Y., Liu S.C., Hua WT., Zhang Y., Chen C.K., Wang P., He J.L., Yu D.L., Xu B., Lu Y.F., Tian Y.J., Liu Z.Y. Mechanochemically activated synthesis of zirconium carbide nanoparticles at room temperature: A simple route to prepare nanoparticles of transition metal carbides // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31(8). – P. 1491-1496.

7. Kuvshinov G.G. Morphology and Texture of Silica Prepared by Sol–Gel Synthesis on the Surface of Fibrous Carbon Materials / G.G. Kuvshinov, M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis. – 2002. – 432 p.

8. Jingjing Xie, Zhengyi Fu, Yucheng Wang, Soo Wohn Lee, Koichi Niihara Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol–gel and pulse current heating // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol. 34(1). – P. 13.e1-13.e7.

9. Liliang Chen, Chihiro Iwamoto, Emil Omurzak, Shintaro Takebe, Hiroki Okudera, Akira Yoshiasa, Saadat Sulaimankulovaf, Tsutomo Mashimo Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid // RSC Advances. – 2011. – Vol.1. – P. 1083-1088.

10. DanZhao, Changrui Zhan, Haifeng Hu, Yudi Zhang Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37(7). – P. 2089-2093.

11. V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, A. Bellosi Comparison of ZrB2-ZrC-SiC Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering and Hot-Pressing // Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7(3). – P. 159-163.

12. Алексеева, Т. И. Анализ российского и мирового рынка нанокристаллического карбида циркония / Т. И. Алексеева; науч. рук. В. В. Руднева // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 16-18 мая 2017 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2017. – Вып. 21. – Ч. 2: Естественные и технические науки. – С. 265–267.

13. Хартманн У. Очарование нанотехнологии / Перевод с нем. Т.Н. Захаровой под ред. Л.Н. Патрикеева – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.

14. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.

15. Ефимова К.А. Реактор для обработки и производства тугоплавких материалов: теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики / К.А Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.И. Алексеева // Minsk International Heat and Mass Transfer Forum MIF-XV. – 2016. – p. 72-76.

16. ЦКП НИТУ «МИСиС» «Материаловедение и металлургия» [Электронный ресурс] / офиц. сайт. Москва [2016]. – Режим доступа: http://misis.ru/science/naucnyj-kompleks/naucnye-laboratorii-i-centry/centr-kollektivnogo-polzovanij, (Дата обращения 22.06.2016).

17. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учеб. пособие / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. – 184 с.

УДК 621.762

В.И. Чушенков, Ю.Л. Крутский, Т.С. Квашина

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ВАНАДИЯ И ХРОМА ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC-CO

Данная работа посвящена проблемам получения твердосплавных изделий на основе твердого сплава карбида вольфрама-кобальта, в частности проблемам значительного роста зерен в микроструктуре образцов при спекании, а также их возможному решению путем использования ингибиторов роста зерен, таких как карбид ванадия

и карбид хрома. Приведены теоретические и практические данные по использованию легирующих добавок.

The paper deals with the production problems of hard alloys based on cemented carbide of tungsten carbide and cobalt and particularly with problems of significant grain growth in their structure during the sintering process. Also paper concerns some possible ways to solve the problems by means of using of the grain growth inhibitors as vanadium carbide and chromium carbide. Theoretical and practical data of doping additives are also mentioned.

Введение

Соединения металлов с углеродом – карбиды – представляют собой очень важный и обширный класс неорганических соединений, они отличаются высокими механическими и физико-химическими характеристиками, в т.ч. твердостью, тугоплавкостью, стойкостью в различных агрессивных средах. Не исключением является и карбид вольфрама WC, а также сплавы с кобальтом типа WC-Co на его основе.

За счет своих уникальных характеристик, таких как твердость, прочность, трещиностойкость, тугоплавкость твердый сплав на основе WC-Co получил широкое применение для изготовления режущего, бурящего, штамповочного и других типов инструментов. Данные твердые сплавы получают спеканием.

Стоит отметить, что в процессе спекания наблюдается избыточный рост зерен, который снижает все механические характеристики твердого сплава.

Твердый сплав WC-Co уже давно зарекомендовал себя в качестве материала для изготовления инструментальных и штамповочных деталей. Областей, в которых он нашел свое применение довольно много, включая металлургическую и другие виды промышленности.

Основные характеристики

Максимальная растворимость карбида вольфрама в кобальте ограничена и составляет 22 вес.% [1], по некоторым данным она и вовсе составляет 40 % [2], твердый раствор реально наблюдается в тот момент, когда температура достигает 1420-1570 K.

Необходимо также отметить, что при пониженном содержание углерода также возможно образование, так называемых, η-фаз – $Co_3W_3C_y$, которые представлены фазами Co_4W_2C и Co_2W_4C, при дальнейшем уменьшении содержания углерода также возможно образование фазы Co_6W_6C, появление которых нежелательно, из-за того что они увеличивают хрупкость конечного продукта [1].

Необходимо отметить, что карбид вольфрама относится к классу тугоплавких соединений, температура его плавления составляет 2780 °C.

Нельзя не отметить тот факт, что, несмотря на высокую температуру плавления, карбид вольфрама не является стойким к окислению материалом, он относительно устойчив к воздействию химических реагентов, но данный

карбид вольфрама и твердый сплав на его основе имеют, главным образом, выдающиеся механические характеристики.

Карбид вольфрама обладает высокими показателями твердости, модуля упругости, а также пределом прочности на сжатие [3].

Стоит также отметить, что у карбида вольфрама помимо высоких показателей температурных и механических характеристик наблюдается относительная хрупкость, кроме того, чтобы получить какое-либо изделие из него, необходимо прибегнуть к спеканию при крайне высоких температурах (свыше 2000 °C) [4]. Чтобы этого избежать и повысить вязкость материала без значительного снижения показателей твердости, необходимо использовать металлическую связку, которая будет обеспечивать твердый сплав необходимой пластичностью, прочностью и ударной вязкость. Наибольшее распространение в качестве металла-связки получил именно Co, так как он не склонен к образованию карбидов, а краевой угол смачивания равен 0, что обеспечивает полную смачиваемость WC кобальтом, также данный металл обеспечивает частичную растворимость карбида вольфрама, что обеспечивает прочную связь в твердом сплаве [4].

Таким образом, Co позволяет увеличить вязкость сплава, уменьшить чувствительность к толчкам и ударам, повысить жесткость и прочность материала.

Области применения

Как уже было сказано ранее, данный твердый сплав обладает уникальными механическими характеристиками, поэтому он получил широкое распространение в различных областях промышленности. Данный твердый сплав применяют в качестве инструментального материала [5], а именно для изготовления резцов для токарных и фрезерных станков, для изготовления бурового инструмента [6] для бурения крепких и особо крепких пород, а также деталей для обработки материала давлением, штамповки и прокатки [7].

Также необходимо отметить, что данный твердый сплав используется для изготовления деталей пресс-оснастки для синтеза алмазов и других сверхтвердых материалов [3], также известны случаи применения данного материала для изготовления подкалиберных сердечников снарядов.

Стоит также заметить, что существует несколько типов твердых сплавов [8] WC с Co, а именно малокобальтовые (3-8 % содержания кобальта), среднекобальтовые (10-15 % содержания кобальта) и высококобальтовые (20-25 % содержания кобальта). Чем выше содержание кобальта, тем прочнее твердый сплав, но менее износостоек [8], поэтому малокобальтовые твердые сплавы применяются для режущего инструмента, среднекобальтовые для бурового инструмента, а высококобальтовые для штамповочного инструмента, который работает при значительных ударных нагрузках.

Основные методы получения

В общем случае, процесс получения твердых сплавов сводится к процессам порошковой металлургии [8,9]. Получение твердого сплава проходит в три основные стадии:

1) Получение порошков и их смеси;
2) Формование порошков в пресс-формах;
3) Спекание полученных порошков.

Часто стадии 2 и 3 объединяются в одну, если позволяет оборудование.

После того, как получены все необходимые порошки (WC и Co), они направляются на стадии формования и спекания, чтобы получить готовые изделия из твердого сплава WC-Co.

Полученные порошки, как правило, проходят через стадию размола, к полученному порошку WC добавляют Co в необходимых пропорциях, после чего происходит интенсивное смешение для гомогенезации шихты, формование в прессформах под давлением, если необходимо, а затем спекание, либо формование и спекание происходит в одну и ту же стадию [8,9].

Существует довольно большое количество методов спекания исходной шихты для получения твердых сплавов WC-Co, из основных можно выделить 8 методов:

1) Горячее прессование;
2) Искровое плазменное спекание;
3) Горячее изостатическое прессование;
4) Спекание с высокочастотным индукционным нагревом;
5) Импульсное плазменное спекание;
6) Быстрое горячее прессование под сверхвысоким давлением;
7) Вакуумное спекание;
8) Атмосферное спекание.

После стадии спекания на выходе получаются готовые изделия, которые, как правило, не требуют дальнейшей обработки и направляются к конечному потребителю.

Проблема роста зерен при спекании

Говоря о современных проблемах получения твердых сплавов системы WC-Co, можно выделить самую главную из них – значительный рост зерен при спекании исходной шихты.

Проблема роста зерен при получении твердых сплавов стоит очень остро, поскольку он влияет на все эксплуатационные характеристики конечных продуктов, а именно, происходит снижение прочности, твердости, жесткости, трещиностойкости и др. механических свойств в разы [4], в связи с этим исследователи занялись решением данной проблемы.

Стоит отметить, что механизм роста зерен при спекании твердых сплавов до конца не изучен, но по данному вопросу опубликовано уже значительное количество работ. Утверждают, что рост зерен при спекании наблюдается на ранних стадиях жидкофазного спекания.

Как уже было сказано ранее, механизм роста зерен до конца не изучен, но основной версией на сегодняшний день является принцип коалесценции [10]. Согласно данному принципу, в ходе жидкофазного спекания WC растворяется в кобальте, который предположительно покрывает зерна WC. Во время изотермической выдержки и охлаждения, WC переосаждается из пере-

насыщенного карбидом вольфрама кобальта на уже существующих зернах WC, образуя, так называемые, агломераты. Также утверждается, что значительный рост зерен при спекании наблюдается на ранних стадиях жидкофазного спекания при температурах выше 1000 ^{o}C.

Напрашивается вывод, что для того, чтобы замедлить рост зерен при спекании необходимо снижать температуру спекания, уменьшать время спекания и контролировать процесс укрупнения зерен или процесса коалесценции.

В связи с этим есть другое перспективное решение проблемы роста зерен – использование легирующих добавок.

Работы в данном направлении ведутся относительно недавно и в основном представлены зарубежными исследователями. Согласно источникам [4] наилучшим образом на ингибирование роста зерен влияют добавки в следующем порядке: VC > Cr_3C_2 > NbC > TaC > TiC. Соответственно, наилучшим образом на рост зерен влияют карбид ванадия VC и карбид хрома Cr_3C_2, именно они и были выбраны для дальнейших экспериментов.

В исходную шихту добавляется незначительное количество легирующих добавок 0,5-1,0 %, но этого достаточно, чтобы в значительной степени увеличить характеристики твердых сплавов системы WC-Co. Уменьшение роста зерен объясняется тем что, VC либо другие легирующие добавки сегрегируют на поверхности кристаллов WC, снижая растворимость WC в Co в 2-4 раза, сдерживая процесс коалесценции и образования агломератов при спекании [4]. Данное направление по снижению роста зерен твердосплавной керамики WC-Co является наиболее перспективным.

Разработка методики проведения экспериментов

В качестве основной базы для получения твердосплавных изделий выбрали карбид вольфрама с 6 % содержанием кобальта в составе (WC-6Co), маркируемый также как ВК-6. Твердосплавная смесь ВК-6 была предоставлена Кировоградским заводом твердых сплавов. Стоит также отметить, что как карбид ванадия, так и карбид хрома являются продуктами собственного производства кафедры химии и химической технологии (ХХТ) в Новосибирском государственном техническом университете.

Синтез карбидов проходил восстановлением оксидов соответствующих металлов углеродом или методом карботермического восстановления.

Стехиометрические реакции синтеза, время и температуры спекания, а также используемое оборудование отражено в таблице 1.

Таблица 1 – Получение ингибиторов

Карбид	Стехиометрическая реакция	Температура, ^{o}C	Время синтеза, мин	Оборудование для нагрева
VC	$V_2O_3 + 4{,}76C = 2VC_{0,88} + 3CO$	1400-1500	20	Индукционная печь тигельного типа
Cr_3C_2	$3Cr_2O_3 + 13C = 2Cr_3C_2 + 9CO$	1300-1400	30	

В качестве углеродного восстановителя использовался нановолокнистый углерод (НВУ), получаемый на кафедре ХХТ НГТУ [11].

В общем случае, методику подготовки исходной шихты решено свести к следующим процедурам: взвешивание основы ВК-6 и ингибирующих добавок в необходимом соотношении и их предварительное просеивание через сито, ультразвуковое диспергирование образцов для равномерного распределения ингибиторов роста по всему объему основного материала в спиртовой суспензии с добавлением органических веществ и последующей сушкой порошков, гранулирование образцов, их формование и спекание в конечной стадии получения твердосплавного изделия.

Для изучения влияния ингибиторов на рост зерен было решено использовать следующее содержание добавок: VC – 0.3 %, 0.6 %, 0.9 %, 1.2 %, 1,5 %, а также смеси VC с Cr_3C_2 при следующих содержаниях: 0.15%+0.15%; 0.3 %+0.3 %; 0.45 %+0.45 %, 0.6 %+0.6 %, 0.75 %+0.75 % (массовые).

После того как порошки были взвешены в необходимых пропорциях, их предварительно просеяли путем протирания через сито с размером в 100 мкм для гомогенизации смеси. Далее шихты направили на следующие процедуры: к исходному порошку добавляли этиловый спирт и органический связующий компонент-поливинилацетат. Стоит отметить, что органическая добавка необходима для того чтобы при дальнейшей подготовке шихты получить гранулят с необходимым размером частиц, а также для того чтобы подготовленный порошок спрессовался должным образом и без дефектов. Затем полученную суспензию направляли на ультразвуковое диспергирование с целью добиться равномерного распределения легирующих добавок по всему объему исходного материала.

После выполнения подготовительных работ с исходными материалами, образцы направляли на стадию гранулирования. Данная процедура является одной из самых важных в процессе подготовки шихты, так как мелко- и высокодисперсные порошки (пыль) не поддаются процессу прессовки/ формования для последующего спекания.

Гранулирование выполняли путем размола крупных частиц в ступке и их последующим просеиванием через сито с размером 250 мкм. После конечная смесь тщательно просеивалась через сито с размером 100 мкм. Процесс просеивания проводили на виброситах Fritsch Analysette 3. Данная процедура позволяет избавиться как от крупных, так и от мелких частиц, оставляя необходимый по размеру гранулят для формования.

Как утверждалось ранее, часто процессу спекания предшествует процесс формования исходных порошков для предания необходимой формы. В данном случае эту процедуру проводили на установке одноосного прессования «Instron 3369». Приложенное давление в системе составляло 150 МПа. Исходные порошки засыпали в металлические пресс-формы и поддавались прессованию. Конечные образцы с размерами 5x5x40 далее направляли на стадию спекания.

В данной работе решено использовать традиционный метод спекания – метод вакуумного спекания, поскольку вакуум предотвращает возможность окисления образцов при повышенных температурах. Данную процедуру проводили на двухколпаковой вакуумной электропечи сопротивления СГВ-2.4.2/15 И3. Жидкофазное спекание всех образцов проводили в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. и температуре 1380 ^{o}C.

Стадия спекания – конечная стадия процесса подготовки и получения твердосплавных изделий, после которой образцы направляли на дальнейшие исследования.

Предварительные результаты и выводы

Необходимо отметить, что уже были проведены несколько опытов с применением легирующих добавок для получения твердосплавных изделий из ВК-6. В первую очередь, было решено провести опыты с максимальным содержанием ингибиторов роста и опыт-сравнение без использования добавок.

При вышеупомянутых опытах были оценены микроструктура образцов, а также проведены испытания на прочность и по измерению плотности твердосплавных изделий. Нельзя не отметить тот факт, что ингибиторы роста зерен выполняют предназначенную им функцию и снижают размеры зерен в микроструктуре образцов. К сожалению, на данный момент нет возможности подкрепить данный факт соответствующими фотографиями.

Учитывая все вышесказанное, можно выделить следующие пункты дальнейшей работы:

1) Провести спекание оставшихся смесей порошков WC-6Co с легирующими добавками VC и Cr_3C_2, для получения твердосплавных изделий наряду с контрольными экспериментами без применения легирующих добавок;

2) Провести анализ структурных характеристик (оценить влияние легирующих добавок на рост зерен);

3) Провести возможные эксперименты по изучению твердости, прочности, плотности и др. доступных видов испытаний с целью оценить влияние легирующих добавок на свойства твердых сплавов типа WC-Co.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. В 2-х т. – М.: Мир, 1971.

2. Lan Sun, Tian'en Yang, Chengchang Jia, Ji Xiong. VC, Cr3C2 doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – V. 29. – P. 147-152

3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. – Москва: Металлургия, 1986. – 928 с.

4. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – С. 272.

5. H.O. Andrйn, Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets // Mater. Chem. Phys. – 2001. – V. 67. – P. 209–213.

6. Gant A.J., Gee G.M., Roebuck B. Rotating wheel abrasion of WC/Co hardmetals // Wear. – 2005. – V. 258. – P. 178–188.

7. Klaasen, Kübarsepp J. Wear of advanced cemented carbides for metal-forming tool materials // Wear. – 2004. – V. 256. – P. 846–853.

8. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – Москва: Металлургия, 1980. – С. 496.

9. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 421 с.

10. Wang X., Fang Z.Z., Sohn H.Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder // Trans. Nonferrous Met. Soc. – 2008. – V. 26. – P. 232-241.

11. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G.Kuvshinov [et al.] // Carbon. – 1997. – V. 37. – P. 1239-1246

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

UDC 669.715

A.M. Dostayeva [1], D.U. Smagulov [2], N.V. Nemchinova [3]

[1]Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan

[2]Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

[3]Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

PHASE TRANSFORMATIONS IN ALLOYS OF THE AL-ZR-FE-SI SYSTEM

For ensuring the required level of specific electric resistance and durability of the Al-Zr wire, it is necessary to form the set the rod iron microstructure by optimization of the alloys chemical composition and the modes of their melting and molding, as well as the modes of deformation of the rod iron heat treatment. To analyze the phase structure of an alloy there is required the Al-Zr-Fe-Si system. Be means of calculation (using the Thermo-Calc program) there was analyzed the Al-Zr-Fe-Si phase diagram. There were built projections of the surfaces of the liquidus and the solidus. With the use of the Thermo-Calc program (TTAl7 base)there were calculated and built polythermal and isothermal sections of the Al-Zr-Fe-Si system in the field of concentration 0–0.15 % Fe, 0–0.09 % Si, 0–0.47 % Zr (mass. %). The calculations showed that in the course of crystallization and subsequent cooling of alloys of the Al-Zr-Fe-Si system in the solid state, except the solid solution based on aluminum (A1) and the known Al_3Zr phase, there were formed a number of new phases : $A1_3Fe$, α - $A1_8Fe_2Si$, β-$A1_5FeSi$ and others.

Для обеспечения требуемого уровня удельного электрического сопротивления и прочности Al–Zr проволоки, необходимо формировать заданную микроструктуру катанки путем оптимизации химического состава сплавов и режимов их плавки и литья, а также режимов деформационно-термической обработки катанки.Для анализа фазового состава сплава требуется система Al–Zr–Fe–Si. Расчетным путем (с использованием программы Thermo-Calc) анализирована фазовая диаграмма Al–Zr–Fe–Si .Были построены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. С использованием программы Thermo-Calc (база TTAl7) рассчитаны и построены политермические и изотермические разрезы системы Al–Zr–Fe–Si в области концентраций 0–0,15 %Fe, 0–0,09 %Si, 0–0,47 %Zr (масс. %). Расчеты показали, что в процессе кристаллизации и последующего охлаждения сплавов системы Al– Zr–Fe–Si в твердом состоянии, кроме твердого раствора на основе алюминия (A1) и известной фазы Al_3Zr, образуются ряд новых фаз: $A1_3Fe$, α -$A1_8Fe_2Si$, β-$A1_5FeSi$ и др.

Recently in production of semi-finished products and products for the electrotechnical purpose a lot of attention is paid to alloys with zirconium additives. It is supposed that zirconium permits to increase considerably the aluminum recrystallization temper-ature. It, in turn, is to provide operability of wires for electricity transmission air-lines at temperatures up to 300 °C. For ensuring the required level of spe-cific electric resistance and durability of the Al-Zr wire, it is necessary to form the set the rod iron mi-crostructure by optimization of the alloys chemical composition and the modes of their melting and molding, as well as the modes of deformation of the rod iron heat treatment. These factors determine the final level of mechanical and physical characteristics of the rod iron and the wire obtained from it which are regulated by the international IEC 62004 and ASTM B941–10 standards.

In the world power engineering there is observed a keen interest in thermally stable wires which are to combine high conductivity and sufficient durability remaining after heatings up to 300 °C. For solving this task the most prospective direction is developing low-alloyed aluminum alloys with a zirconium additive.

Developing aluminum alloys with the increased content of zirconium was considered within a long time only in relation to the technology of superfast crystallization (RS/PM). However, because of the high cost of the obtained semi-finished products, this method has did not find mass application. As an alternative to the RS/PM technology in N.A. Belov and A.N. Alabin's works [1, 2] it was proposed to use traditional foundry technologies for obtaining castings and ingots containing up to 0.6 % of Zr. It was shown that preparation of alloys with the increased content of zirconium requires the increased temperatures of melting and molding that was caused by the specifics of the diagram of state of the Al-Zr system characterized by a sharp temperature increase of the liquidus with this element concentra-tion growth. Under such conditions it is very im-portant to determine the optimum temperature of al-loys molding in order not to permit to separate rough primary crystals of the equilibrium phase of $A1_3Zr$ directly from fusion. It is also necessary to study the conditions of forming and separating from the based on aluminum supersaturated solid solution nanodi-mensional particles of $A1_3Zr$ and other iron- and sil-icon-containing phases – reinforcers.

The increased amount of zirconium which is completely a part of nanoparticles of the $A1_3Zr$ phase and other phases-reinforcers are to promote preservation of non-recrystallized structure of a wire at the increased temperatures and to achieve the set hardening level. However, the features of producing ingots and the rod iron, as well as the impact of the structural condition of the rod iron on its electric properties has not been studied yet. Thus, achieving the optimum combination of durability, resistance and thermal stability requires a complex study of regularities of the Al-Zr alloys structure impact, technological modes of producing and processing on their structure and properties.

To analyze the phase structure of an alloy there is required the Al-Zr-Fe-Si system. Be means of calcu-lation (using the Thermo-Calc program) there was analyzed the Al-Zr-Fe-Si phase diagram. There were built projections of the surfaces of the liquidus and the solidus (Figures 1, 2). It is seen from Figure 1, beginning already with a small concentration of zirconium there initially crystallizes alyuminid ($A1_3Zr$). At the same time the solidus projection is characterized by a very small extent of the multiphase zone

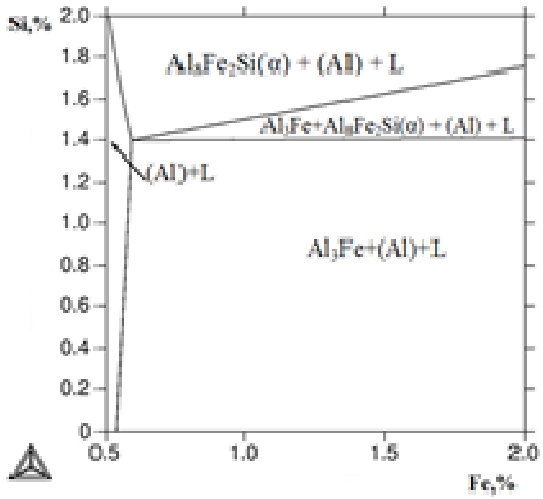


Figure 1 – Projection of the liquidus Al–Zr–Fe–Si system surface at 0.18 % Zr

The impact of zirconium on the boundaries of primary crystallization of intermetallic phases in this fourfold system at a constant concentration of one of the components is shown in Figure 2. The choice of the maximum concentration of these elements fol-lows from this Figure.

At 1 % Fe the zone of primary (Al) crystallization significantly decreases.

It should be noted that the minimum temperature of the liquidus (at the point of the threefold eutectic L⇒ $A1_3Fe + A1_8Fe_2Si$ -α +(Al) increases at this.

The calculations and pilot studies showed that at fast cooling in the non-equilibrium conditions the forming of primary crystals of the $A1_3Zr$ (L_{12}) equi-librium phase directly from the fusion is suppressed, and in the solid state from the supersaturated alumi-num solution there are separated secondary nanodi-mensional particles of the $A1_3Zr$ (DO_{23}) phase.

To calculate polythermal sections of the phase di-agram of the multicomponent Al-Zr-Fe-Si system there was used the Thermo-Calc program (TCW-5 version, TTAL7 database).

From the polythermal section of the Al-Zr-Fe system (Figure 3) at the content of zirconium 0.18 % it follows that the Al_3Fe compound is formed at the temperature about 630 °C [3]. The ultimate solubility of this element in (Al) makes about 0.005 %.

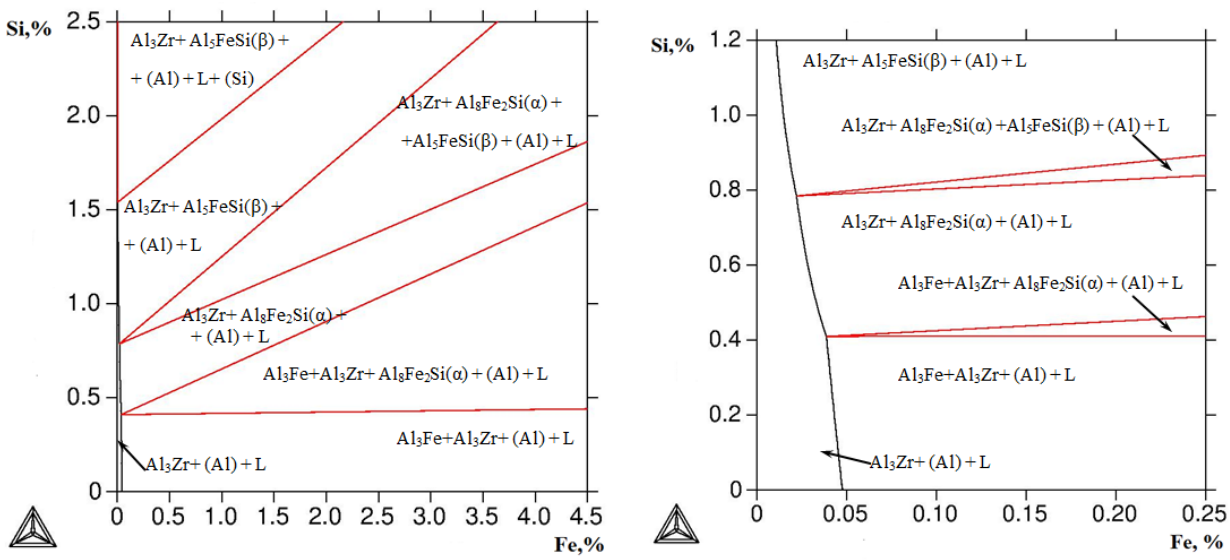
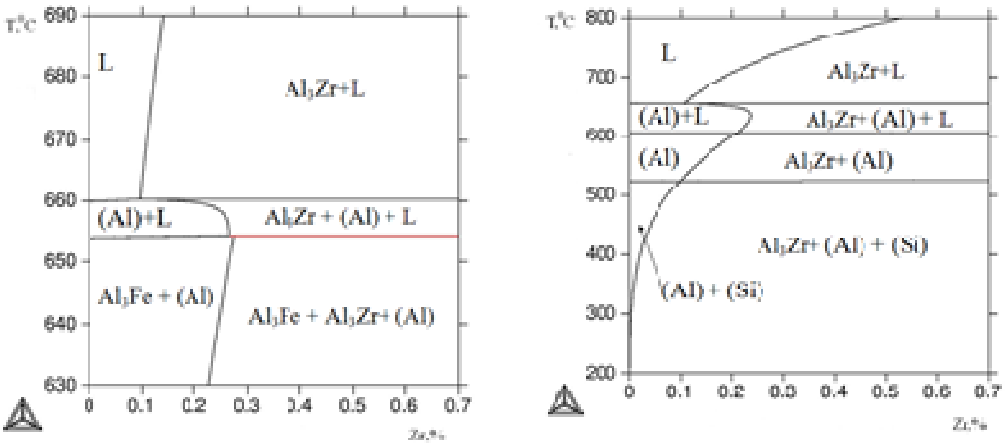


Figure 2 – Projections of the solidus Al–Zr–Fe–Si system surface at 0.38 % Zr



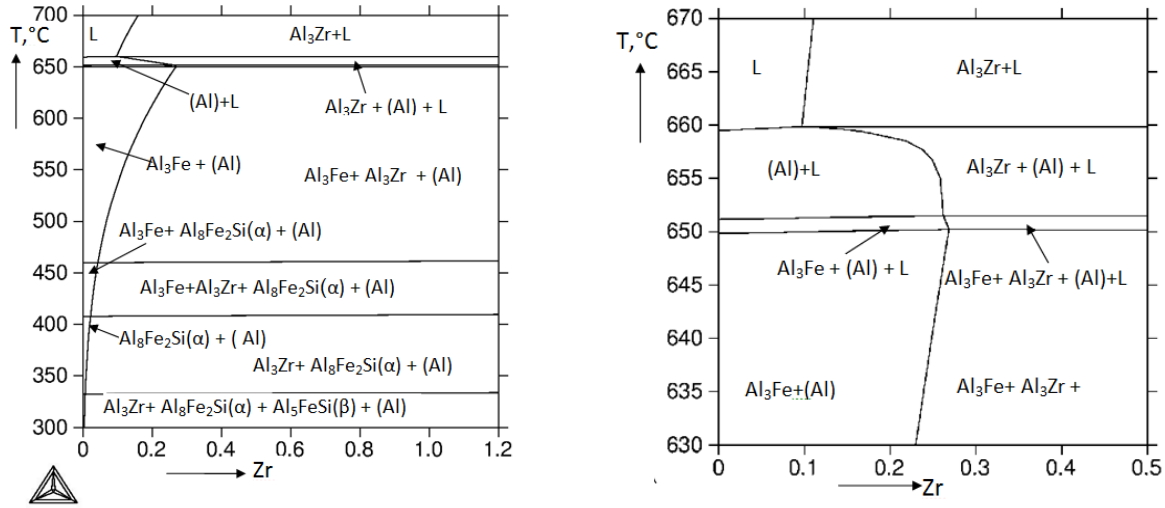
a b

Figure 3 – Polythermal section of the diagram of state of the system:
a) Al-Zr-Fe with 0.18 % Zr b) Al-Zr-Si with 0.18 % Zr

In the presented polythermal section (Figure 4 a) it is seen that at the content of zirconium 0.18 % in the corresponding alloy crystallization of the alloy is to begin with (Al) formation.

