

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія
Кафедра Металургії



Збірник наукових праць
магістрантів
кафедри Металургії

Випуск 14

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія
Кафедра Металургії

**Збірник наукових праць
магістрантів
кафедри Металургії**

Випуск 14

Запоріжжя
ЗДІА
2018

УДК 669.1
3 415

Відповідальний редактор:
Ю. Ф. Терновий, д.т.н., професор

Технічні редактори:
О. С. Воденнікова, к.т.н., доцент
В. О. Панова, асистент

Рекомендовано до друку:
рішенням Вченої Ради металургійного факультету Запорізької державної
інженерної академії (протокол № 5 від 14.12.2018 р.).

3 415 **Збірник** наукових праць магістрантів кафедри металургії. Випуск 14 / Запоріз. держ.
інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2018. - 162 с.

У Збірнику наведено праці магістрантів кафедри металургії, що були апробовані на ХХІІІ науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА. Металургія як основа сучасної промисловості. Том І (23-26 жовтня 2018 р., м. Запоріжжя).

В ньому розглядаються питання підготовки сировини, теоретичні та практичні аспекти виробництва чавуну, виплавки та обробки чорних металів та сплавів, переробки рудної і вторинної сировини легких та рідкісних кольорових металів.

Збірник розрахований на фахівців теорії та практики металургійних процесів, а також на аспірантів і студентів кафедри металургії.

ЗМІСТ

Хмара Р.Ю., Мосейко Ю.В. Дослідження розм'якливості агломерату та окатишів в умовах доменної плавки.....	5
Грибоводов С.С., Воденнікова Ок.С., Воденнікова Л.В. Ефективність сучасних технологій позадоменної десульфурзації чавуну	10
Курило Н.В., Трошин П.В., Башлій С.В. Сучасні підходи до десульфурзації сталі при конвертерному виробництві.....	16
Гармаш А.В., Харченко О.В. Технологія доведення сталі із застосуванням інтегрованої системи контролю сталеплавильного виробництва ПК “Майстер”.....	23
Терещенко Д.С., Харченко О.В. Дослідження кінетики видалення кисню під час розкислення – легування сталі.....	28
Пархоменко С.В., Воденнікова Ок.С., Воденнікова Ол.С., Панова В.О. Особливості виплавки феросилікомарганцю з використанням марганецьвмісного відвального шлаку.....	32
Шварцер Д.А., Воденнікова Ок.С., Воденнікова Л.В. Дослідження показників міцності марганецьвмісних брикетів.....	40
Бабич В.Г., Скачков В.О. Дослідження неметалевих включень у сталях після рафінуючих переплавів.....	48
Сидоренко О.О., Мосейко Ю.В. Дослідження переплаву металургійних відходів методом ЕШП.....	54
Щербина Р.Г., Воденнікова Ок.С., Воденнікова Ол.С. Дослідження особливостей виплавки та рафінування марганцевих сплавів.....	61
Іванов О.Б., Воляр Р.М. Вплив попереднього знекремлювання алюмінатних розчинів на показники витягання глинозему з бокситів залежно