Polythermal sections (Figure 4 b) show that even small changes in the concentration of silicon and iron lead to essential changes in the phase structure [4]. In the process of increasing the content of silicon and iron there is formed the Al8Fe2Si phase which is in equilibrium with the aluminum solid solution. Increasing the content of zirconium up to 0.5 % has a significant effect on the structures of polythermal sections of the Al-Fe-Si-Zr system.

The impact of the temperature on the phase struc-ture at different concentration is reflected by poly-thermal sections (Figure 6). These sections show that Zr increase the temperature of the liquidus from the side of aluminum.



a b

Figure 4 – Polythermal section of the diagram of state of the Al-Fe-Si-Zr system with 0.18 % Zr: a) general view; b) over 600 °C

From polythermal sections it also follows that in the course of crystallization and subsequent cooling of alloys of the Al-Zr-Fe-Si system in the solid state there take place multiphase reactions with participation of the following phases: (Al), Al_3Zr ($L1_2$), Al_3Fe and other complicated composition ferriferous phases (Al_8Fe_2Si-α, Al_5FeSi-β). In the Al-Zr-Fe-Si system according to the calculation there are the following phase zones: Al_3Zr+L, (Al)+L, Al_3Fe + (Al)+L, Al_3Zr+(Al)+L, Al_3Fe + Al_3Zr+(Al)+L, Al_3Fe + (Al), Al_3Fe + Al_3Zr+(Al), Al_3Fe + Al_8Fe_2Si-α +(Al), Al_3Fe + Al_3Zr+Al_8Fe_2Si-α +(Al), Al_3Zr+Al_8Fe_2Si-α+(Al), Al_8Fe_2Si-α+ Al_5FeSi-β + (Al), Al_3Zr+ Al_8Fe_2Si-α+ Al_5FeSi-β + (Al).

The aluminum solid solution, depending on the structure and temperature, can be in equilibrium with the above-stated phases and participate in multiphase (eutectic, peritectic, eutectoid and peritectoid) reactions.

In the equilibrium conditions of cooling in the mention system alloys there take place complex four-phase (Al_3Fe+Al_3Zr+(Al)+L, Al_3Fe+ Al_3Zr+Al_8Fe_2Si-α+(Al), Al_3Zr+ Al_8Fe_2Si-α+ Al_5FeSi-β + (Al)) and three-phase (Al_3Fe+(Al)+L, Al_3Zr+(Al)+L, Al_3Fe + Al_3Zr+(Al), Al_3Fe + Al_8Fe_2Si-α +(Al), Al_3Zr+Al_8Fe_2Si-α+(Al), Al_8Fe_2Si-α+ Al_5FeSi-β + (Al)) transformations.

The impact of zirconium is reflected by the section at 0.140 % Fe and 0.080 % Si from which it is seen that there crystallize new phases Al_8Fe_2Si, Al_5FeSi, Al_3Fe in a rather small interval of temperatures (less than 10 °C). Already at 0.283 % Zr there appears the Al_3Zr phase.

The alloy with 0,18 % Zr at 400 °C falls in the (A1)+$A1_3Fe$ phase zone. The phase composition of alloys with 0.2 % Zr and 0.3 % Zr consists of the $A1_5FeSi$ phase and (Si).

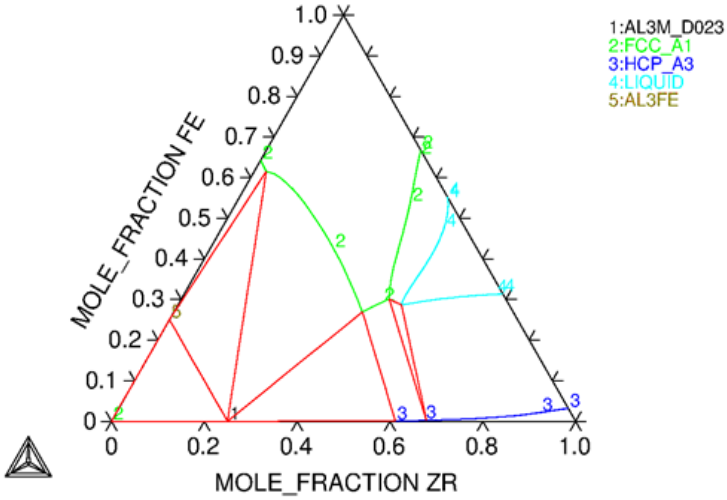


Figure 5 – Isothermal sections of the phase diagram of the Al-Zr-Fe system at 450 °C

The isothermal section at 450 °C (Figure 5) shows that at contents more than 0.18 % Zr the alloys are below the liquidus as they fall in the Al_3Zr+L+Si zone. With the temperature increase the liquid zone increases. The isothermal sections of the Al-Fe-Si-Zr system in the solid state are characterized by the existence of the following phase zones: (Al), Al_3Fe+(Al), Al_3Fe+ Al_3Zr+(Al) [6]. With reducing the temperature the single-phase zone is narrowed.

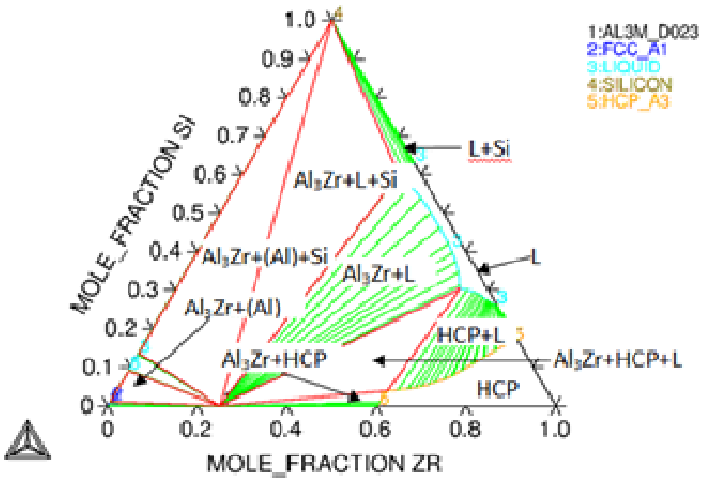


Figure 6 – Isothermal sections of the phase diagram of the Al-Zr-Si system at 600 °C

As it is seen from the isothermal sections in Figure 6 even small changes in the concentration of silicon and iron can lead to essential changes in the phase structure. For example, the alloy with 0.18 % Zr at 600 °C falls in the phase zone (Al)+Al_3Fe, and the alloy with 0.28 % Zr (with the increased content of zirconium) – to the zone (Al)+Al_8Fe_2Si.

Zirconium is distributed between (A1) and $A1_3Zr(Ll_2)$. As it was shown in work [5,6], its presence in the aluminum solid solution (A1) most negatively impacts its electric resistance, and secondary allocations of the $A1_3Zr$ phase define its thermal stability.

With the use of the Thermo-Calc program (TTAl7 base)there were calculated and built polythermal and isothermal sections of the Al-Zr-Fe-Si system in the field of concentration 0–0.15 % Fe, 0–0.09 % Si, 0–0.47 % Zr (mass. %). The calculations showed that in the course of crystallization and subsequent cooling of alloys of the Al-Zr-Fe-Si system in the solid state, except the solid solution based on aluminum (A1) and the known Al_3Zr phase, there were formed a number of new phases: $A1_3Fe$, α -$A1_8Fe_2Si$, β-$A1_5FeSi$ and others.

The aluminum solid solution, depending on the structure of then alloy and the temperature, can be in equilibrium with the above-stated phases and participate in multiphase (eutectic, peritectic, eutectoid and peritectoid) reactions.

In the equilibrium conditions of cooling in the alloys of the specified system there take place complex four-phase (Al_3Fe+Al_3Zr+(Al)+L, Al_3Fe+ Al_3Zr+Al_8Fe_2Si-α+(Al), Al_3Zr+ Al_8Fe_2Si-α+ Al_5FeSi-β + (Al)) and three-phase (Al_3Fe+(Al)+L, Al_3Zr+(Al)+L, Al_3Fe + Al_3Zr+(Al), Al_3Fe + Al_8Fe_2Si-α +(Al), Al_3Zr+Al_8Fe_2Si-α+(Al), Al_8Fe_2Si-α+ Al_5FeSi-β + (Al)) transformations.

REFERENCES

1. Belov N.A. Optimization of structure and composition of constructional foundry aluminum alloys of the eutectic type. Diss... Doc. Eng. – M, 1994. – 328 p.

2. Alabin A.N. Studying and developing aluminum alloys with zirconium additive strengthened without tempering. Diss... Cand.Tech.Sci. – M.: MISiS., 2005. – 150 p.

3. Smagulov D.U., Amenova A.A., Dostayeva A.M. Алюминийдің жаңа ыстық қатөзімді өнеркәсіптік қорытпаларының құрамын оптимизациялау //Proc. of the International scientific and practical conference "Science and education as the leading factors of Strategy "Kazakhstan 2050" // Saginov's readings. – Karaganda, 2013. – No.5. – P. 209-211.

4. Smagulov D.U., Amenova A.A., Dostayeva A.M. Optimization of the composition of new industrial economically alloyed heat-resistant alloys of aluminum // Proc. of the IX International scientific and practical conference «Modern Scientific Achievements-2013». – Czech Republic; Prague: Publishing House «Education and Science», 2013. – P. 5-11.

5. Zakharov A.M. Industrial alloys of non-ferrous metals. Phase structure and structural components. – M.: Metallurgy, 1980. – 256 p.

6. Elshibekov R.B., Tazhibaev E.R., Dostayeva A.M. Research Of Phase Structure Of Alloys Of The Al-Zr-Fe-Si System In The Firm State// Proceedings of the International scientific-practical conference «Science integration, education and production - basis of the implementation of the Plan of the nation (Saginov's readings № 8» – Karaganda, Kargtu, 2015. – P.168-169.

УДК 621.74:669.018.9

Е.С. Прусов[1], В.Б. Деев[2], Е.М. Рахуба[2]

[1]ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир

[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ AL-SI-MG

В статье приведены результаты исследований микроструктуры и твердости алюмоматричных композиционных сплавов на основе тройной эвтектической системы Al-Mg-Si при различных режимах температурно-временной обработки. Показано, что изотермическая выдержка композиционных расплавов при 900°С в течение 30 мин оказывает модифицирующее влияние на первичные кристаллы армирующей фазы Mg_2Si.

The paper presents the results of investigations of the microstructure and hardness of aluminum-matrix composite alloys based on the Al-Mg-Si ternary eutectic system under various regimes of thermo-temporal treatment. It is shown that isothermal holding of composite melts at 900 °C for 30 minutes exerts a modifying effect on the primary crystals of the Mg_2Si reinforcing phase.

Алюмоматричные композиционные сплавы рассматриваются как одни из наиболее перспективных материалов для замены традиционных сплавов функционального и конструкционного назначения, к настоящему времени практически исчерпавших потенциал повышения механических и эксплуатационных свойств изделий [1]. Однако большинство технологических процессов, применяемых для получения алюмоматричных композитов, основано на вводе экзогенных армирующих частиц в матричные расплавы, что зачастую сопряжено с коагуляцией и отторжением частиц вследствие их плохой смачиваемости, а также с окислением и газонасыщением расплавов [2]. Для решения этих проблем были разработаны новые технологии эндогенного армирования алюминиевых сплавов [3], а также предложены новые составы алюмоматричных композитов эвтектического типа на основе системы Al-Mg-Si, армирующей фазой в которых выступают первично кристаллизующиеся силициды Mg_2Si [4-7]. Основное преимущество таких материалов состоит в использовании сравнительно недорогих исходных компонентов при отсутствии необходимости применения порошков, что значительно упрощает технологию и снижает стоимость производства готовой продукции. Однако грубая

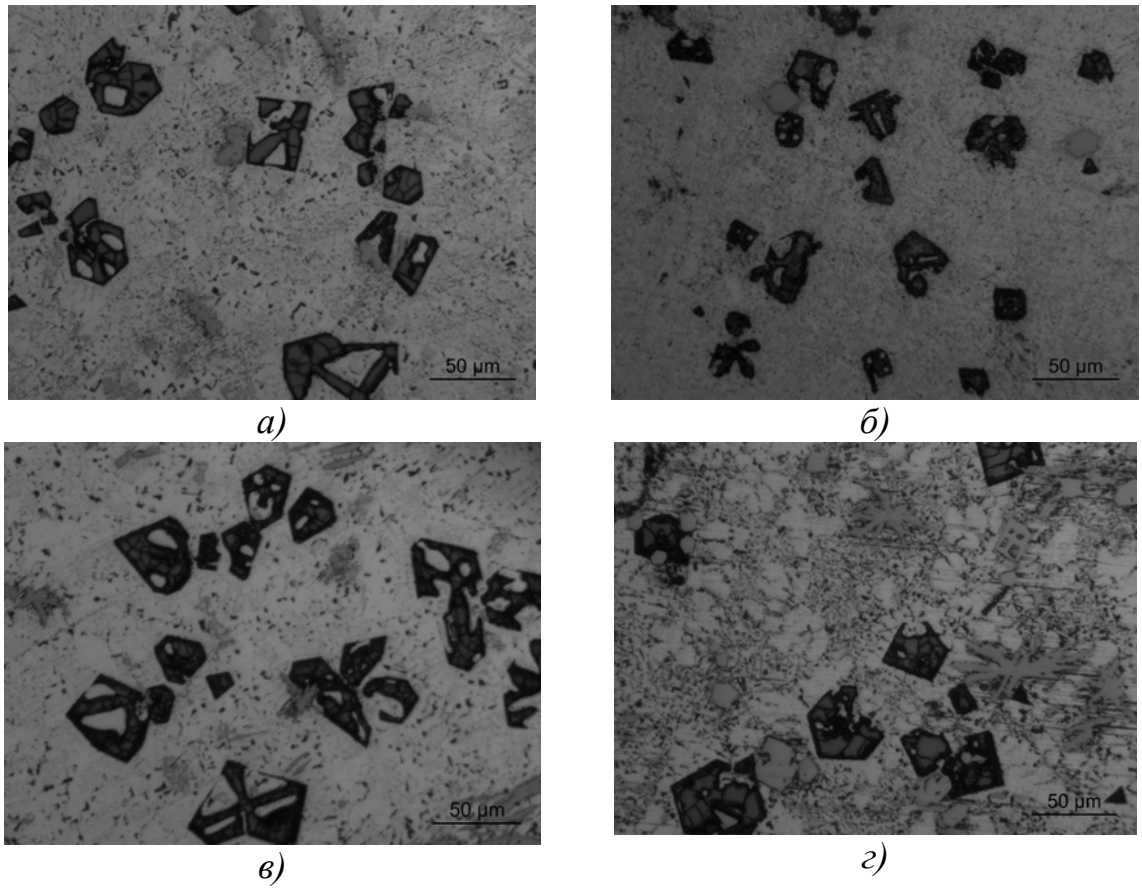
морфология первичных кристаллов Mg_2Si и игольчатые структуры эвтектической фазы Mg_2Si в литых композитах отрицательно влияют на прочностные характеристики получаемых изделий [8].

В настоящей работе для управления морфологией и размерами эндогенных частиц Mg_2Si опробована температурно-временная обработка композиционных расплавов системы Al-Mg-Si, рассматриваемая как один из эффективных методов обработки расплавов физическими (тепловыми) воздействиями [9].

Композиционные сплавы готовили в алундовых тиглях в лабораторной печи сопротивления типа САТ. При плавке использовали чистые компоненты А99 (≥99,99 % Al), магний марки Мг90 (≥99,9 % Mg), кремний Кр00 ((≥99,0 % Si) из расчета на состав Al + 12.5 % Mg + 6.7 % Si. Кремний вводили в расплав при 750 °С, магний – при 720 °С в кусковом виде завернутым в алюминиевую фольгу. После растворения компонентов шихты расплав перемешивали и перегревали до температуры 900 °С с последующей выдержкой от 15 до 60 мин. Готовый расплав разливали при 720 °С в стальную и медную изложницы для получения слитков диаметром 20 мм и длиной 100 мм.

Микроструктуру образцов опытных сплавов изучали в литом состоянии на нетравленых шлифах с помощью цифрового металлографического микроскопа Raztek MRX9-D (Россия). Металлографические образцы вырезали из слитков на расстоянии 15 мм от донной части и готовили по стандартной процедуре. Твердость образцов определяли на стационарном твердомере TH301 (Time Group, Китай) по методу Роквелла (шкала HRB) с последующим вычислением среднего арифметического значения твердости по данным десяти измерений.

На рис. 1 приведены снимки микроструктуры образцов композиционных сплавов Al-Mg_2Si при различных режимах температурно-временной обработки, залитых в стальную форму. При увеличении продолжительности изотермической выдержки композиционного расплава с 15 до 30 мин средний размер армирующих частиц существенно уменьшается, а их общее количество повышается (рис. 1, б). Однако ожидаемого изменения морфологии частиц Mg_2Si на полигональную в экспериментах не наблюдали. Это свидетельствует о целесообразности продолжения исследований в направлении оптимизации режимов температурно-временной обработки композиционных расплавов системы Al-Mg-Si. Последующая выдержка (45 мин) приводит к росту размеров и огрублению морфологии включений (рис. 1, в), а при выдержке в течение 60 мин происходит резкое снижение количества первичных кристаллов Mg_2Si и образование эвтектических колоний.



а) *б)* *в)* *г)*

Рисунок 1 – Структура композиционных сплавов Al-Mg_2Si в литом состоянии:
выдержка расплава при 900°С в течение 15 (*а*), 30 (*б*), 45 (*в*) и 60 (*г*) мин

По данным псевдобинарной диаграммы состояния системы Al-Mg_2Si [10], на начальной стадии кристаллизации композиционного расплава происходит формирование частиц избыточных фаз Mg_2Si. В общем виде процесс кристаллизации композиционного расплава заэвтектического состава можно представить следующей реакцией:

$$L \rightarrow L_1 + Mg_2Si_P \rightarrow Mg_2Si_P + (\alpha\text{-Al} + Mg_2Si)_E,$$

где индексы P и E относятся к первичным кристаллам и эвтектическим фазам, соответственно. Как показано в работе [11], первичные кристаллы избыточных фаз Mg_2Si в обычных условиях образуют несовершенные октаэдры или сложные дендритоподобные комплексы, растущие вдоль первого стабильного дендрита в направлении <100>. Из рис. 1 видно, что температурно-временная обработка способствует измельчению частиц Mg_2Si, однако для целенаправленного управления их морфологией требуются дополнительные исследования по установлению оптимальных режимов обработки.

Результаты измерений твердости по Роквеллу образцов композиционных сплавов при различных условиях плавки и литья показаны на рис. 2.

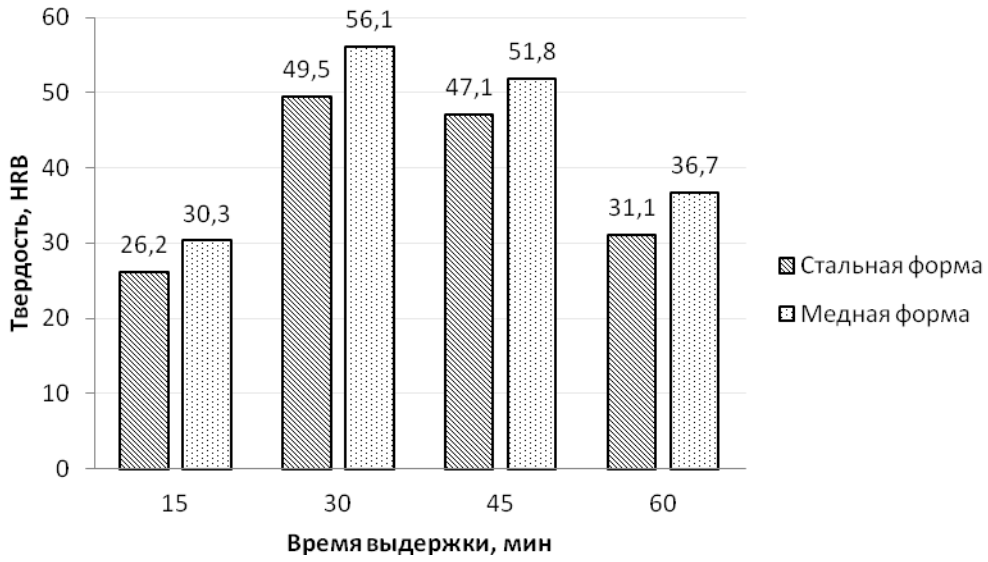


Рисунок 2 – Твердость образцов в зависимости от времени выдержки расплава и тепловых условий кристаллизации

Таким образом, при изотермической выдержке расплава Al-Mg-Si при температуре 900 °С в течение 30 мин зафиксированы самые высокие в серии проведенных экспериментов значения твердости образцов композиционных сплавов, залитых как в стальную, так и в медную форму. Достигнутые показатели твердости обусловлены положительным влиянием температурно-временной обработки при соответствующих режимах на размеры и распределение первичных кристаллов армирующей фазы Mg_2Si.

Выводы:

Показано, что температурно-временная обработка композиционных сплавов на основе тройной эвтектической системы Al-Mg-Si оказывает модифицирующее влияние на первичные кристаллы армирующей фазы Mg_2Si;

В условиях проведенных экспериментов наиболее благоприятные структурно-морфологические характеристики и показатели твердости литых образцов достигнуты при изотермической выдержке расплава при 900°С в течение 30 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов И.А., Прусов Е.С., Киреев А.В. Модифицированные углеродными наноструктурами функциональные металломатричные композиционные материалы на основе алюминия и его сплавов с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами // Ползуновский альманах. – 2010. – № 2. – С. 264-268.

2. Прусов Е.С., Панфилов А.В., Панфилов А.А. Термодинамический анализ и модель взаимодействия компонентов при синтезе композиционных

материалов на основе систем Al-TiO_2-B-SiC И Al-TiO_2-C-SiC // Литейщик России. – 2009. – № 9. – С. 30.

3. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 2. – С. 47-58.

4. Bai G., Liu Z., Lin J., Yu Z., Hu Y., Wen C. Effects of the Addition of Lanthanum and Ultrasonic Stirring on the Microstructure and Mechanical Properties of the In Situ Mg_2Si/Al Composites // Materials and Design. – 2013. – Vol. 90. – P. 424–432.

5. Akhlaghi A., Noghani M., Emamy M. The Effect of La-Intermetallic Compounds on Tensile Properties of Al-15 % Mg_2Si In-Situ Composite // Procedia Materials Science. – 2015. – Vol. 11. – P. 55–60.

6. Emamy M., Emami A.R., Khorshidi R., Ghorbani M.R. The Effect of Fe-rich Intermetallics on the Microstructure, Hardness and Tensile Properties of Al–Mg_2Si Die-Cast Composite // Materials and Design. – 2013. – Vol. 46. – P. 881–888.

7. Ghorbani M.R., Emamy M., Khorshidi R., Rasizadehghani J., Emami A.R. Effect of Mn Addition on the Microstructure and Tensile Properties of Al–15 % Mg_2Si Composite // Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 550. – P. 191–198.

8. Wu X., Zhang G., Wu F. Microstructural Characteristics of Mg_2Si/Al Composite under Different Superheat and Electromagnetic Stirring // Rare Metal Materials and Engineering. – 2015. – Vol. 44, Iss. 3. – P. 576-580.

9. Selyanin I.F., Deev V.B., Belov N.A., Prikhodko O.G. // Physical Modifying Effects and Their Influence on the Crystallization of Casting Alloys // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2015. – Vol. 56, Iss. 4. – P. 434-436.

10. Zhang J., Fan Z., Wang Y.Q., Zhou B.L. Microstructural Development of Al-15wt. % Mg_2Si In Situ Composite with Mischmetal Addition // Materials Science and Engineering A. – 2000. – Vol. 281. – P. 104-112.

11. Li C., Wu Y., Li H., Wu Y., Liu X. Effect of Ni on Eutectic Structural Evolution in Hypereutectic Al–Mg_2Si Cast Alloys // Materials Science and Engineering A. – 2010. – Vol.528. – P. 573–577.

УДК 621.785.54

Е.Н. Сафонов

Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ, Нижний Тагил

ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОНЫ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ЗАКАЛКЕ ЗАЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЕЙ

Исследовано влияние погонной энергии процесса плазменной закалки сталей 9ХС, У10 и 170ХНМ на структуру, глубину и твёрдость локальной зоны упрочнения. Показано, что по глубине зоны формируется градиентная структура с закономерно меняющимися дисперсностью и микротвердостью. Установлены зависимости, позволяющие управлять структурным состоянием и эксплуатационными свойствами зоны упрочнения, добиваясь их оптимального соотношения для различных условий изнашивания.

The effect of heat input plasma hardening steels process 0,9 C-Cr-Si, 1 C and 1,7 C-Cr-Ni-Mo the structure, the depth of hardening and the hardness of the local area. It is shown that the depth of the zone is formed a graded structure with regularly changing dispersion and microhardness. Dependences, allowing to operate the structural state and performance properties hardening zone, ensuring their optimum ratios for different wear conditions.

Заэвтектоидные стали, потенциально обладающие повышенными твердостью и износостойкостью при контактном нагружении, обычно применяются в термически упрочненном состоянии (закалка с отпуском) для обеспечения необходимой прочности. Такая термообработка не позволяет реализовать максимальную твердость рабочей поверхности деталей и сопровождается соответствующим уменьшением их эксплуатационного ресурса. Решение этой проблемы, особенно актуальной для массивных изделий типа прокатных валков, рационально использованием термического упрочнения рабочих поверхностей, например плазменной закалкой [1]. При этом физико-химическое состояние и свойства материала во внутренних слоях изделия не изменяются, обеспечивая заданную конструктивную прочность. Поверхностное упрочнение таких изделий позволяет увеличить их износостойкость и срок службы за счет благоприятного сочетания высокой твердости поверхностного рабочего слоя с достаточно прочной сердцевиной, структура и свойства которой формируются на предшествующих этапах производства.

При нагреве поверхности детали плазменной дугой прямого действия, основные характеристики термического цикла: максимальная температура, время пребывания данной точки выше температуры точки Ac_1, скорости на-

грева и охлаждения определяются сочетанием параметров режима обработки и взаимозависимы. Например, с увеличением скорости перемещения дуги при прочих равных условиях понижаются максимальная температура цикла, время пребывания нагреваемого объема в аустенитной области и увеличивается скорость охлаждения. Увеличение мощности дуги, напротив, сопровождается ростом максимальной температуры, глубины прогрева, времени пребывания нагреваемого объема в температурном интервале существования аустенита, но, одновременно, увеличивается размер зерна аустенита с соответствующим повышением точки $М_н$, возможно снижение скорости охлаждения.

Исчерпывающее выявление закономерностей формирования размеров, структурно-фазового состава и свойств термообработанного воздействием плазменной дуги слоя, а также влияния на эти показатели технологических режимов процесса, возможно на основе анализа результатов экспериментальных исследований.

Цель работы – определение рациональных параметров режима поверхностной плазменной закалки сталей 9ХС (0,88 % С), У10 (1,03 % С) и 170ХНМ (1,65 % С) на основе исследования структуры и свойств локальной зоны упрочнения.

Методика исследования.

Обработку образцов из предварительно отожженных сталей с исходной перлитно-цементитной структурой осуществляли дугой прямой полярности в аргоне. Диапазон изменения параметров режима: ток плазменной дуги 130…300 А, скорость ее перемещения 1…5 см/с. Напряжение на дуге составляло 21…23 В. Сочетания параметров режима выбирали с учетом обеспечения максимальных производительности процесса, глубины и ширины зоны закалки при отсутствии макрооплавления поверхности.

Геометрические размеры (глубину и ширину), структуру и микротвердость локальной зоны упрочнения изучали на поперечных микрошлифах. Использовали оптические микроскопы Neophot-2, Zeiss Observer D1m с увеличением 50-1000× и программное обеспечение Thixomet PRO. Измерение микротвёрдости пирамидой Виккерса под нагрузкой 1,962 Н (200 г) проводилось на твердомере Future-Tech 300 и ПМТ-3 под нагрузкой 0,784 Н (80 г) в сечениях с максимальной глубиной зоны упрочнения. Фазовый анализ поверхностного слоя проводили с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-1, ДРОН-3 в Fe и Co $К_\alpha$–излучениях.

Полученные результаты.

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением тока плазменной дуги глубина, ширина и твердость локальной зоны упрочнения возрастают. Увеличение скорости перемещения дуги при фиксированном значении тока сопровождается снижением этих показателей, что объясняется уменьшением погонной энергии процесса тепловложения.

Таким образом, определяющее влияние на геометрические размеры локальной зоны плазменной закалки, характеристики температурного поля и термического цикла процесса термообработки оказывает величина удельного

теплового потока через поверхность – погонной энергии, представленной отношением эффективной тепловой мощности дуги к скорости ее поступательного перемещения.

Зависимости глубины локальной зоны плазменной закалки исследованных сталей от погонной энергии дуги в изученном диапазоне параметров режима представлены на рис. 1. Видно, что с увеличением погонной энергии дуги глубина зоны плазменной закалки возрастает для всех исследованных сталей, однако с увеличением содержания углерода этот рост замедляется, что можно связать с соответствующим уменьшением теплопроводности. Необходимо отметить, что для стали 170ХНМ погонная энергия порядка двух тысяч Дж/см близка к предельной, поскольку дальнейшее ее увеличение сопровождается макрооплавлением поверхности.

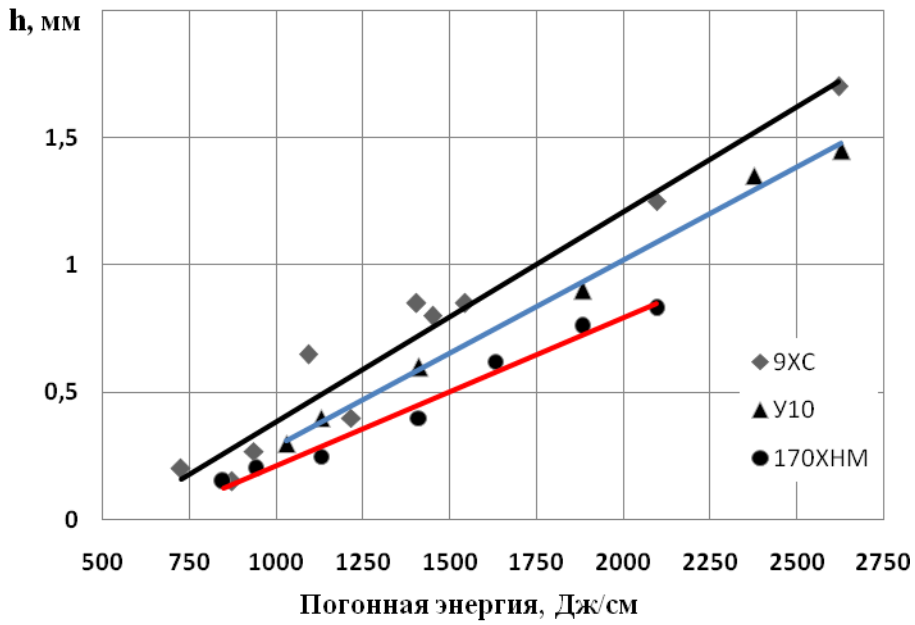
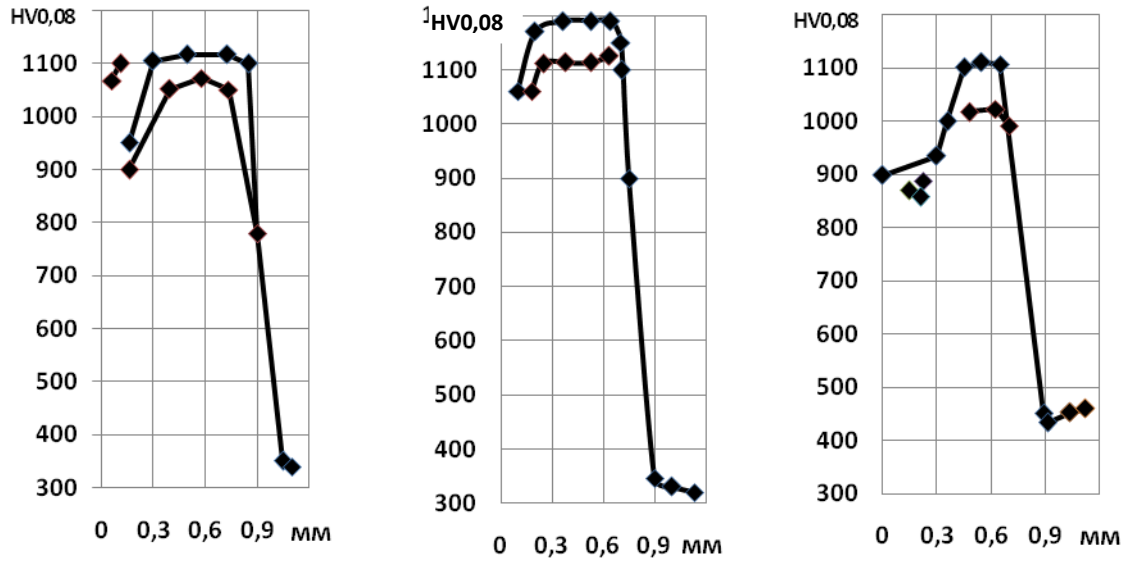


Рисунок 1 – Влияние погонной энергии дуги на глубину (h) зоны плазменной закалки заэвтектоидных сталей

На рис. 2 представлены зависимости изменения микротвердости по глубине закаленной зоны исследованных сталей при различных значениях погонной энергии. Можно отметить, что фазовые превращения, протекающие в поверхностном слое при плазменной обработке, позволяют эффективно увеличить микротвердость всех исследованных сталей в зоне термического влияния. Так, для закаленного дугой с погонной энергией 2618 Дж/см поверхностного слоя стали 9ХС характерно наличие остаточного аустенита (до 43 %), игольчатого мартенсита пластинчатой морфологии (до 51 %) с дисперсностью 5...15 мкм и до 6 % карбидной фазы. Начиная с глубины ~ 0,5 мм



а (2094) **б** (2375) **в** (2094)

Рисунок 2 – Изменение микротвердости (HV 0,08) по глубине зоны плазменной закалки сталей: 9ХС (а), У10 (б), 170ХНМ (в) при различных значениях погонной энергии дуги (Дж/см)

(для центрального сечения) содержание остаточного аустенита понижается, карбидной фазы увеличивается, а в структуре, наряду с мартенситом, появляется троостит с межпластинчатым расстоянием 0,1...0,15 мкм. Микротвердость этой зоны уменьшается в соответствии с объемным соотношением присутствующих фаз. На глубине 1,3...1,5 мм троостит постепенно замещается сорбитом с межпластинчатым расстоянием 0,3...0,5 мкм и пластинчатым перлитом. На глубине 1,7 мм и далее влияние поверхностного нагрева не прослеживается, структура представлена перлитом и вторичным цементитом с характерной для нее микротвердостью (рис 3). Для других режимов обработки общие закономерности формирования структурно-фазового состояния зоны упрочнения сохраняются с соответствующим уменьшением протяженности участков однородной структуры и изменением соотношения структурных составляющих.

Рисунок 4 иллюстрирует влияние погонной энергии плазменной дуги на соотношение показателей структурных составляющих в поверхностном слое локальной зоны закалки стали У10. Фазовый анализ поверхностного слоя показал, что на линиях γ-фазы наблюдается асимметрия со стороны больших углов отражения, что свидетельствует о незавершенности процессов гомогенизации аустенита при нагреве. Кроме того, величина определенного методом экстраполяции истинного параметра решетки аустенита для всех режимов выше, чем соответствующая общему содержанию углерода в стали (~ 1 %). Количество углерода в аустените, рассчитанное по этим параметрам, зависит от погонной энергии термообработки и изменяется в пределах 1,3…1,6 %. Это свидетельствует о том, что полной гомогенизации аустенита

по углероду даже в поверхностном, наиболее нагретом дугой слое, в диапазоне исследованных параметров режима не происходит.

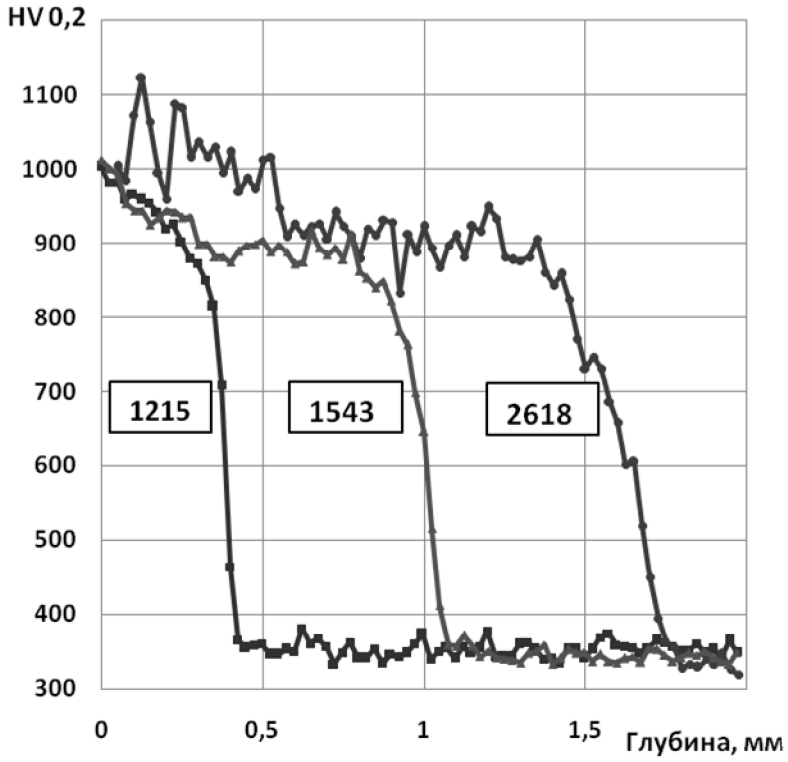


Рисунок 3 – Изменение микротвердости по глубине локальной зоны плазменной закалки стали 9ХС при различных значениях погонной энергии дуги (Дж/см)

Поскольку отражений от цементита на дифрактограммах не отмечено, логично предположить, что локальное обогащение аустенита углеродом происходит за счет его растворения, а температурно-временные условия диффузии при этом недостаточны для полного выравнивания концентрации углерода. Так как обогащенный углеродом аустенит имеет повышенную устойчивость против распада при охлаждении, в поверхностном слое образцов, обработанных при рассматриваемом сочетании параметров режима, фиксируется высокая (до 78 %) концентрация остаточного аустенита. В диапазоне малых значений погонной энергии дуги содержание остаточного аустенита не превышает 30 %.

В ходе рентгеноструктурного анализа стали У10 отмечено смещение дифракционных линий α-фазы в сторону меньших углов отражения, что свидетельствует о присутствии α-твердого раствора, обогащенного углеродом. Экспериментально установлено, что плазменная обработка стали У10 при повышенных значениях погонной энергии дуги позволяет зафиксировать мартенсит с содержанием углерода более 1 %, причем максимальное количество высокоуглеродистого мартенсита, рассчитанное при графическом разделении мартенситного мультиплета, составило 85 % от общего количества α-фазы.

При начальных значениях исследованного диапазона погонной энергии концентрация углерода в мартенсите не превышает 0,6…0,7 %, а количество высокоуглеродистого мартенсита в составе α-фазы уменьшается до ~ 40 % (рис. 4). Таким образом, с увеличением погонной энергии плазменной закалки в заэвтектоидных сталях увеличивается степень растворения избыточного цементита, аустенит насыщается углеродом, что ведет к образованию значительной доли остаточного аустенита совместно с углеродистым тетрагональным мартенситом повышенной твердости при охлаждении.

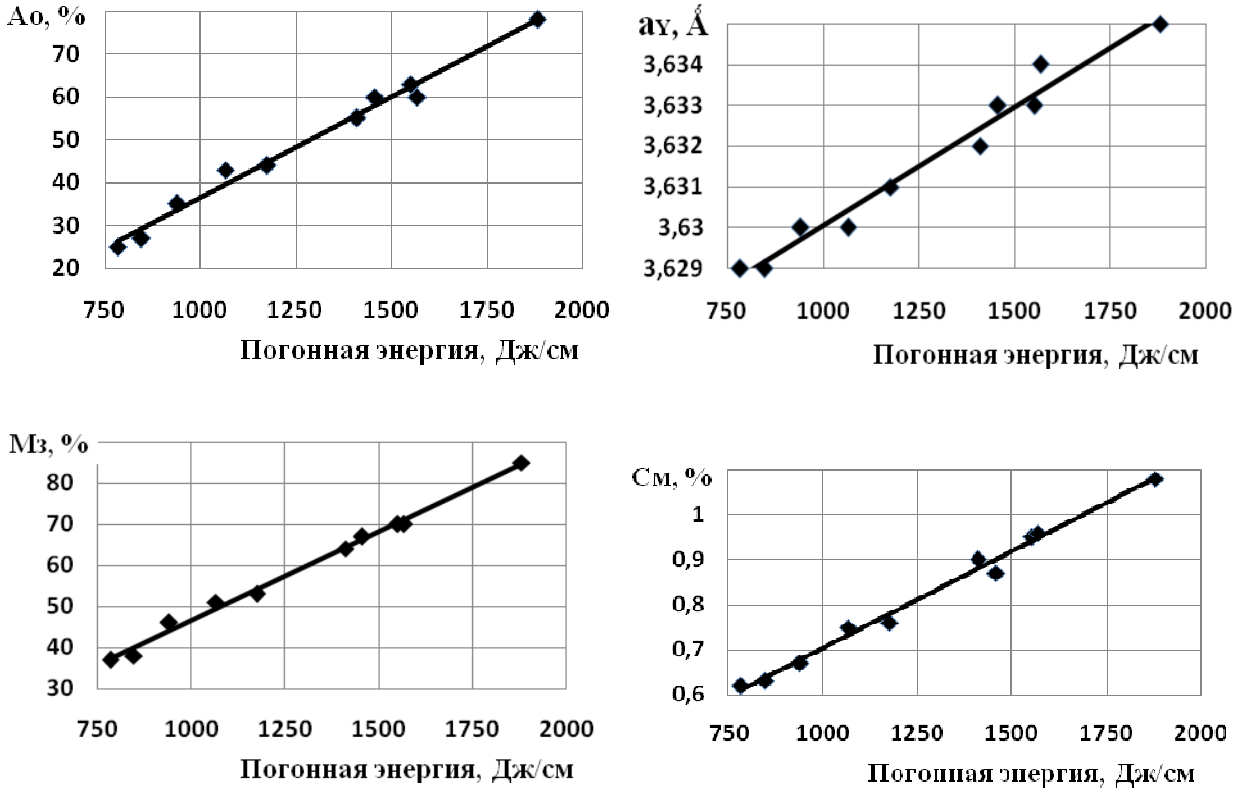


Рисунок 4 – Влияние погонной энергии дуги при плазменной закалке стали У10 на объемную долю остаточного аустенита в поверхностном слое (Ао, %), параметр решетки аустенита (a_Y, Å), объемную долю мартенсита закалки в составе α-фазы (Мз, %), концентрацию углерода в мартенсите закалки (См, %)

Обсуждение результатов.

Увеличение тепловложения с ростом погонной энергии дуги при плазменной закалке способствует достижению более высоких температур нагрева поверхности и увеличению времени ее пребывания в области температур выше Ac_1. В то же время, более мягкое влияние параметров обработки с увеличением концентрации углерода в заэвтектоидных сталях объясняется наличием структурно-свободного цементита (например, количество карбидной фазы в стали 170ХНМ достигает 15…20 %). Поскольку карбиды обладают пониженной по сравнению со сталью теплопроводностью, чем больше содержание

карбидной фазы, тем выше энергозатраты для формирования термообработанного слоя определенной глубины.

Рассматривая влияние погонной энергии дуги на структурно-фазовый состав и твердость зоны упрочнения, необходимо учитывать, что при нагреве заэвтектоидных сталей выше температуры фазового перехода, средняя концентрация углерода в аустените возрастает от 0,8 % за счет растворения карбидных фаз. Устойчивость аустенита при этом увеличивается.

Здесь необходимо отметить, что механизм и кинетика аустенитного превращения при быстром нагреве, характерном для плазменной закалки, до настоящего времени подробно не исследованы. Известно несколько гипотез механизма аустенизации, проанализированных в работе [2], но при любом механизме образуется аустенит, неоднородный по углероду [3, 4], и эта неоднородность при быстром охлаждении наследуется продуктами его превращения. В результате, после охлаждения в тонком поверхностном слое (до ~ 0,3 мм) фиксируется высокоуглеродистая аустенитно-мартенситная структура, микротвердость которой изменяется от 850 до 1200 HV 0,08 в зависимости от соотношения присутствующих фаз и морфологии мартенсита (рис 2). И в том, и в другом случаях, степень завершенности перераспределения углерода, которая контролируется температурно-временными показателями термического цикла обработки и зависит от исходной структуры стали, может существенно различаться. Это, в свою очередь, определяет значительное разнообразие структурных состояний зоны термического влияния, фиксируемых после обработки. Например, известно, что твердость мартенсита эффективно возрастает при увеличении в нем концентрации углерода до 0,6 %, далее возрастание твердости замедляется. Поэтому режим обработки заэвтектоидной стали должен обеспечить степень растворения карбидов достаточную для получения мартенсита с такой концентрацией. Дальнейший рост тепловложения и растворение карбидной фазы увеличивают долю остаточного аустенита. Следовательно, для заэвтектоидных сталей, при обработке на максимальную твердость поверхности, предпочтительны режимы с тепловложением, обеспечивающим необходимую степень насыщения аустенита углеродом из растворяющейся карбидной фазы.

На режимах с минимальным в исследованном диапазоне режимов тепловложением в поверхностном слое заэвтектоидных сталей формируется преимущественно мартенситная структура, содержащая до 30 % остаточного аустенита, концентрация углерода в мартенсите составляет ~ 0,65 %, а доля высокоуглеродистого мартенсита в составе α-фазы не превышает 30 %. Твердость поверхности с такой структурой достигает ~ 1000 HV 0,2 и постепенно уменьшается по глубине.

Увеличение тепловложения сопровождается формированием в поверхностном слое исследованных сталей повышенной (до 78 %) доли высокоуглеродистого (~ 1,5 % C) остаточного аустенита, увеличением концентрации углерода в мартенсите (свыше 1 %) и ростом объемной доли высокоуглеродистого мартенсита в составе α-фазы. Такая структура, представляющая собой

композицию твердых составляющих – мартенсита и карбидов в менее твердом остаточном аустените, характеризуется значительным разбросом микротвердости (см. рис. 3), потенциально нестабильна после охлаждения и обладает повышенным запасом износостойкости. Мартенситное превращение остаточного аустенита, протекающее в процессе контактно-ударного или абразивного взаимодействия с изнашивающей средой, обеспечивает не только повышение твердости, но и частичную диссипацию энергии разрушения в сочетании с релаксацией напряжений при образовании кристаллов мартенсита деформации. Износостойкость рабочих поверхностей деталей в процессе такой трансформации структуры многократно возрастает.

Таким образом, изменяя погонную энергию дуги с помощью целенаправленного выбора параметров режима плазменной закалки заэвтектоидной стали можно сформировать поверхностный слой, обладающий дисперсной мартенситно-аустенитно-карбидной структурой с переменным содержанием составляющих фаз. При повышенном содержании углеродистого мартенсита и карбидов твердость такого слоя будет максимальной для данного состава стали, а поверхность обладает повышенной износостойкостью в условиях работы инструмента деформации, контактного трения качения и скольжения. Когда преобладающей фазой в составе этого слоя является высокоуглеродистый остаточный аустенит, твердость поверхности будет ниже, однако в соответствующих условиях эксплуатации можно реализовать механизм превращения аустенита в мартенсит деформации с повышением износостойкости.

Выводы.

1. Исследовано влияние погонной энергии процесса плазменной закалки заэвтектоидных сталей на структуру и свойства (глубина и твёрдость) локальной зоны упрочнения. Показано, что по глубине зоны формируется градиентная структура с закономерно изменяющимися дисперсностью и микротвердостью составляющих. Структурно-фазовое состояние этой зоны обеспечивает плавный переход механических свойств от закаленного слоя к основному металлу.

2. Показано, что в поверхностном слое зоны упрочнения формируется дисперсная мартенситно-аустенитно-карбидная структура с переменным в зависимости от режима обработки содержанием составляющих, далее по глубине концентрация остаточного аустенита и мартенсита уменьшается, в структуре появляется троостит, который постепенно замещается сорбитом. Глубже располагается перлитно-цементитная структура сталей, не претерпевшая фазовых превращений в результате термического воздействия.

3. На основании результатов исследований установлены закономерности, позволяющие целенаправленно управлять структурным состоянием и технологическими свойствами зоны упрочнения исследованных сталей, добиваясь их оптимального соотношения для различных условий изнашивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балановский А.Е. Основные вопросы теории плазменного поверхностного упрочнения металлов (Обзор, часть первая) // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2015. – № 12. – С 18 – 30.

2. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982. – 128 с.

3. Christian J.W. The theory of transformations in metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 2002. – 617 p.

4. D.V. Shtansky, K. Naka, Y. Onomori. Perlit to austenite transformation in an Fe – 2,6 Cr – 1 C alloy // Acta mater. – 1999. –Vol. 47. № 9. – P. 2619 – 2632.

УДК 621.01

В.Н. Цвигун[1], Е.А. Шур[1], Р.С. Койнов[2]

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

АО «ВНИИЖТ», г. Москва

ПОДПОВЕРХНОСТНЫЕ УСТАЛОСТНЫЕ ТРЕЩИНЫ («КРЫЛЬЯ БАБОЧКИ») ПРИ КОНТАКТЕ КАЧЕНИЯ

Статья посвящена исследованию контактно-усталостных дефектов типа «крылья бабочки». Проанализированы причины, особенности и условия образования дефектов.

The article is devoted to the study of contact fatigue defects such as "butterfly wings". The causes, peculiarities and conditions of defects formation are analyzed.

Обозначения:
КУД – контактно-усталостные дефекты;
УТ – усталостная трещина;
КП – контактная площадка.

Контактно-усталостные дефекты (КУД), образующиеся при контакте качения в рельсах, подшипниках приводов ветроэлектростанций, авиатурбин и других высоконагруженных механических систем часто имеют вид, обозначенный в литературе как «крылья бабочки» [1-10]. Эти КУД образуются на глубине 0,1-0,5(а), где (а) – радиус контактной площадки (КП), прямо под треком качения роликов, шаров или колес. Стартуют подповерхностные усталостные трещины (УТ) от дефектов микроструктуры: неметаллических вклю-

чений (чаще всего от сложных оксидов), скоплений грубых карбидов или пор. Здесь, на этой глубине, в районе включения, действует трехмерное сжатие, но возле включения могут действовать местные напряжения растяжения. Эти подповерхностные усталостные трещины (УТ) имеют характерный вид (рисунок 1): нижние и верхние крылья имеют разные углы наклона к поверхности катания (каждое из крыльев трещин направленно растет по своей линии (вверх или вниз), проведенной от края включения к области максимальных давлений на КП ролика или шара при качении, т.е. УТ растет вдоль линии максимального сжатия при качении и при определенном положении ролика относительно дефекта (смотрите рисунок 1). Это фаза максимальных касательных напряжений при качении ролика (или шара) над этим включением или другим дефектом.

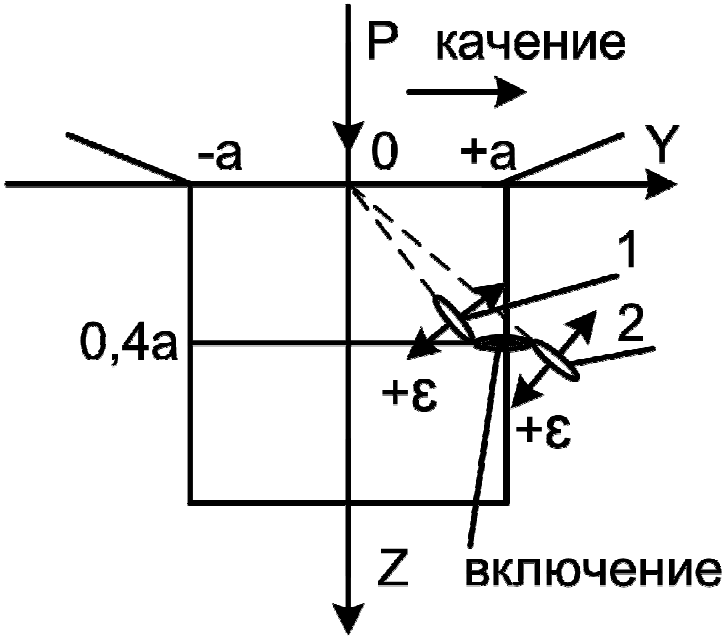


Рисунок 1 – Схема роста «крыльев бабочки» (1) и (2) от неметаллического включения под действием деформации удлинения (+е), под углом к поверхности катания.

Наличие продольных деформаций растяжения в условиях трехстороннего сжатия часто бывает достаточно для роста УТ. Слева и справа от центра КП при качении шара происходит непрерывное вращение на 180 градусов площадок главных напряжений (рисунок 2). Имеется угол, при котором эти напряжения экстремальны, что и определяет ориентацию «крыльев бабочки». Обычно трещина быстрее растет вперед, в направлении качения, но в условиях трехмерного сжатия возможны исключения, т.е. рост и остановки одних и появление новых УТ.

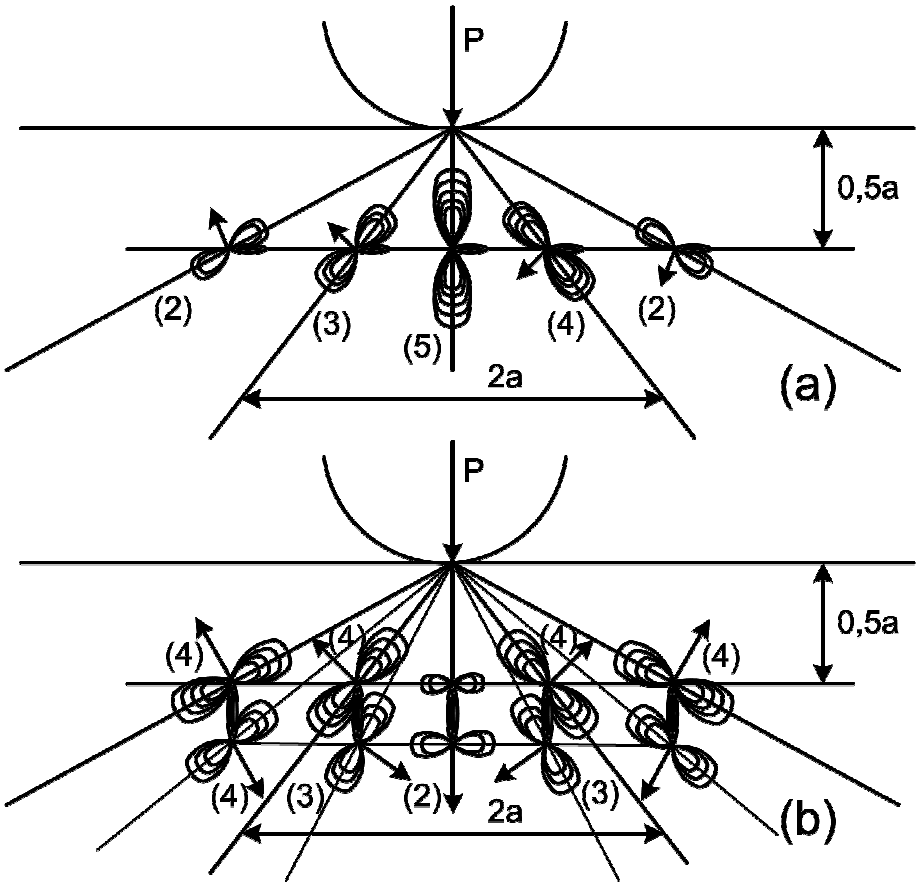


Рисунок 2 – Схематическое изображение изохром у вершин УТ при разном расстоянии до индентора (вертикальное индентирование). Продольные трещины (a) и поперечные трещины (b). Стрелка возле изохром указывает наиболее вероятное направление роста трещины нормального отрыва, а цифра в скобках – количество изохром (уровень напряжений).

Расчеты МКЭ напряженного состояния зоны контакта с шаром показывают наличие подповерхностных зон деформаций удлинения, которые обеспечивают рост сдвиговых УТ в зоне неравномерного трехмерного сжатия.

Наши экспериментальные результаты, фотоупругое моделирование взаимодействия искусственно созданных УТ с контактной нагрузкой при качении, определение при этом доли продольного сдвига и отрыва на разном расстоянии от КП, позволили определить ориентацию подрастания УТ [1-3].

При нормальном вдавливании шара диаметром 8 мм в полиэтиленовую пластину (пластина толщиной 1 мм зафиксирована между двумя прозрачными накладками толщиной 8 мм из полиметакрилата) хорошо выявляются самые первые 3-4 линии сдвига на глубине менее 0,7a (a – радиус КП) (рисунок 3 элемент 5). Далее начинается удлинение этих коротких первых пластических сдвигов вверх и вниз (это правая система сдвигов). Затем добавится, с ростом усилия вдавливания, левая такая же система линий скольжения (сдвигов) и сформируется в итоге классическая картина упруго-пластических сдвигов (рисунок 4 a). В соответствии с теорией пластичности [11], под КП (рисунок 3), при вдавливании шара в полуплоскость имеются следующие зоны: 1 – зона затрудненной деформации; 2 – область пластической деформации, при

которой происходит сжатие по высоте (z) и растяжение по осям (x) и (y) в продольном и поперечном направлениях на глубине 0,5-1,0 (a); 3, 4 – области упругой деформации сжатия в продольном направлении и утолщения по высоте, 5 – образование первых линий скольжения (и впоследствии сдвиговых трещин), от которых стартуют линии сдвигов вверх и вниз, а на их пересечениях получаются ступенчатые трещины и прямоугольные поры-дефекты Цвигуна (рис. 4 b).

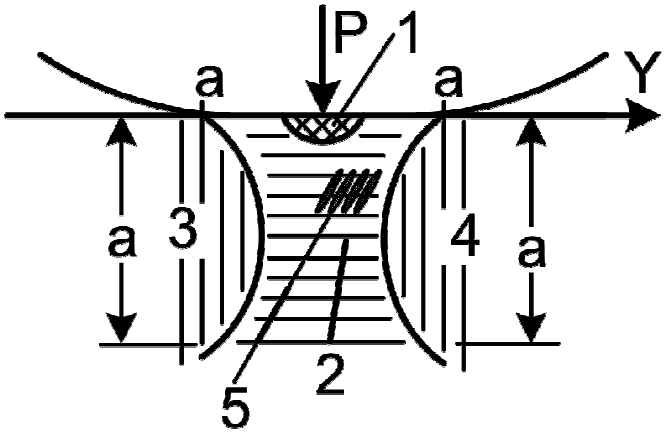


Рисунок 3 – Упруго-пластическая деформация при вдавливании шара. 1 – область затрудненной деформации. 2 – область пластической деформации. 3,4 – область упругой деформации.5 – первые линии сдвигов

При вдавливании шара под КП радиусом (a) формируется на глубине (h) перекресток деформаций. Измеряя экспериментально эти два параметра, можно определить по их соотношению как велика склонность данной системы нагружения к упруго-пластическому расслоению материала, в виде трещин, которое начинается при отношении h/a <= 0,2 [12]. При очень тяжелых условиях циклического нагружения при качении роликов в подшипниках качения ветрогенераторов мощностью 2 МВТ это отношение равно 0,7-0,8. Это приводит к появлению вблизи КП типовых КУД, которые растут вдоль и под углом к поверхности качения. При очень больших значениях числа циклов нагружения, достигающей сотен миллионов, в качестве фокусов трещин начинают работать все более мелкие концентраторы напряжений.

Качение шарика подшипника сопровождается возникновением в кольце напряжений в виде картины изохром (рисунок 5 изображение 2). В этом случае УТ, которая зародилась вблизи поверхности катания, будет расти как указано пунктирной линией – в глубину, с наклоном в сторону качения. При нормальном вдавливании (рисунок 3 изображение 1) максимальное давление в центре КП и вертикально вниз от поверхности, но при качении площадка прилипания находится в передней части КП, а при торможении – позади середины отпечатка. Наклон линии максимального давления вызывает наклон площадок главных напряжений под поверхностью качения и наклон изохром (рисунок 5 изображения 2, 3). В любой точке линии изохромы одно главное напряжение направлено вдоль изохромы, а другое поперек.

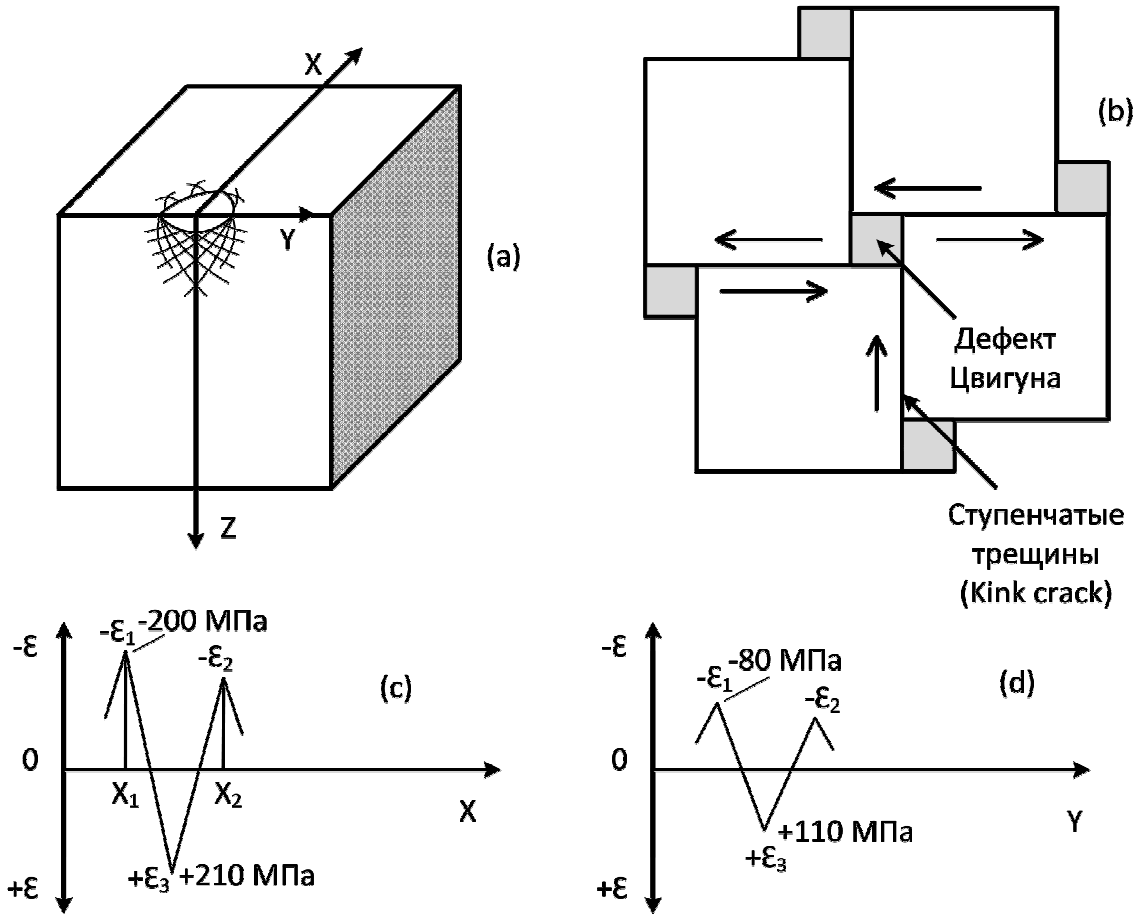


Рисунок 4 – Подповерхностные деформации при вдавливании шара в полуплоскость (a); образование ортогональных пор на пересечении плоскостей сдвига (b); продольные (c) и поперечные (d) подповерхностные деформации при контакте качения вдоль оси X.

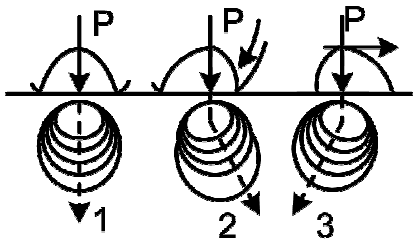


Рисунок 5 – Схематическое изображение изохром под поверхностью нагруженного шара. УТ будут расти в направлении пунктирных линий. 1 – нормальное вдавливание, без качения; 2 – качение шара вправо; 3 –скольжение шара вправо приториожении.

Разрушения в контакте при сжатии имеют много малоизученных особенностей (рисунок 4 a). Например - если угол между пересекающимися линиями сдвигов меньше 90 градусов, то здесь действуют растягивающие напряжения, а больше 90, то сжимающие. Криволинейные логарифмические полосы сдвига на пересечениях образуют полости (рисунок 4 b), размеры которых увеличиваются по мере увеличения усилия сжатия, без проявления заметного реверса при разгрузке. Этими порами-дефектами Цвигуна можно

объяснить снижение плотности и прочности материала при сжатии, зарождение трещин при расклинивании плоскостей сдвига при развороте криволинейных прямоугольных блоков. Материал исходный превращается, после таких сдвигов, в подобие гранитной брусчатки, такой конгломерат на сжатие плохо, но работает, а на растяжение – не работает. По этим порам, трещинам кислород и водород могут проникать к вершинам капиллярных трещин, процессы коррозии, окисления, охрупчивания активизируются.

Продольные и поперечные УТ при контакте качения [1-3] подрастают в тот момент, когда КП находится рядом с вершиной УТ, и напряжения от контактной нагрузки могут суммироваться с остаточными или изгибными напряжениями. Это влияние [1,2] хорошо заметно, когда одна и та же пластина из эпоксидной смолы с продольной и поперечной подповерхностной УТ установлена на сплошной опоре и при качении по ней диска в верхнем слое пластины не возникают напряжения сжатия от изгиба и когда она установлена на две опоры и в ней возникает продольное сжатие в районе КП. Это продольное сжатие примерно на 20 % снижает уровень рабочих напряжений у вершины продольной УТ, и, наоборот – у поперечной УТ эти напряжения суммируются. По нашим опытам, контактную прочность нескольких слоев тонких пластин можно повысить так, что вообще не появится ни одной трещины, если между слоями будет смазка. В этих же условиях нагружения без смазки трещины образуются.

Поскольку включения имеют строчечную форму, вытянутую вдоль прокатки, то можно, рассматривать несколько мелких, рядом расположенных включений, как одну короткую горизонтальную подповерхностную трещину. Применим результаты (рисунки 2 a, b). Для этого длину трещины уменьшим многократно, от четырех изохром останется две, которые направлены на центр КП (рисунок 1).

Когда рост УТ начинается на гладкой поверхности стального образца, трещина сначала растет под углом 45 градусов (причина в том, что прочность стали на срез составляет всего 58 % от прочности на растяжение), из точки зарождения по направлению действия максимальных касательных напряжений, а не растягивающих напряжений, поскольку сталь в отсутствии достаточно длинного концентратора напряжений сначала начинает деформирование сдвигом и разрушается от сдвиговых трещин. Этот процесс альтернативного разрушения у вершины УТ происходит при каждом импульсе циклического нагружения и при развитии фокуса зарождения УТ. Остается много тупиковых, более не растущих УТ, где прочность материала оказалась на несколько процентов выше, чем на растущей магистральной трещине. УТ могут расти своими многими вершинами, но с разными скоростями, что хорошо измеряется расстояниями между усталостными бороздками. По мере удлинения сдвиговой УТ она меняет механизм и растет перпендикулярно растягивающим напряжениям или деформациям, т.к заработал концентратор напряжений и достигнуты напряжения нормального отрыва.

На рисунке 1 от включения УТ может расти вдоль поверхности качения, и получится горизонтальная продольная УТ. При росте трещины (как показано на рисунке 2 а) под воздействием 90 % K_1 и 10 % K_2 имеет максимум изохром – 5. Она будет расти передней и задней вершинами в направлении медианы между этими двумя изохромами. В случае короткой УТ или при ее зарождении будет работать другая схема усталостного разрушения, когда УТ растет по обоим усам пластических деформаций - в нашем случае это две изохромы вверх и вниз. В этом случае для хрупкого материала, когда микродеформаций сдвигом почти нет или они ограничены, идет коалесценция пунктирных трещин на пути роста основной УТ. Вначале происходит ветвления УТ, а потом остановка и закрытие второстепенных УТ. Для зарождения УТ требуются большие напряжения, чем для ее роста. Поэтому поворот такой розетки изохром на 180 градусов за один проход ролика над включением, означает, что будет испытана прочность материала во всех направлениях и начнется растрескивание в сторону сочетания экстремальных напряжений и нижнего уровня прочности. Прямо под роликом на треке катания есть слой раскатанных, расплющенных, похожих как кирпичную кладку зерен, которые за счет обкатывания, удлиняют поверхностный слой и формируют остаточные напряжения сжатия около 150 МПа. В результате этих явлений появляется возможность роста длинных подповерхностных УТ, которые пересекают наклонные УТ от питтинга и происходит отделение длинных фрагментов. Наклепанные слои и остаточные напряжения в этих верхних слоях оказывает на подповерхностные трещины сдерживающее влияние в направлении их роста к поверхности. Однако КУД, которые образовались вблизи поверхности, беспрепятственно растут из верхнего слоя КП в более нижние. Когда появляется острая УТ, ранее существующее напряженное состояние сильно меняется.

В заключение отметим, что микросдвиги происходят с высокой частотой, что в сочетании со значительными перемещениями стенок трещин приводит к нагреву, а в результате теплоотвода возникают аустенито-мартенситные пленки как на поверхностях трения, так и на поверхности трещин.

Суммируя, дефекты типа «крылья бабочки» типичны при контактном нагружении многих материалов (керамики, камней, высокопрочных сталей и т.д.), в которых пластическая деформация у вершины трещины незначительна, затруднены сдвиги у вершины УТ и идет коалесценция параллельных квазихрупких трещин. Сами дефекты типа «крылья бабочки» - это трехмерная комбинация двух типов трещин – сдвиговых и трещин отрыва. При этом имеется и опасная из-за низкой вязкости разрушения и быстрого роста УТ сочетание 65 % K_1 и 35 % K_2 [3] . При качении шара по желобу шарикоподшипника вокруг включения, расположенного на глубине, происходит на 180 градусов поворот линии, по которой действует максимальное усилие сжатия и при определенном наклоне этой линии подрастает дефект типа «крыльев бабочки».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изучение механизмов развития питтинга, спаллинга и других контактно-усталостных дефектов в рельсах / В. Н. Цвигун [и др.] // Машиностроение. – 2014. – № 23. – С. 121–127.

2. Изучение механизмов питтинга, спаллинга и других контактно-усталостных дефектов рельсов. Сообщение 2. О направлении роста поперечных подповерхностных трещин под воздействием контактной нагрузки / В. Н. Цвигун, В.Н. Кузнецов, В.М. Нефедов, Р.С. Койнов, С.В. Коновалов // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Москва ; Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2015. – Вып. 34. – С. 147–153.

3. Изучение механизмов питтинга, спаллинга и других контактно-усталостных дефектов рельсов. Сообщение 3. Исследование трещиностойкости рельсовой стали в условиях сложного напряженного состояния (влияние К1 и К2 в различных соотношениях) / В.Н. Цвигун, В.Н. Кузнецов, С.В. Коновалов // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Москва ; Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2015. – Вып. 34. – С. 153–158.

4. Gegner, J. Tribological Aspect of Rolling Bearing Failures [Electronic resource] / J. Gegner. – URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/21928.pdf.

5. Mobasher S. all-Effect of non-metallic inclusions on butterfly wing initiations, crack formation and spall geometry in bearing steels // International Journal of FATIGUE. – 2015. – V.80, 11. – pp. 203-215.

6. Evans M., Wang T., Jones H., Wood R. Tribology International. – 2013. – v.65. – pp. 146-160.

7. Evans M. White structure flaking in wind turbine // Materials Science and Technology. – 2012. – v.28. – pp. 3-22.

8. Grabulov A., Zandbergen H. TEM and Beam investigations of subsurfaces cracks and WEA formed in a deep groove ball bearing caused by rolling contact fatigue (RCF) // Material Science & Technology. – 2008. – pp. 682-695.

9. Gegner J., Nierlich W. The bearing axial cracks root cause hypothesys of frictional Surface crack initiation // SKF report. – URL: www.nrel.gov/wind/pdfs. – 2011. – p. 110.

10. Alfredsson B. A Study on Contact Fatigue Mechanisms. Doctoral Thesys. –2000. – p.33. Stockholm.

11. Тарновский И.Я., Поздеев А.А., Ляшков В.Б. Деформация металла при прокатке. – Свердловск: Металлургиздат, 1956. – 288 с.

12. Челышев Н.А. Распространение пластических деформаций в цилиндрических телах при осадке // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1958. – № 2. – с. 122-132.

ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ

УДК 669.04674:62.56

С.Г. Коротков, Я.Е. Сазонова

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ОЦЕНКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЗАЩИТЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Проведен расчет вредных выбросов в атмосферу от котла № 9 Западно-Сибирской ТЭЦ филиала АО «ЕВРАЗ ЗСМК» при использовании в качестве топлива каменного угля и коксодоменного газа Вариантом снижения вредных выбросов в атмосферу может быть перевод отопления котлоагрегата с твердого топлива на газообразное.

Calculation of harmful emissions into the atmosphere from boiler No. 9 of West-Siberian CHP of the branch of JSC EVRAZ ZSMK using coal and coke-gas gas as fuel is used. A variant of reducing harmful emissions into the atmosphere can be the transfer of heating of the boiler from solid fuel to gaseous.

Тепловые электростанции и теплоэлектроцентрали, вырабатывающие электрическую и тепловую энергию на базе сжигания органических видов топлива, оказывают значительное отрицательное воздействие на окружающую среду. С дымовыми газами в воздушный бассейн выбрасывается большое количество твердых и газообразных загрязнителей, среди которых такие вредные вещества как зола, оксиды углерода, серы и азота. Помимо этого в воздушный бассейн попадает огромное количество диоксида углерода и водяных паров [1].

Механизм образования экологически опасных загрязнителей атмосферы (продуктов сгорания углеводородного топлива), включающий механизмы одновременно протекающих физико-химических, кинетических, термодинамических, теплообменных и других процессов, весьма сложный и недостаточно изучен. Однако на сегодняшний день установлено, что экологически опасные загрязнители атмосферного воздуха, содержащиеся в продуктах сгорания углеводородного топлива, образуются по трем основным механизмам: температурному, кислородному, комбинированному[2].

Температурный механизм образования вредных выбросов основывается на разности локальных температур сгорания топлива по объему горения, составляющей до 800-1000 °С. Значительная разность температур сгорания топлива по объему горения вызвана многочисленными причинами, основными из которых являются:

1) неравномерность концентраций топлива и окислителя по объему топки (камеры сгорания);

2) наличие в зоне горения топливных капель (частиц) разного размера;

3) несоизмеримость факела и объема горения;

4) постоянное охлаждение периферийных зон факела подаваемым на горение атмосферным воздухом;

5) различная структура и теплота сгорания участвующих в горении топливных углеводородов;

6) разная скорость протекания физико-химических, термодинамических, кинетических, теплообменных процессов и реакций в локальных зонах объема горения;

7) переменные свойства сжигаемого топлива (структура, состав, качественные и количественные показатели углеводородов).

По температурному механизму образуются в основном оксиды азота, азотсодержащие соединения и азот.

Сущность кислородного механизма образования газовых загрязнителей заключается в отсутствии, недостатке, избытке окислителя (кислорода воздуха) и его неравномерном смешении с топливом в локальных зонах горения. Кроме того, недостаток или отсутствие окислителя вызывает химический и механический недожоги топлива. Крайне неравномерное распределение воздуха по объему горения приводит к плохому смешению топлива и воздуха, к химическому недожогу, к уменьшению суммарной площади контакта горючего и окислителя, к изменению условий протекания локальных физико-химических, теплодинамических, кинетических, теплообменных процессов и реакций. Сжигание топлива при избытке окислителя способствует образованию продуктов полного сгорания, в то время как при малых количествах воздуха – к выбросу продуктов неполного сгорания, а при отсутствии кислорода – к выходу продуктов пиролиза.

Комбинированный механизм образования опасных выбросов является сочетанием температурного и кислородного механизмов.

Как правило, в реальных условиях ни один из вышеуказанных механизмов образования вредных загрязнителей атмосферного воздуха в чистом виде не наблюдается. Рассмотренные механизмы реализуются одновременно с преобладанием того или иного механизма в разных местных зонах объема горения. Сегодня при использовании существующих технологий подготовки воздуха и топлива к сжиганию оптимизация процесса горения достигла своего предела, что, в свою очередь, делает невозможным изменение механизмов образования опасных выбросов, а следовательно, дальнейшее снижение загрязнения воздушного бассейна.

Каждый механизм образования опасных выбросов характеризуется наличием ряда движущих сил, называемых факторами, которые и определяют качественный и количественный состав загрязнителей воздушного бассейна. К таким факторам необходимо отнести:

– расход, структуру и химический состав топлива;

– количественный и качественный состав горючих компонентов топлива;

– качество распыла топлива;

– физико-химические показатели качества топлива;

– наличие примесей и присадок в топливе;

– количество и химический состав (относительно постоянен) подаваемого на горение воздуха;

– суммарную площадь взаимодействия (контакта) окислителя и горючего;

– качество смешения и количественное соотношение топлива и воздуха;

– температуру и степень неравномерности ее распределения по объему горения;

– соизмеримость объема горения с объемом камеры сгорания (топки) [2].

Газообразное топливо представляет собой наиболее “чистое” органическое топливо, так как при его полном сгорании из токсичных веществ образуются оксиды азота, серы и бенз[а]пирен. При неполном сгорании в выбросах присутствует оксид углерода (CO).

На Западно-Сибирской ТЭЦ, рассматриваемый котлоагрегат № 9, отапливается каменным углем марки ГЖОК-2, который добывается на шахте Распадская.

Для снижения вредных выбросов предлагается изменить способ отопления котлоагрегата, с переводом на отопление коксодоменной газовой смесью, получаемой на АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

Котел № 9 типа Е-420-140 имеет следующие характеристики:

1. Паропроизводительность, т/ч 420

2.Давление пара в барабане, кгс/см^2 155

3. Давление перегретого пара, кгс/см^2 140

4. Температура перегретого пара, °С 545

5. Температура питательной воды, °С 230

Состав горючей массы угля представлен в таблице 1:

Таблица 1 – Состав горючей массы угля

Компонент	C	H	O	N	S	∑, %
Уголь ГЖ ОК – 2, ш.Распадская	79,5	5,8	12,8	1,48	0,42	100

Зольность и влажность угля равны 26,45 % и 2,62 % соответственно [3]. Для очистки газов от взвешенных частиц при работе котла № 9 на твердом топливе установлен электрофильтр типа УГ2-4·74-04, изготовленный Каширским заводом металлоконструкций по проекту «Ленгипрогазоочистки».

Состав коксодоменной смеси представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав коксодоменной смеси

Компонент	CO	H_2	CH_4	C_mH_n	CO_2	N_2	H_2S	H_2O	∑,%
Коксодоменная смесь	9,04	49,6	22,9	1,56	4,03	8,47	0,23	4,17	100

Расчет образующихся вредных выбросов при работе котлоагрегата на твердом топливе и коксодоменной смеси выполнен при условии равной тепловой мощности, затраченной на выработку 1 тонны пара по методикам [4] и [5]. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Количество образующихся вредных веществ при сжигании угля и коксодоменного газа

Компонент	Образование вредных веществ при сжигании угля, т/час	Образование вредных веществ при сжигании коксодоменной смеси, т/час	Сокращение образующихся вредных веществ, т/час
Оксид углерода	0,075	0,00115	0,0738
Ангидрид сернистый (SO_2)	0,027	0,000045	0,0269
Оксид азота	0,0192	0,000481	0,0187
Диоксид азота	0,024	0,000296	0,0237
Бенз(а)пирен	0, 000006281	0,000000047	0,000006234
Твердые частицы	0,0538	-	0,0538
всего	0,2	0,0019	0,198
Сокращение выбросов, %			98,75

На рисунке 1 представлено процентное сокращение вредных выбросов в следствие перевода отопления котла на коксодоменный газ.

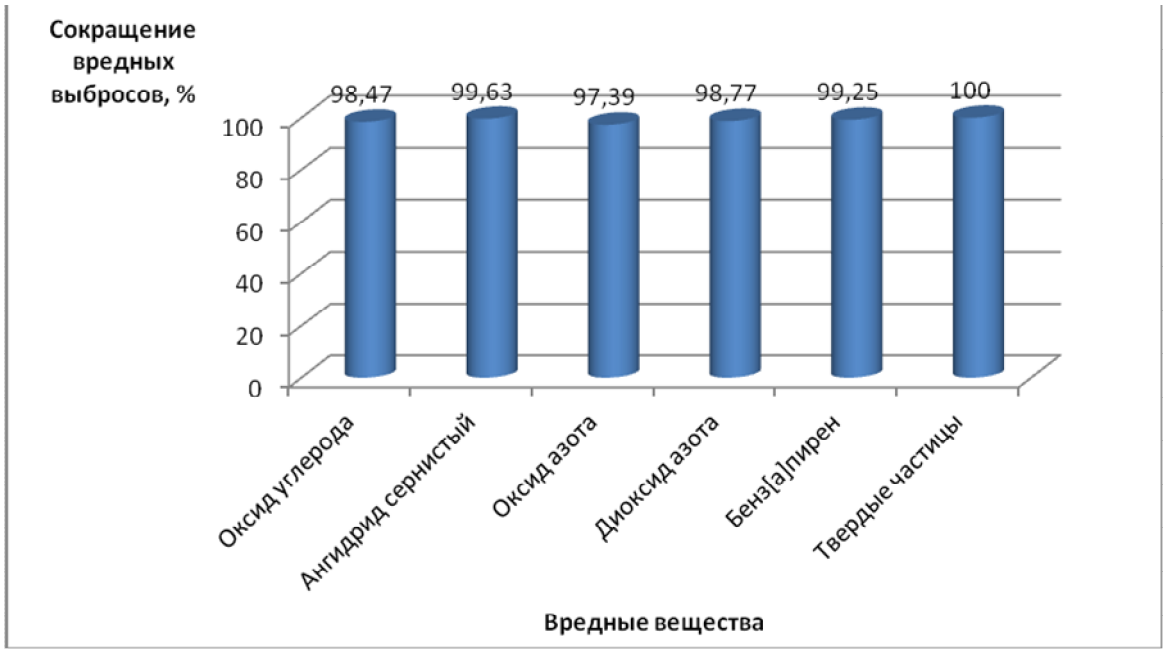


Рисунок 1 – Сокращение вредных выбросов при переходе отопления с твердого топлива на коксодоменный газ

Анализ результатов произведенных расчетов позволяет сделать следующие выводы: использование газообразного топлива приводит к существенному сокращению массы выброса вредных веществ в атмосферу (до 98 %); при сжигании коксодоменной смеси отсутствуют такие вредные компоненты как зола и сажа (твердые частицы), что позволяет отказаться от использования электрофильтра, и тем самым сократить затраты на электроэнергию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.Г. Коротков, Н.Е. Козлова Экологические аспекты добычи и утилизации шахтного метана // Вестник Сибирского государственного индустриального университета: научный журнал / Министерство образования и науки РФ; редкол.: Е.В. Протопопов (гл. ред.) [и др.]. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2015. – № 4(14). – С. 59-63.

2. Белоусов В.Н., Смородин С.Н., Смирнов О.С. Топливо и теория горения. Ч.1 Топливо: учебное пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2011. – 84 с.: ил. 15.

Рекомендации по оформлению и содержанию проекта нормативов предельно-допустимых выбросов (ПДВ) для предприятия. – М.: Госкомприрода, 1989. – С. 21.

3. Расчет выбросов загрязняющих веществ при сжигании топлива в котлоагрегатах котельных: Методическое пособие по выполнению практических занятий по курсу «Промышленная экология» для студентов специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / Сост. Л.И. Бондалетова, В.Т. Новиков, Н.А. Алексеев. - Томск: Изд. ТПУ, 2000. – 39 с.

4. Расчет процессов горения топлива: практикум / Сиб. гос. индустр. ун-т ; сост.: О.А. Полях. – Новокузнецк : Изд. Центр Сибгиу, 2015. – 23с., ил.

УДК 669.713.7:66.074

В.Г. Григорьев, С.В. Тепикин, А.Д. Шемет, Д.В. Высотский,
А.А. Кузаков, А.Ю. Тенигин

АО «СибВАМИ», г. Иркутск

ГАЗООЧИСТНАЯ УСТАНОВКА ОК РУСАЛ: НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И КОНСТРУКТОРСКИЕ РЕШЕНИЯ

Специалистами АО «СибВАМИ» и ООО «РУСАЛ ИТЦ» разработаны технологические и конструкторские решения газоочистной установки для отходящих газов от электролизёров с самообжигающимся анодом. Технология очистки основана на «сухой» адсорбции глинозёмом фтористых соединений из отходящих газов, поступающих на газоочистку. Экологический и экономический эффект данной газоочистной установки - уменьшении расхода фтористых солей, уменьшения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и отходов, уменьшение платы за размещение отходов в шламонакопителях.

Specialists from AO SibVAMI and OOO RUSAL ETC developed technical and design solutions for gas treatment units to remove exhaust gases from pre-baked pots. The gas treatment technology is based on dry absorption by alumina of fluorine compounds in pot gases that are sent for treatment. The environmental and economic effects of the solutions are reduction of consumption of fluorine salts, reduction of air emissions and waste generation, reduction of payments for placement of waste in waste reservoirs.

Введение

На сегодняшний день на алюминиевых заводах в электролизных корпусах для очистки газов отходящих от электролизёров с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода применяются два метода очистки электролизных газов от фтористого водорода. Это абсорбционная «мокрая» очистка отходящих газов с применением в качестве абсорбента водного раствора кальцинированной соды (Na_2CO_3) и адсорбционная «сухая» очистка с применением в качестве адсорбента окиси алюминия (глинозема).

К преимуществам метода «сухой» адсорбционной очистки по сравнению с «мокрой» следует отнести:

– более высокую эффективность улавливания фтористых соединений, пыли и смолистых веществ;

– отсутствие гидрохимических переделов, растворопроводов, шламонакопителей и затрат на их обслуживание;

– более высокий процент использования уловленных фтористых соединений в электролизном производстве за счёт их прямого возврата вместе с глинозёмом.

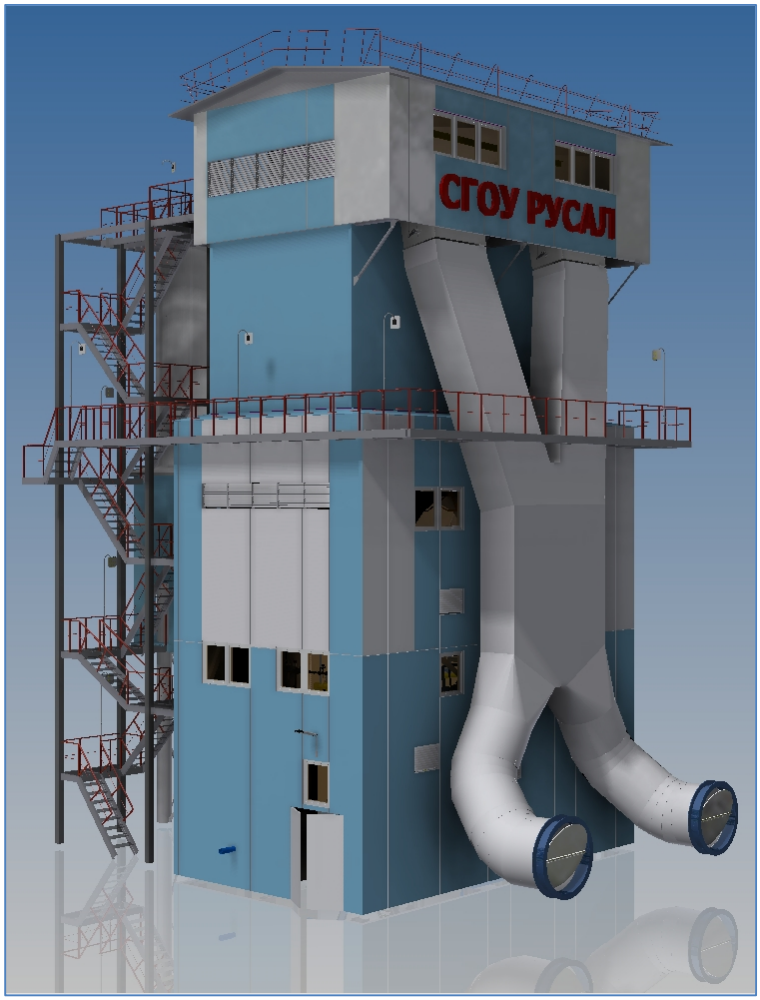


Рисунок 1 – Сухая газоочистная установка ОК РУСАЛ.

Цели и задачи

На алюминиевых заводах ОК РУСАЛ за последние три десятилетия были возведены газоочистные установки «сухого» типа (далее СГОУ) следующих разработчиков и поставщиков: АО «РУСАЛ ВАМИ», «Fives Solios» (Франция), «Alstom Power» (Норвегия), «Dantherm» (Германия).

Данные газоочистные установки обеспечивали эффективную очистку электролизных газов от загрязняющих веществ. Однако принятые технические решения отличались друг от друга, а кроме того каждая технология очистки отходящих газов имела свои ограничения:

– повышенный износ газоочистного оборудования при использовании мучнистого высоко-абразивного глинозёма;

– выход из строя газоочистного оборудования при низких температурах окружающего воздуха;

– недостаточная теплоизоляция фильтров;

– необходимость полной остановки газоочистного оборудования при любых видах ремонта (текущего/планового);

– зависимость от оригинальных импортных комплектующих газоочистного оборудования;

– снижение срока службы СГОУ из-за конструктивных особенностей основного технологического оборудования;

– большая площадь размещения СГОУ на территории завода;

– высокие капитальные затраты на строительство СГОУ.

Для снижения уровня выбросов загрязняющих веществ, конструктивной оптимизации СГОУ, снижения капитальных затрат на их строительство и с перспективой дальнейшего оснащения алюминиевых заводов «сухими» газоочистками возникла необходимость в разработке «сухой» газоочистки собственной конструкции – создание модульной установки «сухой» газоочистки для технического перевооружения серий электролиза, оснащённых электролизёрами с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода.

Существующее положение

В настоящее время очистка газов, отходящих от электролизёров с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода, осуществляется по «мокрой» схеме, разработанной в конце семидесятых годов прошлого столетия.

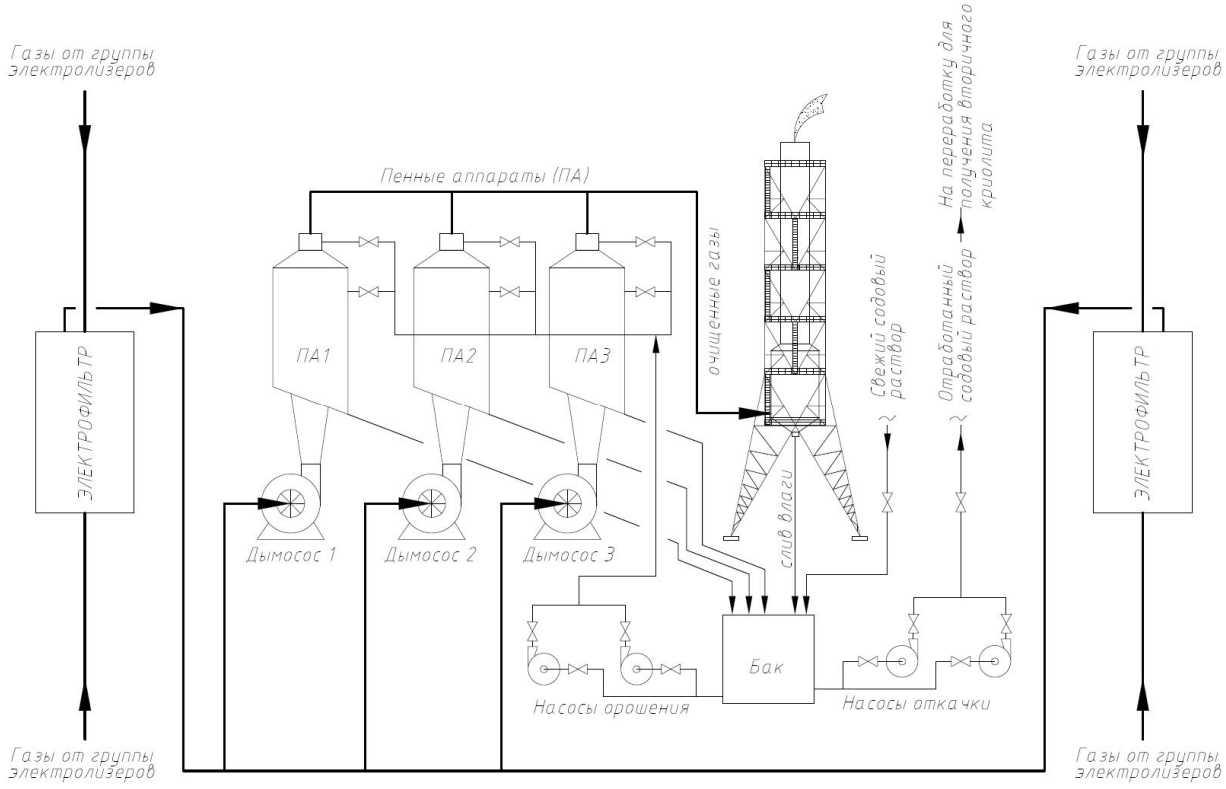


Рисунок 2 – Технологическая схема «мокрой» газоочистной установки

С течением времени газоочистное оборудование физически и морально устарело, что сказалось на снижении эффективности очистки отходящих газов от электролизёров. Многолетний опыт эксплуатации газоочистного обо-

рудования «мокрых» газоочистных установок очистки газов в производстве алюминия выявил целый ряд технологических и эксплуатационных проблем, наличие которых не позволяет обеспечить высокие показатели коэффициентов полезного действия (далее КПД) и коэффициентов полезного использования (далее КПИ) газоочистного оборудования при очистке отходящих электролизных газов.

Технология очистки электролизных газов методом «сухой» адсорбции на предприятии объединённой компании РУСАЛ применяется на Уральском, Иркутском, Новокузнецком, Саяногорском алюминиевых заводах по технологии получения алюминия на электролизёрах с обожжёнными анодами. «Сухая» очистка отходящих газов от электролизёрах с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода применяется так же и на Братском и Волгоградском алюминиевых заводах. Основное технологическое оборудование в составе газоочистного модуля – реактор-адсорбер и рукавный фильтр при работе на мучнистом типе глинозёма, обладает повышенным сроком службы и высокими показателями эффективности очистки газов удаляемых от электролизёров.

При принятии технологических решений газоочистной установки ОК РУСАЛ учитывался передовой опыт отечественных и зарубежных поставщиков газоочистного оборудования. Разработанная АО «СибВАМИ» газоочистная установка «сухого» типа не уступает лучшим зарубежным аналогам.

Технологическая схема «сухой» газоочистной установки ОК РУСАЛ для очистки отходящих газов от электролизёров с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода.

В основе газоочистных установок ОК РУСАЛ лежит способ адсорбции фтористого водорода окислом алюминия (глинозёмом), осуществляемый посредством двухступенчатой очистки в двух симметрично расположенных газоочистных модулях, запатентованной АО «СибВАМИ» конструкции. Каждый газоочистной модуль состоит из реактора газоочистного (далее РГ), представляющего собой трубу Вентури, переходного патрубка (входящего в состав реактора) и рукавного фильтра (далее тип ФР) с системой импульсной регенерации фильтровальных рукавов. Данная установка используется для очистки отходящих газов электролизного производства алюминия от фтористого водорода и других загрязняющих веществ со степенью очистки свыше 99 % и с возвратом адсорбционного материала (фторированного глинозёма) в электролизёры в качестве сырья для получения алюминия.

Далее представлена схема движения очищаемых («грязных») газов, отходящих от электролизёров, в блоке СГОУ. По подводящему газоходу к СГОУ «грязные» газы распределяются симметрично на два газоочистных модуля. Проходя через гидравлический пережим реактора - горловину, очищаемые газы в повышенном скоростном режиме попадают в нижнюю часть реактора, где смешиваются с адсорбентом, подаваемым через течку в газовый по-

ток над горловиной реактора. При контакте газа с частицами адсорбента, начинается процесс адсорбции «грязных» газов в корпусе реактора – это является первой ступенью очистки газов.

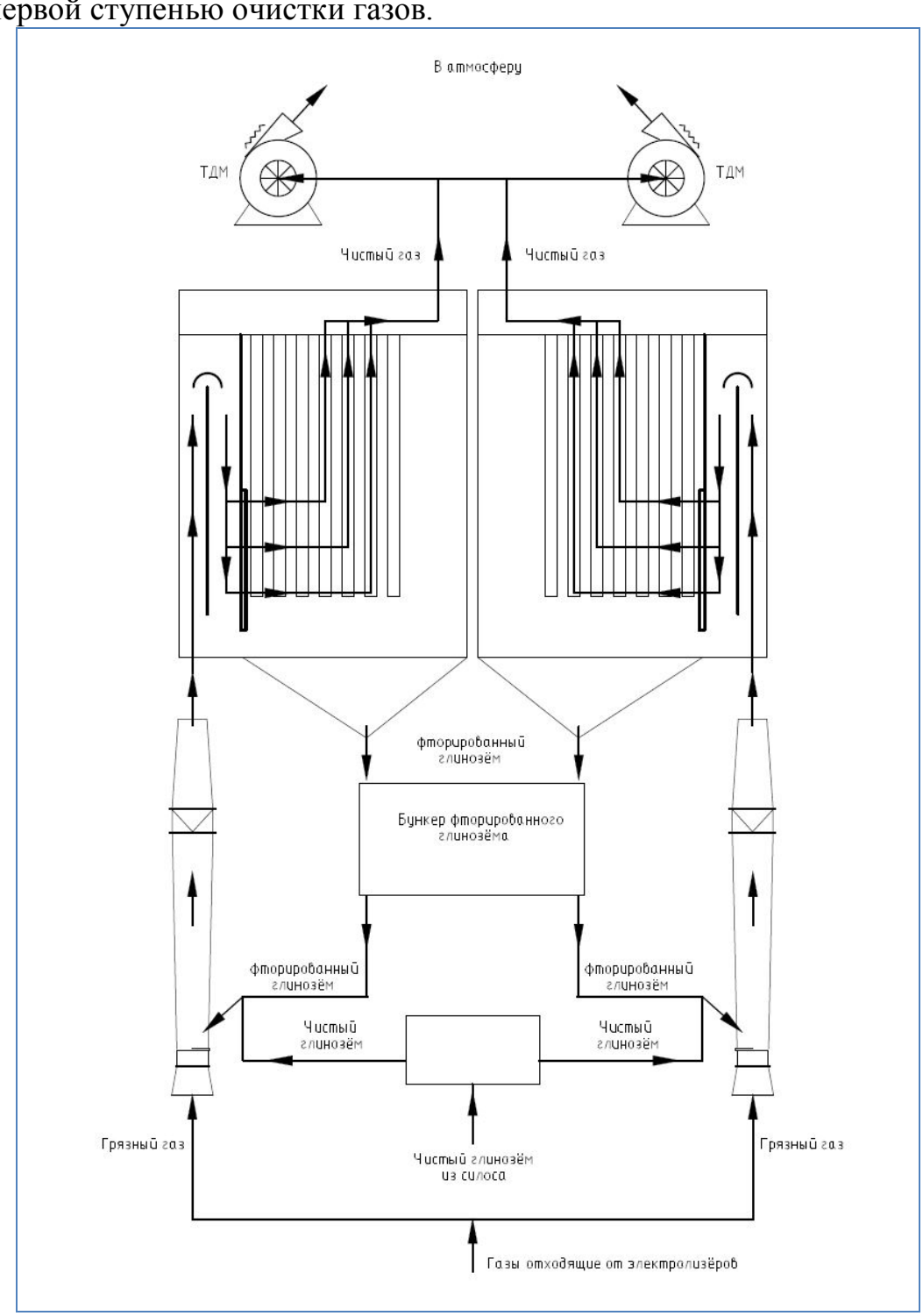


Рисунок 3 – Схема движения газов

Затем пылегазовая смесь направляется по переходному патрубку реактора, в котором снижается скорость движения пылегазового потока, и попадает во входной патрубок рукавного фильтра типа ФР. Тем самым, пылегазовый поток проходит дополнительное расстояние для увеличения времени контакта с адсорбентом. Далее пылегазовый поток попадает в камеру «гряз-

ного» газа, где происходит значительное падение скорости и крупные фракции адсорбента осаждаются в бункерной части фильтра, а мелкая фракция адсорбента равномерно распределяется по фильтровальным рукавам. «Грязный» газ при прохождении снаружи внутрь фильтровальных рукавов очищается от фтористых соединений и электролизной пыли. На фильтровальных рукавах происходит заключительная стадия адсорбции – это вторая ступень очистки отходящих от электролизёров газов. При срабатывании системы импульсной регенерации фильтра адсорбент, насыщенный соединениями загрязняющих веществ, осевший на наружной поверхности фильтровальных рукавов, стряхивается и попадает в бункерную часть фильтра. Очищенный газ поступает в камеру «чистого» газа и затем выводится в газоход «чистого» газа через выходной патрубок рукавного фильтра, под действием разрежения создаваемого тягодутьевыми машинами (ТДМ). Газоочистная установка ОК РУСАЛ имеет возможность полного резервирования основного технологического газоочистного оборудования с обеспечением кратковременной работы на одном газоочистном модуле.

Далее представлена технологическая схема транспортировки адсорбента. Газоочистная установка ОК РУСАЛ имеет симметричную систему транспорта адсорбента (глинозёма) внутри газоочистки. Чистый адсорбент поступает из силоса чистого глинозёма по следующей технологической линии: дозирование необходимого количества глинозёма посредствам секторного питателя, очистка адсорбента от механических и посторонних включений происходит на вибросите и транспортировка аэрожелобом до распределительной коробки. В распределительной коробке происходит разделение в равных частях общего количество адсорбента по газоочистным модулям СГОУ. Выгрузка из распределительной коробки происходит по трубам в глинозёмные коробки для смешивания с рециркуляционным адсорбентом (фторированным глинозёмом). Далее по течкам, под действием разрежения создаваемого в модулях СГОУ ТДМ, глинозём попадает в реакторы-адсорберы типа РГ. Прореагировавший адсорбент (фторированный глинозём), осевший в результате срабатывания системы импульсной регенерации фильтровальных рукавов, выводиться из бункерной части фильтра в бункер фторированного глинозёма аэродорожками. За счёт конструктивных особенностей бункера фторированного глинозёма происходит распределение отработанного адсорбента. Часть фторированного глинозёма возвращается в электролизёры в виде сырья. Другая часть посредством дозирования секторными питателями транспортируется по трубам до глинозёмных коробок. Затем отправляется на рециркуляцию адсорбента в газоочистные модули СГОУ для повышения эффективности очистки электролизных газов. Газоочистная установка ОК РУСАЛ имеет линии резервной подачи адсорбента как на газоочистные модули, так и обратно в корпуса электролиза аэротрубами из силоса «чистого» глинозёма в бункер фторированного глинозёма. Для бесперебойной работы СГОУ без потери производительности по объёмам очищаемых газов при аварийных остановках оборудования линии подачи «чистого» глинозёма на газоочистные модули

«чистый» адсорбент из бункера фторированного глинозёма по линиям рециркуляции подаётся на реакторы-адсорберы.

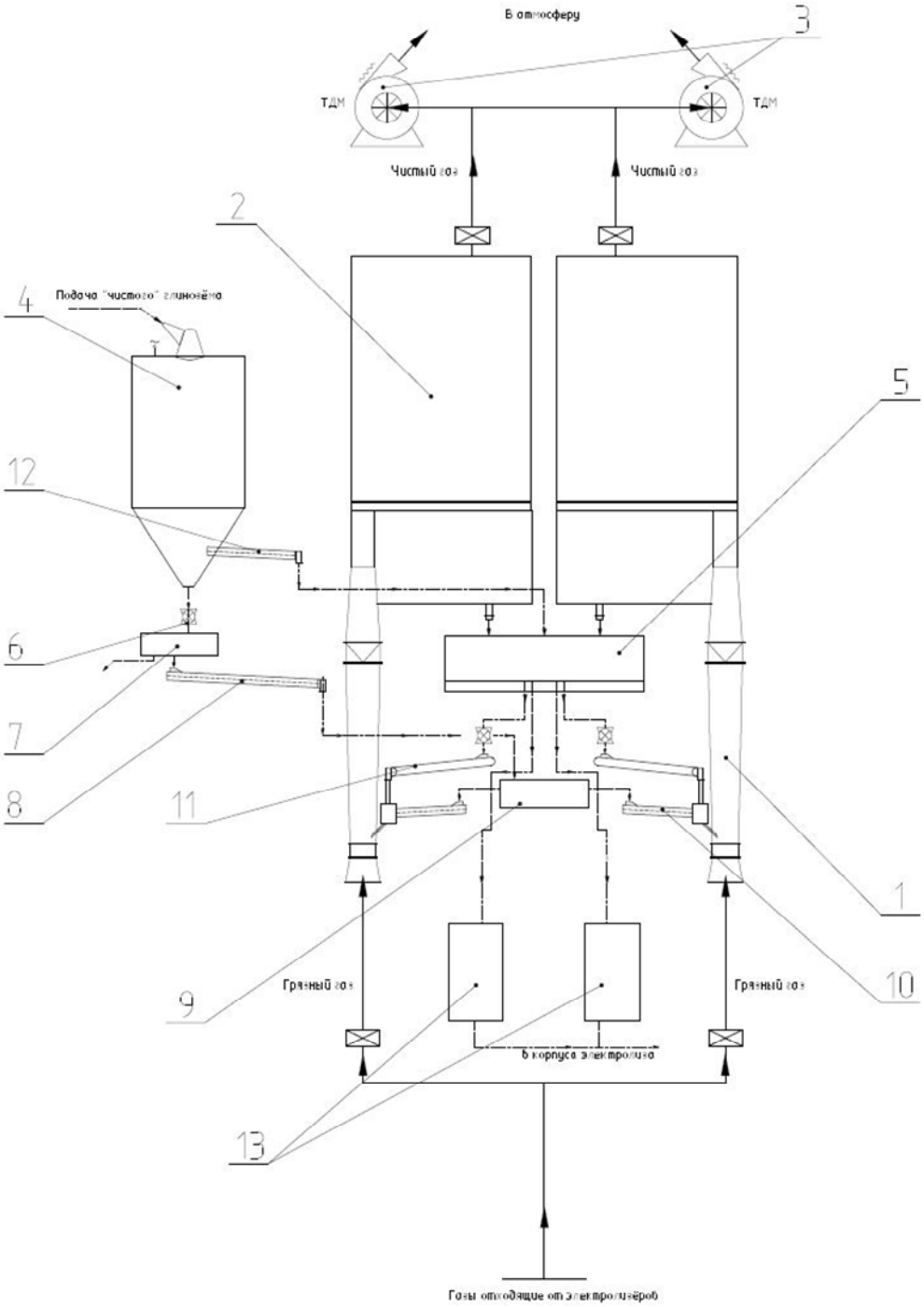


Рисунок 4 – Схема технологическая СГОУ ОК РУСАЛ

1 – Реактор типа РГ; 2 – Фильтр типа ФР; 3 – ТДМ; 4 – Силос «чистого» глинозёма; 5 – Бункер фторированного глинозёма; 6 – Секторный питатель; 7 – Вибросито; 8 – Аэрожёлоб «чистого» глинозёма; 9 – Распределительная коробка; 10 – Аэротруба «чистого» глинозёма в реактор; 11 – Аэротруба рециркуляции фторированного глинозёма; 12 – Аэротруба аварийный «чистого» глинозёма; 13 – Пневмокамерные насосы

Заключение

Технологические решения газоочистных установок ОК РУСАЛ для очистки отходящих газов от электролизёров с самообжигающимся анодом верхнего токоподвода представляет собой перспективную технологию, обладающую высокой эффективностью по очистке отходящих газов от загрязняющих и вредных веществ. Одновременно позволяют возвращать отработанный глинозём (адсорбент) насыщенный фтористыми солями (фторированный глинозём) обратно в производство алюминия. При проектировании технологического газоочистного оборудования используются новые разработки с современной системой автоматизации и мониторинга качества очистки электролизных газов. Применение аварийных линий и возможностей резервирования оборудования позволяют полностью контролировать процесс из операторской, уменьшая время простоя газоочистного оборудования при аварийных ситуациях. Симметричная схема распределения отходящих от электролизёров газов и транспортировки адсорбента внутри блока СГОУ сокращает затраты на покупку дополнительных единиц оборудования. Создавая временный резерв на период замены фильтровальных рукавов или выполнения ремонтных работ, обеспечивает наименьшие площади размещения основного газоочистного оборудования в блоках СГОУ и габаритов застройки. Исполнение газоочистной установки в энергосберегающих конструкциях и использования рекуперации тепла электролизных газов от газоочистного оборудования позволяет максимально снизить риски выхода оборудования из строя при отрицательных температурах в зимний период.

Данная газоочистная установка перспективна в применении при реконструкции действующих и строительстве новых газоочистных установок на заводах отечественного производства алюминия.

С целью улучшения экологических и технико-экономических показателей работы при эксплуатации газоочистной установки ОК РУСАЛ необходимо обеспечение комплексного подхода к вопросу экологии на алюминиевых заводах. Реализация мероприятий по оптимизации технологического процесса электролиза с самообжигающимся анодом со снижением выбросов в корпусах электролиза. Таких как установка систем централизованной раздачи глинозёма, автоматической подачи глинозёма, повышение КПД укрытия электролизёров для улучшения газоудаления.

На стадии разработки проектной документации СГОУ для 3 серии электролиза Иркутского алюминиевого завода специалистами АО «СибВАМИ» была выполнена санитарно-гигиеническая оценка воздействия на окружающую среду. Ожидаемый экологический эффект от внедрения «сухой» газоочистки:

– сокращение суммарных выбросов вредных загрязняющих веществ за счёт увеличения степени очистки в СГОУ более 99 % (существующее ГОУ 95 %) составит 96,6 %

– уменьшение платы за суммарные выбросы загрязняющих веществ от газоочистного оборудования 3 серии -99,3 %.

Проектная документация строительство «сухой» газоочистной установки для 3 серии электролиза Иркутского алюминиевого завода получила положительные заключения государственной экспертизы и государственной экологической экспертизы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия. – Новосибирск: «Наука», 1997.

2. Буркат В.С., Друкарев В.А. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия. – Санкт-Петербург, 2005.

3. Ужов В.Н., Вальдберг А.Ю., Мягков Б.И., Решидов И.К. Очистка промышленных газов от пыли. – Москва: «Химия», 1981.

УДК 502/504:373.167.1

Т.В. Свиридова, О.Б. Боброва, О.Ю. Ильина

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКА СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В статье предлагается способ переработки сталеплавильного шлака с целью ресурсосбережения. Авторами предлагается включить частичную грануляцию сталеплавильных шлаков в схему переработки. Данный вариант включает слив шлакового расплава из сталеплавильного агрегата в ковши и разделение шлакового расплава на две части, одна из которых обогащена железом. Полученный в результате продукт можно рекомендовать к использованию в строительстве, в сельском хозяйстве в качестве удобрений, а также как шлакообразующий флюс в сталеплавильном производстве.

The paper proposes a method for processing steelmaking slag for the purpose of resource saving. The authors propose to include partial granulation of steelmaking slag in the processing scheme. This embodiment includes draining of molten slag from the steelmaking unit in the bucket and separation of the molten slag into two parts, one of which is enriched in iron. The resulting granulated product can be recommended for use in construction, in agriculture as a fertilizer, as well as a slag-forming flux in steelmaking.

В настоящее время в РФ в отвалах и хвостохранилищах находится около 80 млрд. т отходов от добычи и переработки полезных ископаемых. В [1] отмечается, что в 12 млрд. т накопленных твердых отходов содержание ценных компонентов нередко выше, чем в рудах природных месторождений. В районах размещения металлургических предприятий скопились огромные объемы отходов от различных технологических процессов металлургического комплекса (добыча и обогащение сырья, производство чугуна, стали и проката, сжигание угля), которые могут быть отнесены к техногенным месторождениям. Наиболее значительное количество техногенных месторождений сформировалось на Урале. Объёмы годового выхода отходов в Уральском экономическом районе по состоянию на 1986 г. составили: вскрышные и вмещающие породы – 159,7 млн. м^3, отходы угледобычи – 73,2 млн. м^3, отходы углеобогащения – 2,8 млн. м^3, хвосты сухой магнитной сепарации – 7,6 млн. м^3, хвосты мокрой магнитной сепарации – 20,8 млн. м^3; металлургические шлаки – 21,9 млн. т, золошлаковые отходы ТЭС – 17,9 млн. т. [2].

С переходом к рыночным отношениям во многих заводских городах Урала приступили к первичной переработке шлаковых отвалов. В основном

это сортировка и магнитная сепарация с целью извлечения металла (содержание железа в шлаках около 1,5 %) и рассев на грохотах для получения шлакового щебня. Себестоимость шлакощебня в 1,5-3,0 раза ниже, чем у щебня из природного сырья.

На крупных предприятиях шлак текущего доменного производства в настоящее время практически полностью перерабатывается, причём применяются технологии глубокой переработки [3]. После грануляции огненно-жидкого шлака он служит сырьём для производства шлакопортландцемента (ШПЦ) и известково-вяжущих материалов, может быть мелким заполнителем бетонов и строительных растворов на основе этих вяжущих. Грануляция является обязательным этапом, так как при быстром замораживании расплава формируется необходимый минералогический состав материала, содержащий максимальное количество активной стекловидной фазы. ШПЦ получают совместным помолом портландцементного (ПЦ) клинкера, гранулированного шлака и гипса или тщательным смешиванием этих материалов, измельчённых раздельно. Стоимость ШПЦ при введении в смесь 30-60 % гранулированного шлака в 1,5-2,0 раза ниже, чем ПЦ из минерального сырья.

Шлаки текущего производства стали перерабатываются в основном в щебень. Более глубокой переработке, они не подвергаются. Это связано с высокой температурой плавления сталеплавильных шлаков и их быстрому затвердеванию после выпуска из печного агрегата. Поэтому гранулировать их аналогично доменным не представляется возможным.

Разработка технологий глубокой переработки отвальных и сталеплавильных шлаков позволит создать условия для полной переработки шлаков текущего производства и уменьшению площади шлаковых отвалов, что улучшит состояние окружающей среды. С другой стороны это позволит решить проблему строительных вяжущих материалов в местах, где есть шлаковые отвалы, но отсутствует природное сырье.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом проводят работы по изысканию рациональных способов переработки сталеплавильных шлаков в жидком состоянии путем их грануляции. Для этого применяют самые различные конструкции установок, используют воду, пар и воздух для охлаждения расплава и в качестве энергоносителя [4-6].

Экспериментально доказано, что сталеплавильные шлаки, прошедшие стадию грануляции, резко снижают гидравлическую активность и склонность к саморасаду. По химическому и минералогическому составу, сталеплавильные шлаки прошедшие термодробление, более близки к портландцементу, чем доменные шлаки, и могут служить сырьем для производства строительных вяжущих материалов.

Основное отличие сталеплавильных шлаков от портландцемента – это содержание оксидов железа и марганца, а также наличие серы. Таким образом, при снижении окисленности и содержания серы в сталеплавильных шлаках расширяются возможности их применения: как основы для шлакообразующих смесей в черной металлургии; для производства портландцемента и

других строительных вяжущих материалов, а также в качестве удобрений или активных фильтров сточных вод.

Нами были проанализированы различные способы грануляции сталеплавильных шлаков.

Припечная грануляция сталеплавильных шлаков не нашла применения из-за высокой концентрации металла в шлаке, спускаемого из печи. Это приводило к нестабильному процессу грануляции: хлопки и резкие выбросы парогазовой смеси при попадании в воду металла. Вторым отрицательным фактором явилось постоянное заметаливание качающейся решетки-грохота. Третьим и основным отрицательным фактором является значительные трудности размещения бассейна с водой в непосредственной близости от сталеплавильного агрегата.

Внепечная грануляция на специальных установках, отстоящих от сталеплавильных агрегатов на расстоянии от 1,5 до 5 км не нашла применение из-за низкого перегрева шлакового расплава над температурой начала затвердевания. Температуры выпуска конечного шлака в тот период составляли 1530-1550 ^{o}C, а начало затвердевания шлака 1350-1280 ^{o}C [7].

В настоящее время процесс выпуска стали и шлака из плавильных агрегатов осуществляется при температурах 1600-1650 ^{o}C. Шлак сливается в шлаковозные ковши при температурах 1600-1650 ^{o}C, причем современный сталеплавильный процесс характеризуется высокой интенсивностью: слив металла и шлака производится практически сразу же после окончания продувки расплава кислородом. Разделение жидкого металла и шлака не совершенное – в шлаковую чашу попадает шлакометаллическая эмульсия. При дальнейшем отстое происходит разделение на жидкий металл, который оседает на дно чаши и жидкий шлак. Практика переработки сталеплавильных шлаков ОАО «ММК» показывает, что шлак в шлаковых чашах, поступивший на переработку через 60-80 мин. после выпуска из печи, сохраняет способность обеспечивать выпуск.

После проведенного анализа вариантов грануляции сталеплавильных шлаков было принято решение осуществить их грануляцию в лабораторных условиях. Исследования проводили в лаборатории кафедры металлургии черных металлов ФГБОУ ВО «МГТУ» в печи сопротивления Таммана.

В шлаках сталеплавильного производства содержание серы составляет от 0,7 до 1 %. При водной грануляции шлаков независимо от конструкции агрегатов процесс происходит путем резкого охлаждения расплавленного шлака водой. При контакте расплава с водой происходит ее интенсивное испарение.

Запах сероводорода при грануляции ощущался. Но вода, в которую выливали шлак, не изменила показателя pH. Это связано с тем, что параллельно с образованием кислотных продуктов H_2S и SO_2 происходит гидратация CaO, с последующей нейтрализацией кислотных соединений щелочными.

В результате эксперимента получили продукт черного цвета, который рассыпался под небольшим механическим воздействием. Полученный продукт можно рекомендовать к использованию в строительстве, так как в ре-

зультате гидратации он более устойчив к разрушению, в сельском хозяйстве в качестве удобрений, а также как шлакообразующий флюс в сталеплавильном производстве.

Таким образом, предлагается включить частичную грануляцию сталеплавильных шлаков в схему переработки.

Жидкий сталеплавильный шлак в ковшах доставляют к установке грануляции через 40-60 мин. после слива из плавильного агрегата. Этого времени достаточно для разделения шлакометаллической эмульсии, но в то же время подвижность расплава сохраняется. После установки шлаковые ковши начинают кантовать, причем сливать в бассейн необходимо только 30-40 % находившегося в ковше расплава. Это позволит избежать слива металла в бассейн, что повлияет на качество получаемого гранулированного продукта. Остальная часть расплава шлака с осевшим металлом направляется на дальнейшую переработку. Концентрация железа в остатке расплава шлака повышается, что позволит повысить извлекаемость металла при переработке.

Получившийся после гранулирования и сушки продукт (гранулированный сталеплавильный шлак) содержит минимальное количество серы, железа и марганца, кроме того, он получается без кристаллической структуры, поэтому его можно использовать как известь-содержащий материал для шлакообразования в металлургическом процессе и для производства шлакопортландцемента и других вяжущих стройматериалов.

Для улавливания парогазовых выбросов предлагаем установить укрытие с общим парогазоотводом и направлять его в систему организационной очистки в кислородно-конвертерных цехах. Укрытие необходимо оборудовать шиберными затворами с электроприводом [8].

Таким образом, нами предлагается способ переработки сталеплавильного шлака с целью ресурсосбережения. Данный вариант включает слив шлакового расплава из сталеплавильного агрегата в ковши и разделение шлакового расплава на две части, одна из которых обогащена железом. Слив осуществляют при температуре свыше 1600 °С, при котором производят обдув струи шлакового расплава воздухом с расходом воздуха 4-5 м/мин, после слива ковши подают к грануляционной установке, на которой производят упомянутое разделение шлакового расплава на две части путем слива из ковша в бассейн 30-40 % шлакового расплава для получения гранулированного продукта, после чего оставшуюся в ковше часть, обогащенную железом, подают на дальнейшую переработку для извлечения железа, при этом шлаковый расплав в ковше после слива из сталеплавильного агрегата перед разделением его на части отстаивают в течение 40-60 мин.

Предлагаемая схема переработки и использования металлургических шлаков в условиях существующего производства приведена на рис. 1.

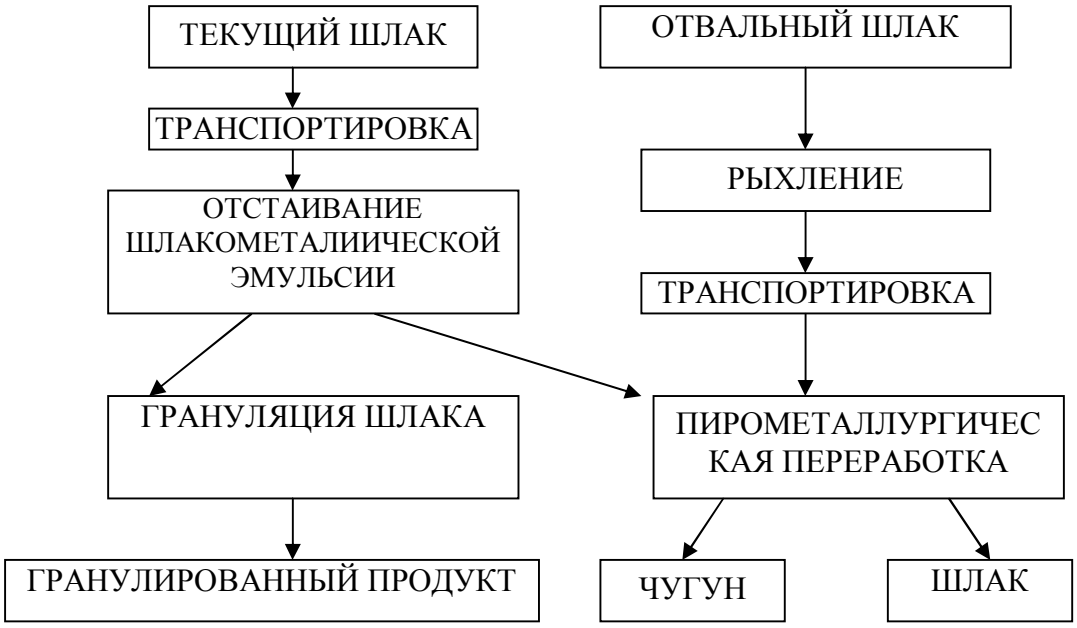


Рисунок 1 – Предлагаемая схема переработки шлаков

Тип грануляционной установки должен обеспечивать утилизацию водяных паров, содержащих большее количество сульфидных соединений. Этому требованию наиболее соответствует барабанный метод грануляции.

Отвальный шлак после рыхления специальными машинами на гусеничном ходу направляется на пирометаллургическую переработку, после которой получается расплав чугуна и восстановленный шлак.

Таким образом, включение в схему переработки частичного гранулирования сталеплавильных шлаков позволит производить более комплексную переработку сталеплавильных шлаков, значительно снизив при этом негативное воздействие на окружающую среду и вовлечение в переработку большего количества техногенного сырья. Кроме того, ликвидируется стадия дробления, что упрощает технологический процесс переработки сталеплавильного шлака и снижает экономические затраты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козловский Е.А. Состояние и направления развития минерально-сырьевой базы России // Горный журнал. – 2003. – № 10. – С. 4-9.

2. Зоря В.Н. Исследование техногенных отходов черной металлургии, в том числе отходов от обогащения и сжигания углей, и разработка технологий их переработки. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Новокузнецк, 2015.

3. Шатохин И.М., Бигеев В.А., Кузьмин А.Л., Боброва О.Б., Писчаскина А.В. Современная жидкофазная переработка сталеплавильных шлаков и шламов // V Международная конференция-школа по химической технологии

сборник тезисов докладов сталелитейной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3 х томах. – 2016. – С. 351-352.

4. Волкова Е.А., Свиридова Т.В., Боброва О.Б. Комплексное использование отходов металлургического производства // Металлургия: технологии, инновации, качество Под общей редакцией Е.В. Протопопова. – 2015. – С. 361-364.

5. Дробный О.Ф., Харлов А.А., Прошкина О.Б. Отдельные направления утилизации техногенных ресурсов магнитогорского промышленного района // Минералогия техногенеза. – 2009. – Т. 10. – С. 228-234.

6. Сеник А.И., Милюков С.В., Прошкина О.Б. Методика расчета образования отходов в черной металлургии // Экология и промышленность России. – 2008. – № 9. – С. 22-23.

7. T.V. Sviridova, O.B. Bobrova, E.A. Volkova Determination of the Basic Parameters of the Recovery Process for Extracting Iron from Iron and Steel Slag // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – pp. 466-470.

8. Ахмедьянова З. И., Боброва О.Б. Варианты возможностей снижения выбросов сероводорода при грануляции доменных шлаков //Актуальные проблемы современной науки, техники и образования Магнитогорск: Издательство: МГТУ им. Г.И. Носова. – 2016. – № 1. – С. 228-230.

УДК 669.054.83; 669.782

Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, М.Н. Рыбина

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЫЛЕВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

При производстве обожженных анодов, используемых в электрометаллургии алюминия, образуется значительное количество мелкодисперсных отходов с содержанием углерода более 90 %. Были проведены аналитические исследования свойств данного вида отходов (химический, гранулометрический анализы, содержание влаги и др.). Методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) были изучены структуры древесного угля, нефтекокса и образца углеродсодержащей пыли смесительно-прессового отделения с аспирационных установок. Ре-

зультаты ЭПР показали, что изучаемый образец близок по структуре природным традиционным восстановителям (его спектр ЭПР имеет четко выраженный узкий сигнал гауссовой формы), что косвенно свидетельствует о его удовлетворительной реакционной способности и позволяет рекомендовать в качестве добавки (в окомкованном виде) в шихту для производства кремния.

During the prebaked anodes production using in aluminium electrometallurgy a considerable amount of fine-dispersed waste with a carbon content of more than 90% is formed. Analytical studies of the waste properties such as chemical, particle size analysis, moisture content and others have been conducted. Electro-paramagnetic resonance (EPR) method were used to study the structures of charcoal, oil coke and a sample of carbon-containing dust from mixing and pressing compartment of aspiration equipment. EPR results showed that the studied sample is similar in structure to natural traditional reductants (its ESR spectrum has a pronounced narrow Gaussian signal). This indirectly shows its satisfactory reactivity, and can be recommended as an additive (in pelletized form) to the charge for the silicon production.

Процесс получения кремния в электропечах ход технологического процесса зависит от использования различных углеродистых восстановителей (УВ). Основными требованиями, предъявляемыми к ним, являются: низкая зольность, высокая реакционная способность (р.с.), высокое удельное электросопротивление (УЭС) и низкая стоимость [1–3].

В настоящее время на ЗАО «Кремний» ОК «РУСАЛ» широкое распространение в качестве УВ нашли древесный уголь, нефтяной кокс, каменный уголь различных месторождений (Казахстан, Колумбия) и древесная щепа (в качестве разрыхлителя).

Древесный уголь является одним из лучших углеродистых материалов, отвечающий требованиям технологии производства кристаллического кремния. Но ввиду его дефицитности и высокой стоимости необходим поиск новых углеродсодержащих восстановителей, которые смогут частично заменить традиционные восстановители с целью снижения цены на готовую продукцию.

АО «РУСАЛ Саяногорск» является третьим крупнейшим предприятием в составе ОК «РУСАЛ». Завод работает по технологии с использованием ванн, оснащенных предварительно обожженными анодами (ОА) [4], и имеет в своем составе цех по производству электродов. При производстве ОА образуется большое количество тонкодисперсных углеродосодержащих отходов, которые в свою очередь оказывают негативное влияние на состояние экологии вблизи предприятия.

Наши исследования были направлены на изучение свойств данного вида техногенного сырья.

В настоящее время электродное производство на алюминиевых заводах представляет собой самостоятельное многоэтапное производство с разветв-

ленной транспортно-технологической схемой. Итак, цех электродного производства АО «РУСАЛ Саяногорск» состоит из трех отделений: смесительно-прессовое отделение (СПО), отделение обжига «зеленых» анодов (ОО) и анодномонтажное отделение (АМО).

Многоэтапный процесс производства ОА включает в себя ряд операций: дробление, измельчение, грохочение, смешение, очистку от огарков и др. При данных операциях образуется большое количество пыли, которая частично улавливается системой газоочистки, а частично осаждается в помещении цеха:

1) пыль СПО с аспирационных установок;
2) пыль СПО от уборки цеха;
3) пыль ОО с технологических кранов;
4) пыль ОО от очистки блоков от коксовой засыпки;
5) пыль ОО с аспирационных установок;
6) пыль АМО после галтовочной машины;
7) пыль АМО с аспирационных установок;
8) пыль АМО при дроблении огарков и бракованных блоков фр. -0,5 мм;
9) пыль АМО при дробеструйной очистке огарков.

Практически все отходы, кроме пыли с аспирационных установок смесительно-прессового отделения, не вовлекаются обратно в производство и складируются на полигоне.

Исследования изучаемых образцов по классам крупности проводились на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTecplus (Fritsch, Германия), данный прибор определяет крупность частиц в жидкой среде. Так как исследуемые образцы обладают плохой смачиваемостью, для измерений готовились суспензии пыли с добавкой поверхностно-активного вещества.

Результаты гранулометрического состава исследуемых образцов пыли печей обжига представлены в виде рисунков с интегральной кривой и дифференциальным распределением и в виде таблиц. Таблица распределения по классам крупности состоит из двух основных столбцов: крупность (мкм) и выход класса (%). Крупность частиц представляется в виде класса крупности от 0 мкм до указанного числа, т.е. если крупность указана 40 мкм, а выход 99,3 %, то это означает, что частицы крупностью менее 40 мкм составляют 99,3 %. Из таблицы распределения по выходу класса можно сделать вывод о преобладающем в пробе классе крупности; например, если выход класса указан 90 %, а крупность 26,4 мкм, то это означает, что 90 % пробы представлено крупностью менее 26,4 мкм. Пример изучения гранулометрического состава пыли СПО с аспирационных установок приведены в таблицах 1,2 и на рисунке 1.

Пыль СПО с аспирационных установок (проба 1) представлена крупностью -50 мкм (рисунок 1, таблица 1), причем 90 % является классом -26,4 мкм (таблица 2).

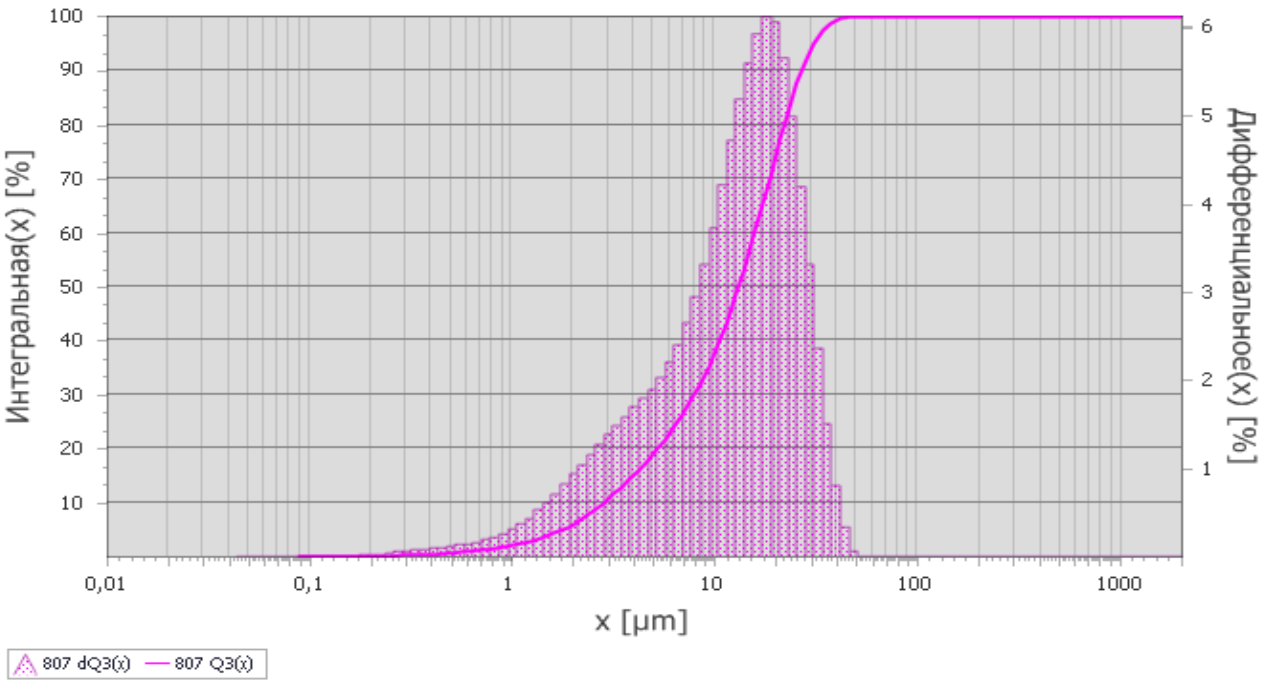


Рисунок 1 – Распределение частиц пробы пыли с аспирационных установок СПО (проба 1) по крупности

Большая часть мелкодисперсных углеродсодержащих отходов трех отделений цеха производства электродов (смесильно-прессовое отделение, отделение обжига «зеленых» анодов, анодно-монтажное отделение) представлена фракцией -100 мкм, что создает проблему дальнейшего непосредственного использования данных материалов [5]. Однако основная их ценность состоит в высоком содержании углерода (более 90 %) и низкой зольности некоторых образцов (0,29-1,35 %):

№ 1 – 0,53 %; № 2 – 0,45 %; № 3 – 6,03 %;
№ 4 – 3,58 %; № 5 – 0,29 %; № 6 – 61,71 %;
№ 7 – 1,20 %; № 8 – 1,35 %; № 9 – 31,33 %.

Таблица 1 – Распределение частиц пробы 1 по классам крупности

Крупность, мкм	Выход класса, %					
	Среднее	Номер измерения				
		1	2	3	4	5
0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
1	1,8	1,6	1,9	1,9	1,9	1,9
10	40,1	44,4	41,3	39,2	38,2	37,4
20	76	78,6	77	75,5	74,8	74,1
30	94,4	95,1	94,7	94,3	94	93,7
40	99,3	99,4	99,4	99,3	99,3	99,2
50	100	100	100	100	100	100

Таблица 2 – Распределение частиц пробы 1 по выходу класса

Выход класса, %	Крупность, мкм					
	Сред-нее	Номер измерения				
		1	2	3	4	5
5	1,8	1,8	1,7	1,7	1,8	1,8
10	2,7	2,6	2,7	2,7	2,8	2,9
20	4,9	4,4	4,7	4,9	5,1	5,3
30	7,4	6,5	7,1	7,6	7,8	8
40	10	8,9	9,7	10,2	10,5	10,7
50	12,5	11,4	12,2	12,8	13	13,2
60	15,2	14,1	14,8	15,4	15,6	15,9
70	18	17	17,7	18,2	18,5	18,7
80	21,4	20,5	21,1	21,6	21,9	22,1
90	26,4	25,5	26,1	26,6	26,8	27,1
95	30,6	29,9	30,3	30,7	30,9	31,2
98	35,3	34,4	34,9	35,4	35,6	36
100	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1

Зольность образцов определяли по ГОСТ 22692-77. Сущность метода заключается в озолении навески испытуемого материала в муфельной печи и прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре (850±20) °С.

Химический состав зольного остатка определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом при помощи спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker, Германия), таблица 3.

Проведенные исследования по определению химического состава зольного остатка образцов углеродсодержащей пыли не показали значительных отличий по компонентному составу. Однако наибольшее количество оксида железа зафиксировано в образце пыли СПО от уборки цеха, что может свидетельствовать о наличии посторонних включений неорганического характера (металлическая пыль и др.)

Определение влаги аналитической пробы образцов пыли различных участков проводили по ГОСТ 11014-2001.

По содержанию углерода и влажности все 9 образцов соответствуют требованиям, предъявляемым к УВ в производстве кремния, по зольности обладают наилучшими показателями образцы №1,2,4,5,7 и 8.

Нами были проведены исследования характеристик углеродных материалов методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) [6]. ЭПР- спектры записывались на спектрометре X-band Brüker ELEXSYSE-580 (X-диапазон 9.7 ГГц). Спиновая концентрация образцов оценивалась по известному расчетному методу [7] с использованием дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в качестве стандарта.

Таблица 3 – Химический состав зольного остатка исследуемых образцов

Компонент	Содержание в пробах, % мас.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe_2O_3	19,85	62,71	11,69	7,88	16,85	61,44	28,44	34,69	48,1
SiO_2	29,96	13,74	38,27	41,23	20,07	5,32	6,13	10,03	1,71
Al_2O_3	19,13	6,94	28,71	33,83	29,94	14,3	33,2	24,4	23,91
CaO	8,66	2,73	2,94	2,55	6,17	0,77	3,48	3,36	1,74
V_2O_5	4,86	4,35	4,31	2,53	7,67	0,05	2,76	2,68	0,14
Na_2O	4,5	2,52	4,29	5,06	6,56	10,11	10,19	9,98	12,82
SO_3	3,98	1,21	0,07	0,12	3,05	6,68	11,38	8,65	8,87
NiO	3,27	2,46	2,01	0,91	4,58	0,06	1,53	1,43	0,22
MgO	3,25	1,68	1,25	1,04	1,31	0,17	0,82	0,69	0,17
P_2O_5	0,68	0,31	1,66	0,92	0,71	0,24	0,34	0,28	0,08
TiO_2	0,48	0,29	1,56	0,95	0,45	0,05	0,17	0,15	0,01
ZnO	0,28	0,17	0,18	0,07	0,74	0,0078	0,28	2,54	0,02
MnO	0,15	0,28	0,19	0,12	0,18	0,32	0,19	0,22	0,2
CuO	0,11	0,12	0,08	0,05	0,22	0,08	0,18	0,16	0,08
Прочее	0,84	0,49	2,79	2,74	1,5	0,4022	0,91	0,74	1,93

В спектрах ЭПР образцов древесного угля, нефтекокса и пыли СПО с аспирационных установок наблюдается четко выраженный узкий сигнал гауссовой формы. Подобные сигналы обусловлены свободными радикалами (с g-фактором, близким к значению свободного электрона стандарта – ДФПГ – g_e 2,0023), электроны которых сильно делокализованы в высокосопряженной системе вещества [8].

В спектрах ЭПР образцов пыли СПО от уборки цеха наблюдаются однотипные широкие анизотропные сигналы (ширина сигнала ΔH = 1500-2000 Гс, $g_ц$-фактор ~3,5, форма линии – дайсоновская), которые обусловлены высокой плотностью делокализированных π-электронов и характерны для ферромагнитных материалов. Такие сигналы подобны широким линиям для композиционных материалов на основе графеновых матриц, самого графена после высокотемпературной обработки, углеродным нанотрубкам [9]. Также в спектрах наблюдается узкий сигнал в области g-фактора 2,00, который является слабоинтенсивным.

Проведенные методом ЭПР анализы показали, что образцы углеродсодержащей пыли СПО с аспирационных установок близки по структуре природным УВ, что косвенно свидетельствует об их удовлетворительной р.с. и они могут быть использованы как добавка к традиционным восстановителям в металлургии кремния. Образец пыли СПО от уборки цеха обладает несколько худшими показателями с точки зрения структуры и активности. Однако для более полной информации необходимо провести дополнительные исследования. Кроме того, для использования данных углеродсодержащих

отходов в производстве кремния необходимо применять методы предварительного их окомкования [10].

Работа выполнена по договору № 9110Т221 и НИР 11.7210.2017/8.9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасик М.И., Гасик М.М.. Электротермия кремния. – Днепропетровск: Нац. металлур. акад. Украины, 2011. – 487 с.

2. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999. – 243 с.

3. Немчинова Н.В., Клёц В.Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. – 272 с.

4. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2001. – 671 с.

5. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Пьявкина А.А., Михалев В.А., Федотова Е.А. Исследование свойств углеродсодержащей пыли производства обожженных анодов АО «РУСАЛ Саяногорск» (г. Красноярск, 13-16 сент. 2016 г.). – Красноярск, 2016. – С. 94.

6. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / под ред. проф. Л.А. Блюменфельда. – М.: Изд-во «Мир», 1975. – 550 с.

7. Poole C.P. Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques: 2nd ed. - Dover Publications, Dover, 1997.

8. Fedin M., Gromov I., Schweiger A. Absorption line CW EPR using an amplitude modulated longitudinal field // Journal of Magnetic Resonance. 2004, Is. 171. – PP. 80-89.

9. Bocheng Qiu, Yi Zhou, Yunfei Ma, Xiaolong Yang, Weiqin Sheng, Mingyang Xing, Jinlong Zhang. Facile synthesis of the Ti^{3+} self-doped TiO_2-graphene nanosheet composites with enhanced photocatalysis// Scientific Reports. – 2015, No 5. – P. 8591.

10. Немчинова Н.В., Леонова М.С., Тютрин А.А. Экспериментальные работы по плавке окомкованной шихты в производстве кремния // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 1. – С. 209-217.

УДК 693

Е.М. Булыжёв, В.Н. Кокорин, П.В. Еменев, В.Ф. Григорьев

ЗАО «Системы водоочистки», г. Ульяновск

УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕЙ ОКАЛИНЫ ПРОКАТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Представлена технология переработки нефтесодержащей окалины, выделяемой из сточных вод прокатных цехов ЛПЦ АО «Северсталь». Технологический процесс включает в себя операции сгущения суспензии за счёт осаждения, комплексной обработки коагулянтами, флокулянтами, балластером для получения плотных флокул, выпадающих в осадок с высокой скоростью.

The technology of processing of the oil-containing scale, which is separated from the sewage of the rolling shops of the LPC of JSC "Severstal", is presented. The technological process includes operations of suspension thickening due to precipitation, complex treatment with coagulants, flocculants, ballast to produce dense floccula precipitating at high speed.

Сточные воды прокатных цехов (ЛПЦ–1, станы 150, 250, 350 СПП), содержащие взвешенные вещества (окалину) и нефтепродукты, поступают в горизонтальные отстойники н/ст 5,13 цеха водоснабжения УГЭ. В секциях горизонтальных отстойников происходит осаждение окалины, отстаивание масла и очистка воды от всплывшего масла на н/ст № 13 с помощью щелевых труб и скиммеров (в тёплое время года), на н/ст № 5 – с помощью скиммеров. Осевшая в отстойниках окалина извлекается грейфером и перегружается в ёмкости для обезвоживания. После обезвоживания окалина грейфером отгружается в автотранспорт для перемещения на площадку приготовления окалины КАДП в районе насосной станции № 13.

Перед использованием в аглошихте окалина перемешивается с известью, проходит предварительную подготовку (усреднение) на площадке временного накопления в районе н/с № 13 с целью снижения влажности и увеличения сыпучести. Затем автотранспортом доставляется на площадку приёмных бункеров АГЦ–2, где усредняется с «сухой» окалиной прокатных цехов и отсевом агломерата с доменной печи № 4.

Объём окалины, передаваемой на площадку усреднения КАДП с горизонтальных отстойников н/ст 5,13, составляет в среднем 22290 — 32372 т/год.

В настоящее время при использовании замасленной окалины в агломерации образуется «сизый» дым, и появляется неприятный запах. В соответствии с данными за 2015–2016 гг содержание масла в окалине прокатных цехов, образующейся на н/ст 5,13 ЦВС, составляет до 6,3 %.

Для обеспечения нормативного выброса паров масла на источнике (дымовая труба АГЦ–2) содержание масла в окалине при подаче в аглошихту по результатам экспертной оценки должно быть не более 1,17 %.

Предлагается маслосодержащую суспензию подвергать обработке в специальной установке, представляющей собой объединённые в одном корпусе отсеки обработки суспензии коагулянтом, флокулянтом, созревания флокул, магнитную сепарацию и тонкослойного осаждения. После омыва в центробежном поле суспензия крупной окалины поступает в установку на этап обработки флокулянтом (в роли балласта), а масло, смешанное с моющим раствором, вместе с суспензией мелкой окалины поступают в установку на этап обработки коагулянтом для утяжеления. Образующийся осадок предлагается с помощью коалесцентного шлангового сепаратора удалять в барабанный магнитный сепаратор с последующим разделение масла и шлама, транспортирующихся с накопителя в дозатор. Поле осаждения в отстойнике и магнитной сепарации образовавшаяся взвесь тонкой окалины поступает в патронный магнитный сепаратор, после чего часть её выпадает в осадок на утилизацию, а часть возвращается в технологический процесс на стадию пульпирования. Окалина, образованная после осаждения в отстойнике и после магнитной сепарации, транспортируется скребковым конвейером в накопитель, где осадок обезмасленной окалины поступает на утилизацию.

Блок-схема предлагаемого процесса по снижению масла в окалине прокатных производств, извлекаемой из горизонтальных отстойников н/ст 5,13 ЦВС, до 1,17 % представлена на рис. 1.

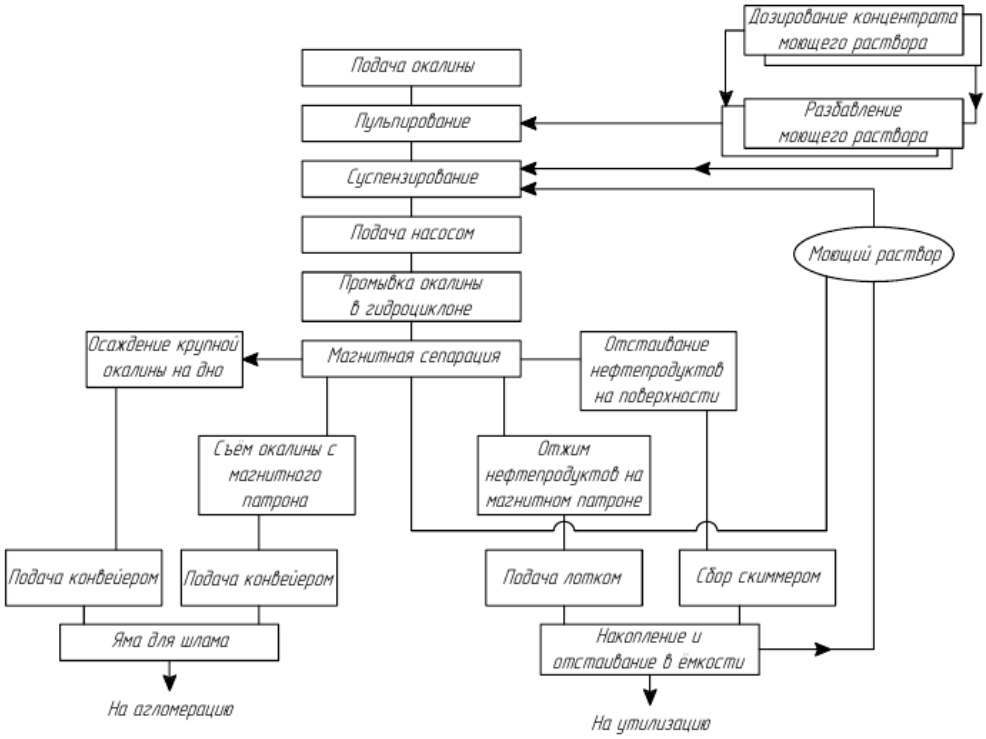


Рисунок 1 – Блок-схема технологического процесса извлечения масла из окалины

Технологический процесс включает в себя операции сгущения суспензии за счёт осаждения, комплексной обработки коагулянтами, флокулянтами, балластером для получения плотных флокул, выпадающих в осадок с высокой скоростью.

Установка процесса по снижению масла в окалине прокатных производств, извлекаемой из горизонтальных отстойников н/ст 5,13 ЦВС, до 1,17 %, представляет собой тонкослойный отстойник, состоящий из четырёх отсеков.

1. Для подготовки суспензии, в первом отсеке происходит её перемешивание с коагулянтом при скорости вращения мешалки 40–50 об/мин в течение 3-х минут; 2. Смешанная с коагулянтом смесь попадает во второй отсек, где происходит её перемешивание с флокулянтом при скорости вращения мешалки 30–40 об/мин в течение 3-х минут с добавлением суспензии крупной окалины. Содержащаяся в суспензии крупная окалина играет роль балласта; 3. В третьем отсеке установки происходит созревание флокул при скорости вращения мешалки 25–30 об/мин в течение 6-и минут; 4. Четвёртый отсек предназначен для отстаивания суспензии из флокул в течение 6-и минут, после чего подвергается процессу магнитной сепарации (рис. 2).

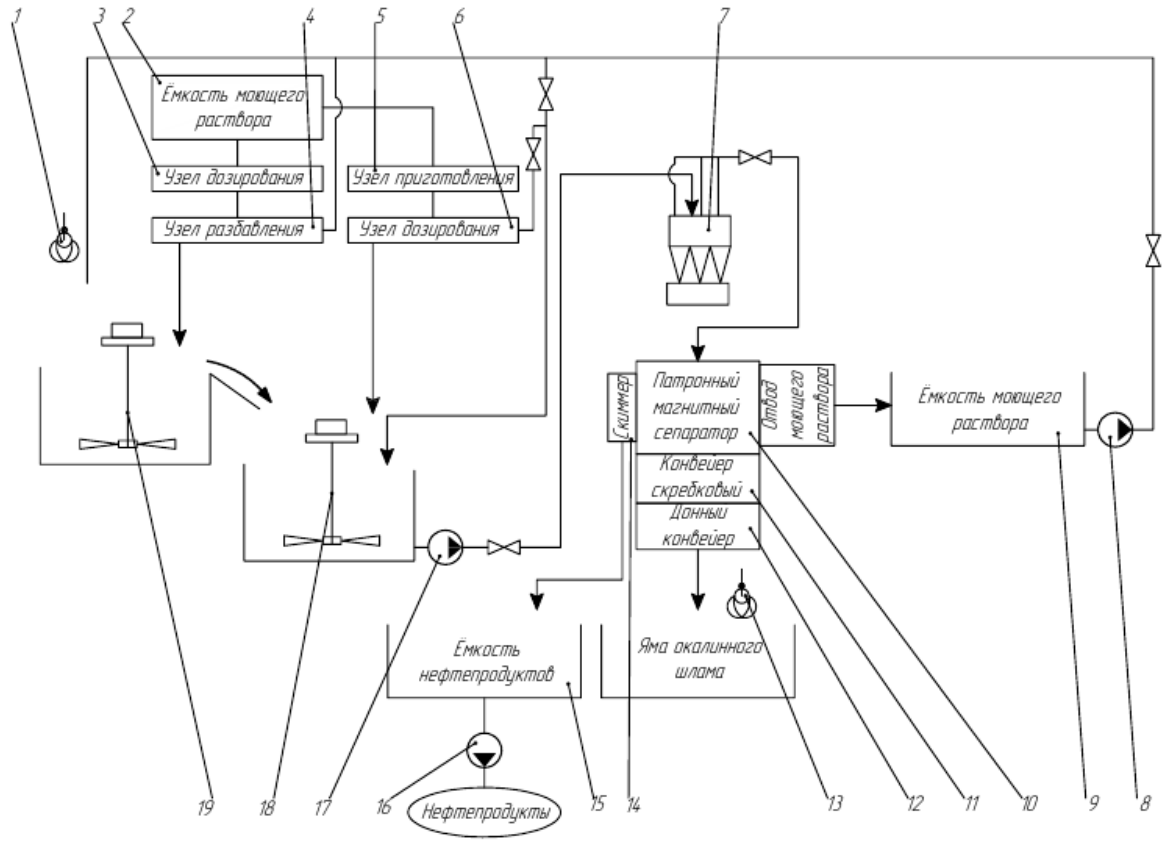


Рисунок 2 – Технологическая схема по снижению масла в окалине

Окалина транспортируется на утилизацию, взвесь тонкой окалины транспортируется в патронный магнитный сепаратор для утилизации осадка и возврата суспензии на стадию пульпирования. Масло с поверхности коалес-

центным шланговым сепаратором подаётся в барабанный магнитный сепаратор, после чего образовавшиеся масло и шлам поступают на стадию дозирования для повторного использования.

Установка по снижению масла в окалине прокатных производств, извлекаемой из горизонтальных отстойников н/ст 5,13 ЦВС, до 1,17%, устанавливается в схему технологического процесса. Установка включает в себя шесть основных узлов: 1. отсек для подготовки суспензии и тонкослойного отстаивания, включая оборудование для подготовки растворов коагулянтов и флокулянтов;насосная станция; 2. конвейер скребковый (цепь с шагом> 100 мм, скоростью 1м/мин, шириной 1,0 м); 3. коалесцентный шланговый сепаратор (3 штуки) для удаления масла с поверхности; 4. магнитный сепаратор для отделения окалины; 5. патронный магнитный сепаратор для выделения осадка из взвеси тонкой окалины; 6. барабанный магнитный сепаратор для отделения масла и шлама.

Технические предложения по снижению масла в окалине прокатных производств, извлекаемой из горизонтальных отстойников н/ст 5,13 ЦВС, до 1,17 % дают основания считать, что в результате внедрения этих предложений будет получен экономический эффект.

По предварительным расчётам годовой экономический эффект может быть достигнут за счёт: 1. сокращения расходов на оплату по статье «Загрязнение окружающей среды»; 2. снижения затрат на хранение и утилизацию отходов.

Срок окупаемости капитальных вложений не более 1 года.

Внедрение технологического процесса по снижению масла в окалине прокатных производств, извлекаемой из горизонтальных отстойников н/ст 5,13 ЦВС, до 1,17%, позволит избежать загрязнения окружающей среды выделением «сизого» дыма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокорин В.Н., Григорьев А.А., Кокорин М.В., Чемаева О.В. Промышленный рециклинг техногенных отходов: Учебное пособие. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 42 с.

2. Булыжёв Е.М., Кокорин В.Н., Титов А.Ю. Прокатка листового металла: Учебное пособие. – Ульяновск: УлГТУ, 2004. – 240 с.

УДК 669.054.8; 669.713.7

Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Сомов, А.Э. Бараускас, А.А. Яковлева

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ФТОРА ИЗ ОТРАБОТАННОЙ КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов сопровождается образованием различных техногенных отходов. Отработанная футеровка (ОФЭ) по объемам образования занимает одно из первых место среди всех отходов производства первичного алюминия. В настоящее время не найдены рациональные решения по использованию отработанной футеровки, однако имеется ряд перспективных разработок, направленных на извлечение ценных компонентов и их повторное использование в электролизном производстве или смежных областях. Нами проведены исследования по выщелачиванию фтора из образца угольной части ОФЭ при воздействии ультразвуковых колебаний.

The aluminum production by the electrolysis of cryolite-alumina melts is accompanied by the various man-caused waste formation. The spent lining (SLE) by volume of formation occupies one of the first places among all wastes of primary aluminum production. At present, rational solutions for the use of spent lining have not been found. However there are a number of promising developments, aimed at the recovery of valuable components and their reuse in the electrolytic production or conterminous fields. We carried out studies on the leaching of fluorine from a sample of the carbon-containing part of spent lining under the influence of ultrasonic vibrations.

Алюминиевая промышленность является крупнейшей отраслью цветной металлургии. По объему производства и потребления алюминий значительно опережает выпуск всех остальных цветных металлов. В нашей стране действуют 8 алюминиевых заводов по производству первичного алюминия, входящие в ОК РУСАЛ. Наибольшая производительность у Братского и Красноярского алюминиевых заводов – более 1000 тыс. т в год (рис. 1, [1]).

Производство первичного алюминия сопровождается образованием фторуглеродсодержащих отходов, таких как пыль, улавливаемая в электрофильтрах, шламы газоочистки, хвосты флотации угольной пены и отработанная футеровка электролизеров (ОФЭ). Объем и количество данных отходов алюминиевого производства на сегодняшний день составляет более 3 млн.

тонн, значительную долю среди которых составляет ОФЭ, образующаяся при отключении ванн на капитальный ремонт [2].

Рисунок 1 – Производство первичного алюминия Объединенной компанией РУСАЛ

Следует особо подчеркнуть, что отработанная катодная футеровка по объемам образования занимает одно из первых место среди всех отходов производства первичного алюминия, и для зарубежных заводов колеблется в пределах от 2 % до 4,5 % от объема производства алюминия. В частности, только в США ежегодный объем генерирования ОФЭ превышает 200000 т. В России, благодаря меньшему сроку службы электролизеров, удельный объем образования отходов футеровки превышает показатели зарубежных компаний и составляет 30-50 кг/т товарного алюминия.

В настоящее время не найдены рациональные решения по использованию отработанной футеровки, которая после демонтажа хранится на полигонах и заводских складах. При этом в связи с остановкой экономически неэффективных производственных мощностей в западной и центральной части России, и в соответствии со стратегическим планом развития алюминиевой промышленности, вопросы переработки отходов, а именно угольной футеровки заслуживают особого внимания, т.к. данный вид отхода является самым крупнотоннажным отходом производства первичного алюминия.

Катодная футеровка нового электролизера делится на две части: углеродсодержащую и огнеупорную (теплоизоляционную) и является отходом третьего и четвертого класса опасности, содержит в среднем около 30 % углерода, 30 % огнеупорных материалов и 40 % фтористых солей [3].

Следует отметить, что составы отработанной футеровки, образующейся на зарубежных и отечественных алюминиевых заводах, несколько отличаются между собой. Причины различий обусловлены следующими факторами:

а) использованием за границей специфических конструкций катодных устройств, футерованных нетрадиционными для отечественной промышленности высококачественными углеродистыми, огнеупорными и теплоизоляционными материалами;

б) пониженным криолитовым отношением электролита в алюминиевых электролизерах на зарубежных предприятиях;

в) большим сроком службы электролизеров у иностранных производителей алюминия, по сравнению с отечественными.

По результатам рентгеноструктурного анализа пробы (рис. 2), выполненного с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного метода при помощи спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker, Германия) угольная составляющая футеровки в среднем содержит, %, соответственно: NaF – 62,26; C – 17,82; Al_2O_3 – 3,23; Na_3AlF_6 – 13,24; Na_2CO_3 – 3,45. По данным других исследователей ОФЭ также содержит CaF_2, SiO_2 (в зависимости от вида конкретной электролитной ванны).

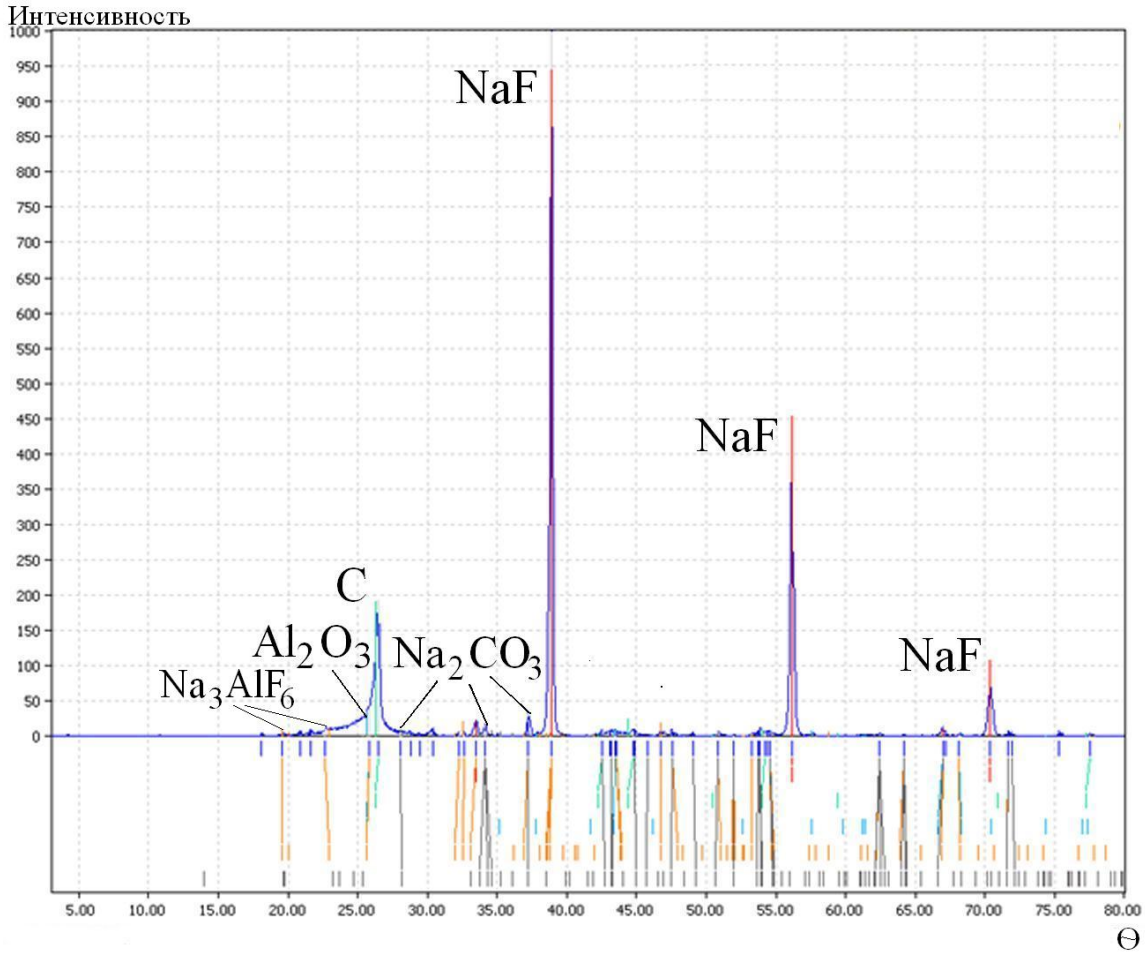


Рисунок 2 – Результаты рентгеноструктурного анализа образца угольной части футеровки

Огнеупорная же часть футеровки содержит 55-70 % кремнезема, остальное приходится (приблизительно поровну) на оксид алюминия и фторсо-

держащие соли. ОФЭ содержит также небольшое количество металлического алюминия, цианидов натрия, калия, железа, а также нитрид и карбид алюминия, алюминид железа, гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов [4, 5].

В настоящее время существует несколько основных направлений переработки отработанной футеровки:

1. Обезвреживание опасных веществ ОФЭ и ее дальнейшего захоронения в отвалах либо использование ее в смежных отраслях промышленности.

2. Переработка для повторного использования материалов ОФЭ в производстве алюминия.

Мировые производители алюминия стараются найти переработки ОФЭ для дальнейшего ее практического применения. Так, например, канадская металлургическая компания «RioTintoAlcan» предложила способ переработки ОФЭ в реверсивной барабанной вращающейся печи, включающий нейтрализацию цианидов за счет дутья кислорода при 550 °С и последующие прокаливание с оксидом кальция или известняком на воздухе при температурах выше 800 °С. Результатом и продуктами пиропроцесса являются инертные углеродные и силикатные материалы, а также регенерированные оборотные CaF_2 и AlF_3. Другой метод, предложенный компанией «RioTintoAlcan» предполагает разложение цианидов водяным паром при температуре 400 °С с образованием аммиака, а фториды нейтрализуются серной кислотой с последующим обезвреживанием растворов гидроксидом и карбонатом кальция (с получением CaF_2) [6].

Фирмы «Kaiser Aluminum» (США) и «Lurgi-VAW» (Германия) (патент Великобритании № 925119) предложили способ получение оборотного фтористого алюминия из ОФЭ в реакторе кипящего слоя при температуре 600-1200 °С с добавкой гидроксида алюминия в раствор, содержащий уловленный HF в количестве не менее 25 %.

Способ российских ученых (патент Российской Федерации № 2247160) позволяет возвратить в производство соединения в виде вторичного регенерационного криолита высокого качества и включает высокотемпературный обжиг в реакторе твердых фторуглеродсодержащих отходов при подаче анодных газов электролитического производства алюминия из системы газоочистки содержащих серу, в качестве кислородсодержащего газа. Отходы подают в виде суспензии, в которой поддерживают весовое отношение Ж:Т равным 0,5-1,5:1, а весовое отношение фтора к сере – не менее 4:1. Достоинством данного способа является повышение эффективности работы электрофильтров, сокращение выбросов в атмосферу вредных веществ, дополнительный возврат в производство соединений в виде вторичного регенерационного криолита высокого качества.

Достаточно много работ проведено инженерами алюминиевых компаний по извлечению фтористых соединений (криолита, фтористых алюминия и натрия) из угольной части ОФЭ. Так, в Норвегии предложен способ каустификации отходов (обработки раствором NaOH) с выделением фтора и с обра-

зованием углеродного и минерального остатков. В дальнейшем криолит из раствора осаждают путем карбонизации с образованием раствора щелочи, который вновь возвращается в голову процесса.

Французские и американские исследователи предлагают обезвреживание ОФЭ, включающее ее размол в каустическом растворе и переработку на безвредный продукт (патент США № 5245116). Переработку образовавшейся пульпы ведут с добавкой извести и глинистых минералов (каолиновой глины) при температуре выше 145-220 °С (в щелочной среде). При автоклавировании весь фтор связывается во флюорит, кремний – в гидроалюмосиликат натрия, цианиды разрушаются, и в шламе практически не остается водорастворимых соединений. Обезвреженный остаток после переработки отфильтровывают и складируют как отход с пониженным классом опасности.

Российскими учеными предложен способ обезвреживания отработанной цианидсодержащей углеродистой футеровки алюминиевых электролизеров (патент Российской Федерации № 2157418), включающий ее размол и последующую переработку с введением реагента: соли двухвалентного железа (сульфата в виде водного раствора с концентрацией 5-35 масс. %), вводимой в количестве Fe^{+2} = (0,05+0,25) $CN_{своб}$, где Fe^{+2} – количество вводимой соли, кг моль, $CN_{своб}$ – количество свободного цианида в футеровке, кг ион. На размол подают шихту с влажностью 15-30 % на первой стадии, 2-6 % – на второй; после подачи реагента на размол вводят известь в количестве 3-10 % от массы ОФЭ (в пересчете на сухое вещество).

К гидрохимическим методам переработки ОФЭ относится также способ [7], по которому отработанную футеровку на первой стадии отходы обрабатываются щелочью, а на второй – соляной кислотой.

Одним из перспективных направлений переработки отходов алюминиевой промышленности является утилизация их в смежных отраслях промышленности [6]. Мариупольский металлургический комбинат (Украина) в свое время использовал отработанную ОФЭ (с добавками известняка) в качестве флюса при производстве серого чугуна в вагранках, заменив тем самым использование дорогостоящего и дефицитного продукта – плавикового шпата. В результате такого новаторского подхода на предприятии удалось снизить вязкость и температуру ликвидуса шлака, обеспечив хорошие условия для плавки чугуна.

Имеется опыт утилизации угольной части ОФЭ в качестве топлива в производстве цемента из-за высокого содержания углерода в своем составе. Установлено, что наличие фторидов позволяет снизить температуру обжига и ускоряет реакцию образования клинкер-цемента. Основным препятствием в масштабном применении данного способа является наличие натрия и алюминия в составе ОФЭ, ухудшающие качество получаемого данным способом цемента [6].

Компанией «Байкальский алюминий» разработана и внедрена технология использования фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства (электродного боя) в качестве интенсификатора спекания (минерали-

затора) при производстве портландцементного клинкера. Введение электродного боя в сырьевой шлам смещает начало декарбонизации $CaCO_3$ в область более низких температур, что положительно влияет на последующий синтез основных клинкерных соединений. Результатом проведенной работы стало освоение промышленного выпуска данного вида клинкера на Ангарском и Алтайском цементных заводах [8].

По отечественной разработке (патент Российской Федерации № 2171853) ОФЭ с менее 30 % углерода в своем составе, в измельченном виде в смеси с известняком вводят в качестве добавки в пульпу глиноземного производства, содержащую глинозем, соду и известняк, и подвергают тепловой обработке в печи спекания с получением спекшейся массы. Далее спек в количестве 1-20 масс. % и подвергают гидрохимической обработке для извлечения оксидов алюминия и щелочных металлов в виде глинозема, соды, поташа. Оставшийся после данной обработки шлам, в зависимости от состава, направляют на производство цемента, силикатного кирпича (белитовый шлам), в дорожное строительство. Однако данный способ спекания требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат, в том числе на газоочистку.

Компанией ОК РУСАЛ разработан способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, в частности ОФЭ с получением вторичного криолита. Выщелачивание отходов проводят раствором 12,6-25,0 г/дм^3 NaOH при температуре 75-95 °С в течение 0,5-4,0 часов. Осадок после выщелачивания направляют на сгущение, фильтрацию и сушку с получением углеродного продукта. При этом раствор после фильтрации возвращают на сгущение. После чего раствор с необходимой концентрацией ценных компонентов направляют на производство криолита [9].

Огнеупорная часть ОФЭ не имеет примеров рециклинга. В мировой практике имеются отдельные попытки использования огнеупоров для приготовления шамотной крупки, для монтажа катодного узла электролизера.

Существует способ выщелачивания фтора из огнеупорной части ОФЭ водой при 60 °С и pH = 6-9 в течении 60 минут. Далее из по традиционной технологии был осажден криолит состава, % мас.: F - 48.2; Na - 28.9; Al - 12.1; Si - 0.4 [5].

Однако промышленный опыт переработки и рециклинга отходов катодной футеровки в России отсутствует, поэтому дальнейшее производство первичного алюминия по технологии электролиза криолито-глиноземного расплава приводит к ухудшению экологической обстановки в соответствующих промышленных зонах.

Для интенсификации процесса выщелачивания фтора из ОФЭ возможно использования ультразвука, поэтому нами были проведены предварительные лабораторные исследования данного процесса. Известно, что с течением времени выщелачивания толщина и плотность образовавшихся на твердых частицах пленок увеличиваются, а диффузионная проницаемость их уменьшается, что приводит к замедлению и полному прекращению массообмена. При воздействии ультразвука значительно возрастает скорость перемещения час-

тиц твердой фазы, распределенных в объеме жидкости, и резко уменьшается толщина пограничного диффузионного слоя. Вследствие этого интенсифицируются процессы массообмена [10].

Выщелачивание фтора из навески ОФЭ массой 50 г проводилось 2 %-ым раствором NaOH в термостойком стеклянном стакане емкостью 400 мл при соотношении Ж:Т = 6:1, перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой. В качестве источника упругих колебаний применяли ультразвуковую установку И100-6/2М, диспергатор которой помещался в стакан с пульпой (рис. 3).

Выщелачивание проводилось в течение 30 мин. Пульпа, полученная после выщелачивания, фильтровалась с помощью вакуум-фильтра. Отфильтрованный раствор анализировался на содержание фтора с помощью методики измерений массовой концентрации фторид-ионов с применением системы капиллярного электрофореза «Капель».

В процессе выщелачивания наблюдалось самопроизвольное повышение температуры пульпы до 60 °С, что можно связать с возникновением кавитации в растворе за счет ультразвука. При этом дополнительного подвода тепла не использовалось. В результате концентрация фтора, перешедшего в раствор, достигало 7 г/дм^3 в течении 30 минут, в сравнении с 0,9 г/дм^3 при нормальных условия без ультразвука и с 6 г/дм^3 при температуре 60 °С без ультразвука.

Рисунок 3 – Установка для выщелачивания фтора из угольной футеровки алюминиевого электролизера

Интенсификация процесса выщелачивания осуществляется за счет кавитационного воздействия, обеспечивающего, по нашему мнению, появление множества микротрещин на поверхностях твердых частиц, подвергаемых действию ультразвука.

Заключение

За многолетнюю практику проблема утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства так и не была реализована в промышленном масштабе. Различные эксперименты, направленные на извлечение полезных компонентов, перевода в другой класс опасности и применение в других отраслях промышленности не увенчались успехом.

Применение ультразвука позволит интенсифицировать процесс щелочного выщелачивания фтора из угольной футеровки, при этом исключается необходимость в дополнительном подогреве пульпы.

Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства и образования и науки РФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РУСАЛ [Электронный ресурс]. URL: www.rusal.ru.

2. Сомов В.В., Немчинова Н.В., Пьявкина А.А. О способах утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства // Вестник ИрГТУ. – 2015. – № 5 (100). – С. 155–161.

3. Немчинова Н.В., Шумилова Л.В., Салхофер С.П., Размахнин К.К., Чернова О.А. Комплексное устойчивое управление отходами. Металлургическая промышленность: учеб. пособие. М. : ИД «Академия Естествознания», 2016. – 494 с.

4. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – Новосибирск: Наука, СО РАН, 1997. – 159 с.

5. Ржечицкий Э.П., Немчинова Н.В., Петровский А.А. Методы переработки теплоизоляционной (огнеупорной) части отработанной футеровки алюминиевых электролизеров // Перспективы развития переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: материалы VII Всерос. науч.-практ. конф. (19-20 апреля 2017 г., г. Иркутск). Иркутск, 2017. – С. 162-164.

6. Производство алюминия / В.Г. Терентьев, Р.М. Школьников, И.С. Гринберг [и др.]. – С.-Пб.: МАНЭБ, 2001. – 348 с.

7. Международная заявка № WO9113701, SHACKLEFORD RALPH EDWARD, «Spent Pot Liner Treatment Process», опубликовано 19.09.1991

8. Переработка фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства в цементной промышленности / Б.П. Куликов, М.Д. Николаев, С.А. Дитрих, Л.М. Ларионов // «Цветные металлы - 2010»: матер. второго междунар. конгресса (2–4 сент. 2010 г., г. Красноярск). Красноярск, 2010. – С. 822–830.

9. Пат. № 2616753 РФ. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / Ю.В. Богданов, С.Ю. Павлов, В.В. Сомов, А.Г. Сусс, А.А. Дамаскин, В.В. Пингин, А.С. Жердев. Заявка № 2015148964, опубл. 18.04.2017, Бюл. № 11, 7 с.

10. Шутилов В.А. Основы физики ультразвука. – Л.: Изд-во Ленинградского уни-верситета, 1980. – 280 с.

УДК 669.04674:62.56

А.К. Соловьев, М.П. Полынцев

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

РЕКОНСТРУКЦИЯ СИСТЕМЫ АСПИРАЦИИ ЛЕНТОЧНОГО КОНВЕЙЕРА ПОДАЧИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Предлагается реконструкция системы аспирации ленточного конвейера в цехе топливоподачи Западно-Сибирской ТЭЦ г. Новокузнецка.

The reconstruction of the belt conveyor aspiration system in the fuel supply shop of the West Siberian CHP in Novokuznetsk is proposed.

Технологическая подготовка и транспортировка твердого топлива по тракту топливоподачи и бункерной галереи тепловых электростанций сопровождается значительным выделением пыли в рабочие помещения. Это прежде всего, повышает пожаровзрывоопастность, снижает надежность и ресурс работы технологического оборудования и электротехнических устройств, ухудшает условия труда эксплуатационного персонала.

Вопросы улавливания пыли остаются актуальными в настоящее время и на всех зарубежных угольных электростанциях. Известно, что периодически на российских ТЭС на трактах топливоподачи возникают пожары. Основными причинами, способствующие риску возникновения взрывов и пожаров, являются интенсивное пылевыделение, отложение мелких фракций топлива на металлоконструкциях и кабелях, короткое замыкание электрооборудования, возгорание конвейерных лент и т. д.[1].

Узлы пересыпки являются основными очагами пылеобразования на тракте топливоподачи, т. к. транспортируемое топливо эжектирует воздух в пересыпные короба и затем в приемные лотки, в которых создается избыточное давление от 20 до 40 Па, которое приводит к интенсивному выбиванию пылевоздушной смеси. При этом у приводных станций зафиксированы самые низкие значения давления, вследствие разряжения, возникающего у приводного барабана, а у натяжных барабанов – самые высокие. Конечная скорость потока угля во многих узлах пересыпки, с высотой перепада 8–10м, составляет 12–14м/с. Это вызывает значительный динамический удар и высокое избыточное давление в укрытии (лотке), а, следовательно, выбивание пыли в помещение.

Согласно проекту Заподно-Сибирской ТЭЦ топливно-транспортное хозяйство включает двенадцать узлов пересыпки топлива. Четыре узла пересыпки (УП) установлено на первой очереди и восемь узлов пересыпки установлено на второй очереди. Учитывая, что на современной угольной электростанции, как правило, один ввод включает четыре узла пересыпки, указанное

количество УП на ЗС ТЭЦ является избыточным. Данное обстоятельство увеличивает потенциальную опасность возникновения пожара, т.к. все узлы пересыпки являются источниками повышенного пылеобразования.

Для обеспечения санитарных норм и требований взрывопожаробезопасности тракта топливоподачи, т. к. взвешенная в воздухе пыль (размер частиц менее 0,2 мм) углей, сланцев и торфа образует взрывоопасную смесь, на узлах пересыпки топлива должны эффективно работать аспирационные установки.

Аспирационные установки (АУ) на ЗС ТЭЦ расположены в помещениях узлов пересыпок, по одной на каждую нитку, всего 16 штук и состоят из пылевого вентилятора, циклона промывателя, циклона сухой очистки и имеют разветвленную сеть воздуховодов, приточного водопровода и дренажа. Технические характеристики АУ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики АУ

Вентилятор		Электродвигатель		Аппараты очистки	Степень очистки, %
Тип	Производительность, $м^3/ч$	Тип	Мощность, кВт/ обороты в мин		
ЦП 7-40 №6	3619 -5209	4А13284-У3	15,0 /1500	СИОТ№5, СИОТ№8	76 - 90

Очистные аппараты по технологии и методам очистки воздуха относятся к установкам с двухступенчатой системой очистки воздуха от пыли. Первой ступенью является сухой циклон СИОТ № 5, второй – циклон-промыватель СИОТ № 8.

В сухом циклоне формируется вращающийся поток, направленный вниз, к конической части аппарата. Такая очистка основана на центробежной силе, частицы пыли выносятся из потока и оседают на стенках аппарата, затем захватываются вторичным потоком и попадают в нижнюю часть, после чего через выпускное отверстие перемещаются в сборник пыли и через клапан мигалку удаляются на ленточный конвейер. Остаток загрязненного воздуха через выхлопную трубу сухого циклона по воздуховоду попадает в нижнюю часть циклона промывателя, где происходит улавливание пыли за счёт осаждения её на смоченные водой стенки циклона под действием центробежных сил, а также за счёт промывки воздуха водой, распыляемой воздушным потоком. Загрязненная вода самотеком сливается через гидрозатвор в шламопровод. Очищенный поток воздуха вентилятором через нагнетательный воздуховод удаляется в атмосферу.

Основные эксплуатационные показатели работы аспирационной установки, выполненные промышленно-санитарной лабораторией «ЗС ТЭЦ - филиала АО «ЕВРАЗ ЗСМК», представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные эксплуатационные показатели работы аспирационных установок

Аспирационная установка	Производительность по воздуху, $м^3/ч$		Подсос (выбивание) воздуха, %	Концентрация угольной пыли, $г/м^3$		Степень очистки, %
	На входев пылеуловитель	На выходеиз пылеуловителя		На входе	На выходе	
АУ-15А	4385	5303	23,3	0,21	0,036	78,1

Анализ эксплуатационных параметров работы аспирационных установок, определенных при испытаниях, а также наблюдения за установками во время их работы позволяют сделать следующие выводы:

а) высокий процент подсоса (выбивания) воздуха;

б) низкая степень очистки;

в) имеются замечания по эксплуатации аспирационных установок:

– на установках отсутствуют площадки (лестницы) для обслуживания и измерения параметров при испытаниях;

– расход (давление) воды на аппаратах очистки (циклон-промыватель) регулируется вентилем «на глаз» (манометры или др. приборы контроля отсутствуют);

– смотровые лючки, установленные на аппаратах очистки, требуют ремонта из-за коррозии крепежа.

Следует отметить, что аспирационные установки в эксплуатации находятся более 30 лет, поэтому наблюдается физический износ оборудования и воздуховодов, а следовательно ухудшаются эксплуатационные параметры.

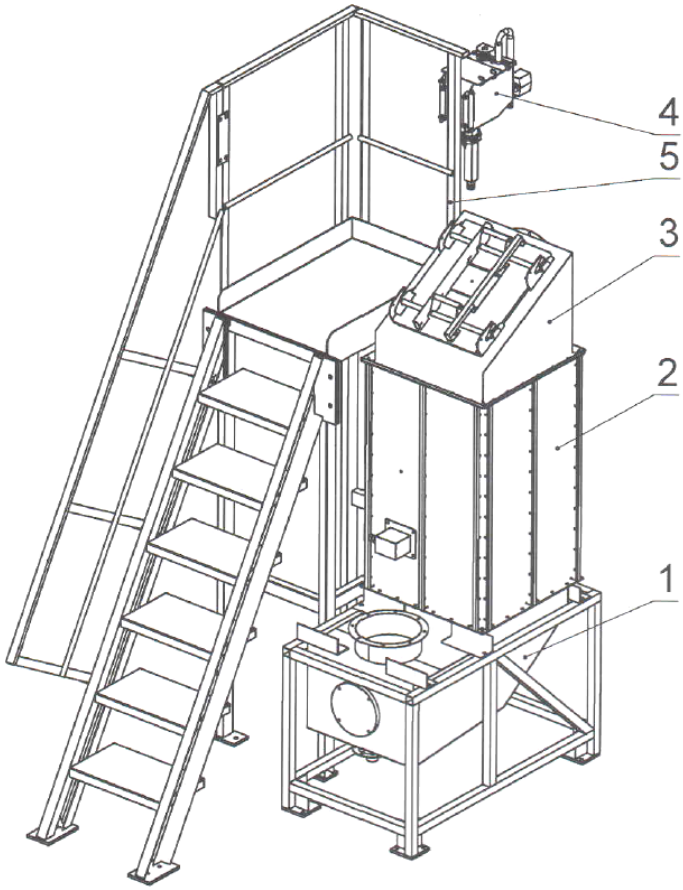
Выбор аспирационной установки велся по двум направлениям:

– технические характеристики;

– цена аспирационной установки и монтажа всего оборудования.

В качестве предлагаемой аспирационной установки был выбран мультивихревой гидрофильтр «Вортекс» 2/2/1 (рис. 1) российского завода-изготовителя ООО «Вортекс» г. Новосибирска. Технические характеристики мультивихревого гидрофильтра представлены в таблице 3.

МВГ «Вортекс» 2/2/1 предназначены для высокоэффективной очистки «мокрым» способом загрязненного воздуха от механических примесей, пыли, аэрозолей, паров и газовых примесей в составе локальных фильтровентиляционных систем, оснащенных дополнительно вентилятором, устройствами отбора загрязненного воздуха, подводящей и отводящей вентиляционной магистралями, системой подачи и отвода орошающей жидкости.



1 -поддон с диспергирующими решетками; 2 -корпус; 3 - отходящий короб с блоком сепарации; 4 - блок водорегуляции; 5 - площадка обслуживания

Рисунок 1 – Мультивихревой гидрофильтр «Вортекс» 2/2/1

Таблица 3 – Технические характеристики МВГ «Вортекс» 2/2/1

Модель	МВГ «Вортэкс-2/2/1»
Производительность по воздуху, $м^3$/час	4400 - 5600
Расход орошающей жидкости, $м^3$/час	1,5
Сопротивление МВГ при производительности по воздуху 5600 $м^3$/час, кПа, не более	2,0
Вес, кг, не более	420
Тип и № вентилятора	ВР-120-28(В) №5
Число оборотов вентилятора, об/мин	1500
Мощность электродвигателя, Квт	11
Максимальный размер улавливаемых из очищаемого газа частиц, мм, не более	8
Максимальный допустимый размер твердых частиц содержащихсяв орошающей воде, мм, не более	5
Давление воды на входе в блок водорегуляции, МПа	0,4…0,6
Температура очищаемого газа на входе в МВГ, °С.	+5...+250
Эффективность очистки, %	95 - 99.6

Очистка загрязненного воздуха от примесей происходит в результате его глубокого смешивания с орошающей жидкостью (промывкой), с последующим полным отделением капельной влаги из очищенного воздуха (рис. 2). Основой МВГ является диспергирующая решетка особой конструкции. Загрязненный воздух проходит сквозь диспергирующую решетку снизу вверх, а орошающая жидкость свободным истечением подается на нее сверху. В результате их смешивания формируется турбулентный дисперсный газожидкостный («кипящий») слой, обеспечивающий высокоэффективную промывку воздуха за счет интенсивного смачивания пылевых частиц и/или растворения в орошающей жидкости газовых примесей. Очищенный воздух перед выходом из МВГ проходит через сепараторы, где освобождается от остаточных мелких капель жидкости.

Диспергирующая решетка (рис. 3) набирается из множества одинаковых элементов. Струи очищаемого газа, формируемые отверстиями каждого такого элемента, имеют наклон в разные стороны. Над решеткой такие струи образуют взаимно перекрещенную структуру (рис. 4). В процессе взаимного проникновения струй друг в друга, скачкообразно растут относительные скорости между газовой средой и каплями жидкости в этих струях. Также такая газодинамическая структура течения струй обеспечивает равномерное распределение жидкости над всей поверхностью и взаимное перемешивание газа и жидкости над решеткой по всему сечению корпуса МВГ без предварительного распыления орошающей жидкости форсунками. В результате образуется сильно турбулентный дисперсный газожидкостный слой (пена), отличающийся чрезвычайно большой удельной поверхностью контакта, высокой скоростью ее обновления и однородностью структуры. За счет этого значительно увеличивается эффективность тепло-массообмена между очищаемым газом и орошающей жидкостью.

МВГ сочетают в себе ряд качеств, дающих им значительное конкурентное преимущество по сравнению с другими мокрыми способами газоочистки.

МВГ гарантированно обеспечивают высокую эффективность очистки загрязненного воздуха при минимальных требованиях к качеству орошающей жидкости. Для таких задач, как аспирация узлов пересыпки руды и угля, газоочистка дымовых газов от золы уноса, эффективность достигает более 99%. Высокие результаты получаются и при очистки от газовых примесей, так на гидрометаллургических отделениях крупнейшей золотодобывающей компании России «Полюс-Золото» с помощью МВГ производится очистка воздуха от цианистого водорода (HCN) с эффективностью более 95 % с использованием неочищенного разбавленного известкового молочка со значительным (более 5 %) содержанием твердой породы в виде песка и мелких камней. В МВГ отсутствуют какие либо форсунки и, соответственно, подача орошающей жидкости происходит без избыточного давления разорванной струей. Основной процесс перемешивания взаимно-перекрещивающихся струй газа, прошедших через отверстия диспергирующей решетки, и орошающей жидкости, происходит над решеткой, а не на ее поверхности, что позволяет умень-

шить изнашиваемость материала решетки и, соответственно, увеличить ее срок службы. Свойства и преимущества МВГ представлены в таблице 4.

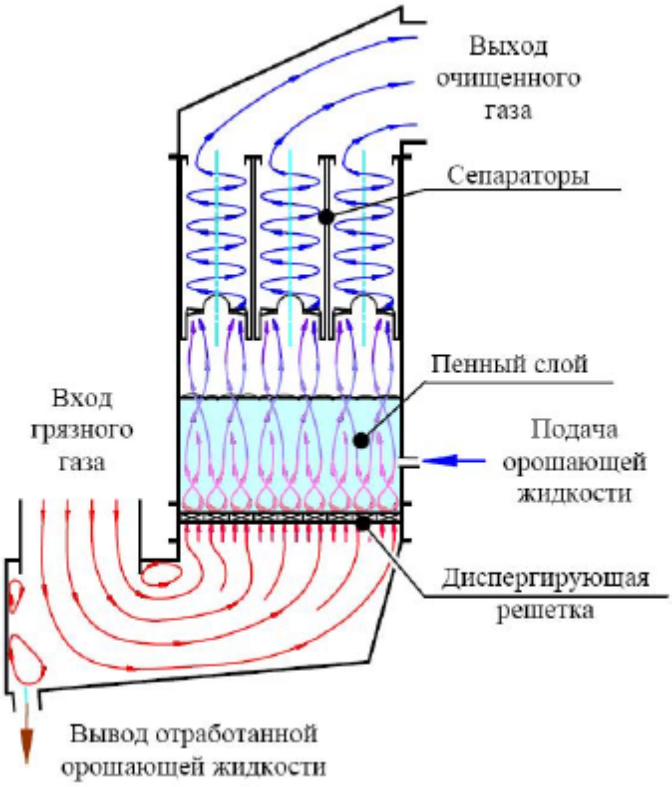


Рисунок 2 – Схема устройства МВГ

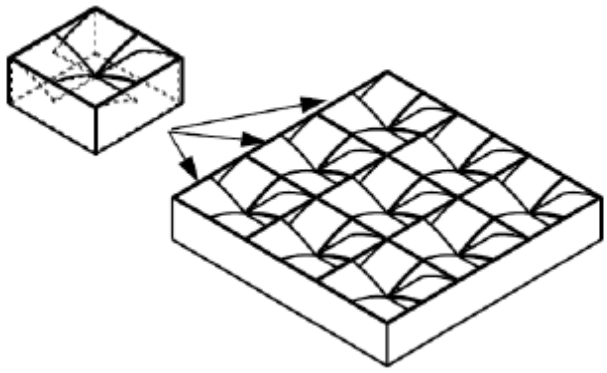


Рисунок 3 –Диспергирующая решетка

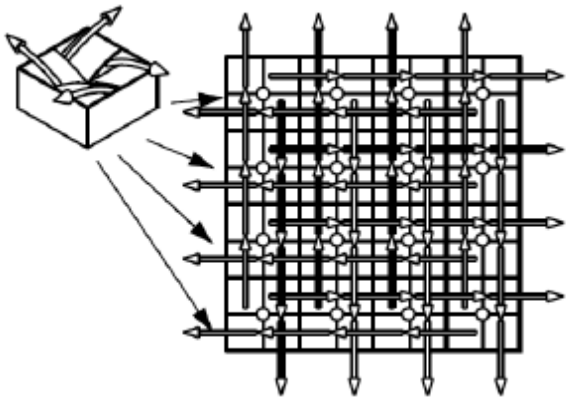


Рисунок 4 – Схема движения газа над диспергирующей решеткой

Внедрение мультивихревого гидрофильтра «Вортекс» 2/2/1 на Западно-Сибирской ТЭЦ позволит повысить степень очистки воздуха от пыли на 10-20 % ,а значит снизить запыленность воздуха в галерее цеха топливоподачи и выбросов в атмосферу загрязняющих веществ и увеличить пожаровзрывобезопасность.

Таблица 4 – Свойства и преимущества МВГ

Свойства	Преимущества
МВГ не содержат каких либо форсунок и могут использовать орошающую жидкость, содержащую песок и даже камушки.	Значительное удешевление системы водоподготовки для орошения МВГ.
Эффективность газоочистки МВГ находится на уровне лучших мокрых способов.	Оборудование долго будет соответствовать новым экологическим стандартам.
МВГ допускают многочисленные варианты исполнения в корпусах различной геометрии.	Возможно "вписывать" МВГ в помещения со сложной планировкой.
МВГ могут быть изготовлены из различных материалов, например, полипропилена.	Широкий спектр применения, в том числе, возможность работы в агрессивной среде.
МВГ могут изготавливаться практически любой производительности, при этом эффективность газоочистки будет одинаковой как для маленьких, так и для больших установок.	Позволяет использовать тестовую установку малой производительности для отладки технологических процессов и настройки газоочистки без значительных капитальных затрат.
МВГ поставляются в разобранном на модули виде.	Сокращение транспортных расходов при отсутствии крупногабаритных грузов.
Простота сборки	Сборка и монтаж занимают незначительное время, быстрое развертывание и запуск установок в работу (не более 3 дней).
В комплектации используются комплектующие отечественного производства.	Оперативность обслуживания и техподдержки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила взрывопожаробезопасности топливоподач электростанции. – М.: Энергия, 1975. – 157с.

УДК 691.5

А.И. Полтояйнен, А.Ю. Шупик

АО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ПЫЛИ В СТРОЙИНДУСТРИИ

На АО «КФ» ежегодно порядка 4800 тонн уловленной пыли не используется как товарная продукция. Учитывая климатические условия региона г. Новокузнецк, необходимы бетоны с повышенными требованиями долговечности. Для этой цели предлагается использовать пыли от открытых рудовосстановительных печей, что позволит увеличить технические показатели готовых бетонов и снизить себестоимость производства, а также уменьшить количество утилизации отходов, размещаемых на полигонах.

On JSC «KF» every year about 4800 tons of collected dust is not being used as commercial products. Given the climatic conditions of the region, at Novokuznetsk, the required concrete with high requirements of durability. For this purpose it is proposed to use dust from the open ore-smelting furnaces, which will increase the technical highlights of the finished concrete and to reduce the production cost and also reduce the amount of waste placed in landfills.

Использование кремнеземистой пыли дает возможность получать из простых материалов бетоны, которые имеют уникальные свойства и высокие эксплуатационные характеристики, такие как повышенный показатель морозостйкости, повышенная коррозионная стойкость, сниженный коэффициент водопроницаемости, следовательно, увеличенный показатель прочности.

Микрокремнезем (МКУ) вид попутной продукции, образующийся при плавке кремния и высококремнистых сплавов за счет конденсации монооксида кремния при пониженных температурах. В результате конденсационных процессов из газовой фазы выделяется мелкодисперсная пыль (менее 10мкм), обладающая очень малой плотностью (менее 0,15г/см^3). В настоящее время в мировой практике используются различные способы уплотнения пыли, позволяющие получить микрокремнезем в виде гранул Ø0,5-1 мм с насыпной массой 0,5-0,8г/см^3. По гранулометрическому составу средний размер частиц МКУ составляет около 0,1 микрона, то есть в 100 меньше среднего размера зерна цемента.

Работниками АО «КФ» совместно с сотрудниками СибГИУ были исследованы образцы МКУ различных производителей. На рис.1-2 представлены сравнительные характеристики термогравиметрического анализа различных образцов микрокремнезема: МКУ АО «КФ» (рядовой) (1), МКУ неуплотненного ЮЗФ (2), МКУ Китайского производства (3). На образцах МКУ

прослеживаются качественно, идентичные зависимости изменений ΔQ=f(t) и Δm=f(t). Количественно, в образце №3 (Китай) в меньшей степени выражены тепловые эффекты, связанные с восстановлением окислов железа и окислением углерода и карбида кремния (процессы (2), (3) на рис.1). Еще в меньшей степени проявляются эти эффекты на образце неуплотненного микрокремнезема ЮФЗ. В этом образце в интервале температур 100-1000 °С потеря массы образца происходит монотонно с +0,2 до -0,7%, то есть примерно в три раза меньше, чем в образцах МКУ, что связано с меньшим содержанием углерода и карбида и худшими контактами реагентов. При охлаждении на кривой Δmf(t) при 580 °С фиксируется очень слабые пики превращенияα-β кварц и α-β кристобалит.

В интервале 500-1100 °С проявляются такие экзотермические эффекты (5), (6), связанные с окислением углерода и карбида кремния, сопровождающиеся потерей массы (Δm_5 = 0,3-1,0; Δm_6 = 0,28-0,51) тем больше, чем больше их концентрация в микрокремнеземе (максимальные значения ΔH и Δm соответствуют китайскому микрокремнезему (С ≈2,7%, SiC≈1,1%).

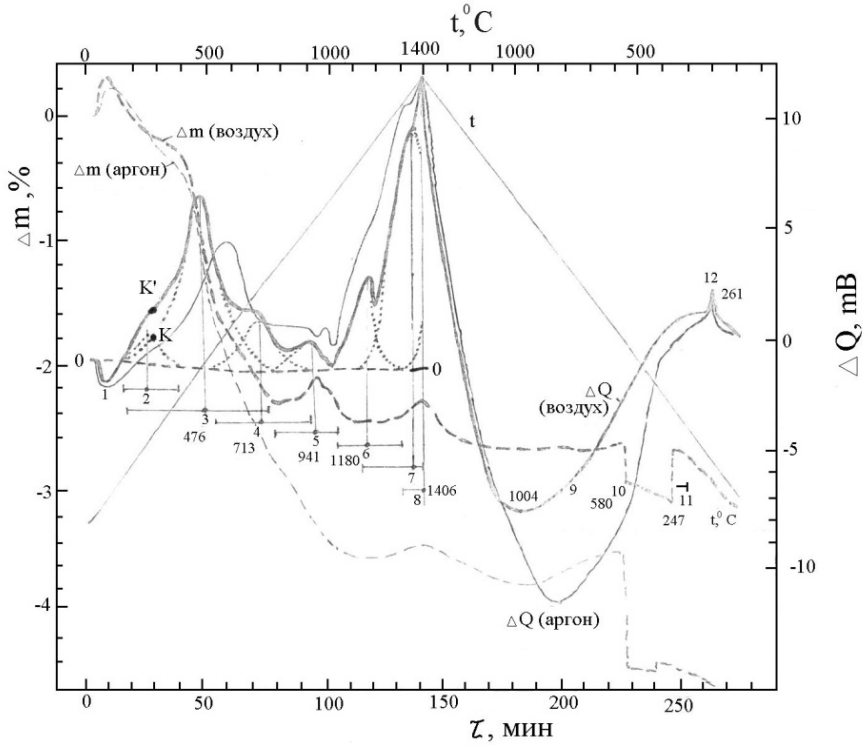


Рисунок 1 – Результаты термографического анализа МКУ уплотненного КФ

При охлаждении прокаленного микрокремнезема, во всех случаях фиксируется экзотермический процесс при температуре ~190 °С, соответствующий частичному полиморфному превращению α→β кварц за счет потери кислорода – γк, г/см^3 уменьшается с 1,41 до 1,34 и соответственно плотность с 2,65 до 2,52, а при 400-200 °С совершается скачкообразный переход β→α кристобалит (+Δm=0,4-0,5%; ΔV=+5-7%).

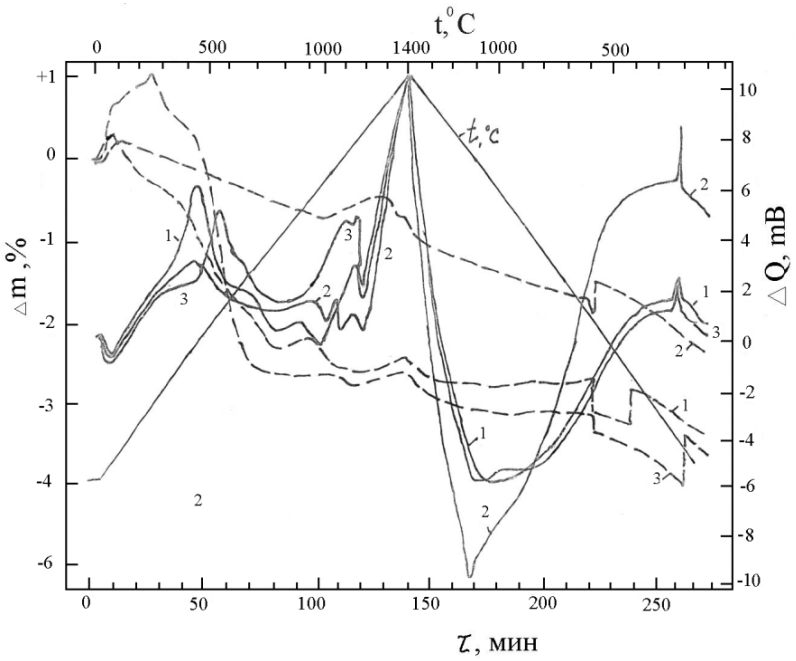


Рисунок 2 – Дериватограммы уплотненного микрокремнезема
1-КФ, 2-ЮЗФ, 3-Китай; (---)-Δm,%; (−)-ΔQ,mB

Микрокремнезем очень чувствительно реагирует на изменения температуры, состав газовой фазы, содержания примесей, степень дисперсности, способ получения и подготовки, что необходимо учитывать как при получении товарной продукции, так и при использовании в различных технологических процессах.

Эффект заполнения пор, создаваемый пуццолановыми сферическими микрочастицами (например МКУ), способствует значительному уменьшению капиллярной пористости и проницаемости бетона. Фактически непроницаемый бетон можно получить при умеренном содержании микрокремнезема и сравнительно низком содержании обычного портландцемента. Поскольку микрокремнезем оказывает большее влияние на проницаемость, чем на прочность, бетон с содержанием микрокремнезема всегда будет гораздо менее проницаемым, чем бетон эквивалентной прочности на обычном портландцементе.

В Норвегии и Швеции исследования бетонных конструкций в возрасте до 12лет показали, что высококачественные бетоны с содержанием МКУ обладают не меньшей устойчивостью к карбонизации, чем бетоны такой же прочности на обычном портландцементе, и гораздо лучше предотвращают проникновение хлоридов из морской воды. МКУ обеспечивает трещиностойкость бетона по показателю $К_{тр}=R_{изг}/R_{сж}$. Эти данные представлены в табл.2, и на рис.3.

Было доказано, что введение добавки МКУ в количестве 15% от массы цемента повышает трещиностойкость бетона в 28 суток в 1,5 раза и при увеличении срока твердения бетона до 90 суток показатель трещиностойкости не изменяется, хотя прочность при изгибе и сжатии существенно увеличивается.

Рисунок 3 – Влияние количества добавки МКУ на трещеностойкость бетона

Низкое содержание свободной извести, и низкая проницаемость, повышает бетонную устойчивость к воздействию химическо-агрессивных веществ. Бетон с микрокремнеземом обладает этими качествами и проявляет хорошую устойчивость к воздействию ряда веществ. Длительные норвежские полевые испытания смогли показать, что по потенциальной устойчивости в отношении к сульфатам он приравнивается к сульфатостойкому портландцементу.

Применение микрокремнезема позволит экономить до 11% цемента, дополнительно улучшив физико-механические показатели. Микрокремнезем обеспечивает более длительную жизнеспособность жидких растворов, облегчает перекачивание смеси, придает коррозионную стойкость.

Таблица 2 – Влияние добавки МК на трещиностойкость мелкозернистого бетона состава 1:2. Возраст 28 суток

П/п	Количество добавки МК, % Ц	Прочность, МПа		Коэффициент трещиностойкости, Kтр=Rизг/Rсж
		Изгиб	Сжатие	
1	0	6,8	38,9	0,175
2	5	6,5	39,4	0,165
3	10	7,6	42,7	0,178
4	15	11,5	58,0	0,21
5	15*	18,4	89,0	0,21
* Примечание: возраст бетона 90 суток, при нормально-влажностном твердении.				

Таблица 3 – Примерный состав бетона

Компоненты	Состав на 1м^3,кг	
	В25	В22,5
Цемент	457	428
Щебень (5-20)	1257	1229
Щебень (0-5)	428	500
МКУ	50	45
Реламикс ПК тип 5	0,91	0,86

Так использование МКУ в бетоне позволит существенно сократить количество утилизации уловленной пыли, примерно на 30 % в год, учитывая, что утилизации подвергается порядка 4800 т/год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silica Fume in Concrete. State of art report. FIP. Thomas Teleford. Ltd. – London, 1988.
2. Detwiler R.J.,Mehta P.K. Chemical and Physical Effects of silica Fume on mechanical behavior of concrete // ACI Materials Journal. – 1989. – № 11-12.
3. Баженов Ю.М. Технология бетонов: учебник для ВУЗов / Ю.М.Баженов – М.: АСВ, 2002 – 500 с.
4. Баженов Ю.М. Проектирование предприятий по производству строительных материалов и изделий / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин, Н.В. Трескова. – М.: Издательство АСВ, 2005. – 472 с.
5. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Эффективное применение ультрадисперсных отходов ферросплавного производства // Бетон и железобетон. – 1989. – № 8.
6. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
7. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Румына Г.В. Производство бетонов и конструкций на основе шлако-щелочных вяжущих. – Киев.: Будивельник, 1988. – 144с.
8. Каприелов С.С, Шейнфельд А.В., Газизулин В.М., Воронов Ю.И. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоотчистки печей // Сталь. – 1992. – №5.
9. Кривицкий М.Я., Левин Н.И., Макарычев В.В. Ячеистые бетоны (технология, свойства и конструкции). – М.: Стройиздат, 1972. – 136с.
10. Лотов В.А., Митина Н.А. Формирование оптимальной пористой структуры газобетона неавтоклавного твердения. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – Вып. 3.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» подготавливается к печати Сибирским государственным индустриальным университетом совместно с отделением металлургии горно-металлургической секции РАЕН.

В сборник могут быть представлены работы по направлениям:

- металлургия черных и цветных металлов и сплавов;
- порошковая металлургия, композиционные материалы и покрытия;
- физика металлов и металловедение;
- экономика, управление и экология на предприятиях;
- проблемы высшего образования;
- отклики, рецензии и биографии.

Рукописи статей, оформленные в соответствии с нижеизложенными требованиями, направляются в Сибирский государственный индустриальный университет.

К рукописи прилагаются:

- разрешение ректора или проректора вуза на опубликование результатов работ;
- рекомендация соответствующей кафедры высшего учебного заведения или научного семинара академических институтов или отраслевых НИИ;
- рецензия, подготовленная специалистом, имеющим ученую степень, заверенная по месту работы рецензента,
- акт экспертизы, подтверждающей возможность опубликования работы в открытой печати;
- сведения об авторах (Ф.И.О. полностью, уч. степень, звание, вуз, служебный и домашний адрес, телефон).

Рукописи направляются в редакцию в одном экземпляре. Текст рукописи должен быть отпечатан на одной стороне стандартного листа белой бумаги формата А4 с полями 25 мм с каждой стороны. Объем статьи (включая аннотацию, иллюстрации, таблицы, библиографический список) не должен превышать 6-8 страниц машинописного текста, напечатанного через 1,5 интервала, размер шрифта 14 пт. Последнюю страницу рекомендуется занимать полностью.

Текст аннотации на русском и английском языке объемом порядка 1/4 страницы печатается через 1 интервал и помещается после заглавия статьи. Текст аннотации должен содержать только краткое описание публикуемого материала.

Иллюстрации представляются в одном экземпляре; они должны быть выполнены тушью на белой бумаге или кальке и скомпонованы на одном или двух стандартных листах формата А4 (с полным их заполнением). Размер иллюстрации (иллюстраций) вместе с наименованием, поясняющей надписью и номером не должен превышать 250×170 мм. Страницы, занятые иллюстрациями, включают в общую нумерацию страниц.

Цифровой материал оформляется в виде таблиц, имеющих заголовок и размещаемых в тексте по мере упоминания. Не рекомендуется делить головки таблиц по диагонали и включать графу «№ п/п».

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-84: а) для книг – фамилии и инициалы авторов, полное название книги, номер тома, место издания, издательство и год издания, общее количество страниц; б) для журнальных статей – фамилии и инициалы авторов, название статьи, полное название журнала, год издания, номер тома, номер выпуска, страницы, занятые статьей; в) для статей из сборника – фамилии и инициалы авторов, название статьи, название сборника, место издания, издательство, год издания, номер или выпуск, страницы, занятые статьей.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Иностранные фамилии и термины следует давать в тексте в русской транскрипция, библиографическом списке фамилии авторов, название книг и журналов приводят в оригинальной транскрипции.

В начале статьи указывается индекс УДК (ББК). Название организации приводится полностью и размещается после фамилии авторов. Первая страница рукописи подписывается внизу всеми авторами статьи. Число авторов не должно превышать пяти; количество публикаций одного автора – не более двух в одном выпуске.

Для создания современного облика настоящего сборника, улучшения качества печати предусмотрен компьютерный набор. Поэтому, наряду с вышеуказанными документами и отпечатанными на бумаге статьями, в адрес редколлегии необходимо выслать дискету с текстом статьи, включая таблицы и подрисуночные подписи. Набор текстового файла осуществляется в редакторе *Microsoft Word for Windows (ver. 6.0, 7.0. 97, 2000)*. Графические объекты представляются в файлах (любого графического формата). При отсутствии такой возможности высылаются рисунки, выполненные тушью на бумаге, фотографии – в оригинале.

Сборник научных трудов реферируется в РЖ «Металлургия», зарегистрирован в Международном центре «Международной стандартной нумерации сериальных изданий (International standard serial numbering – ISSN)», ему присвоен ISSN 2073–2848. Дополнительная информация о сборнике научных трудов представлена на сайте СибГИУ **http://www.sibsiu.ru** в разделе «Научные издания».

Срок представления материалов для следующего выпуска «Вестника горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» – до **20 мая 2018** г. Статьи направлять главному редактору по адресу: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», 654007, г. Новокузнецк, Кемеровской обл., ул. Кирова, 42.

Вестник горно-металлургической секции РАЕН.
Отделение металлургии

Сборник научных трудов

Компьютерный набор Темлянцева Е.Н.

Подписано в печать 25.12.2017 г.

Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 13,2 Уч.-изд.л. 14,1 Тираж 300 экз. Заказ № 753

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Издательский центр СибГИУ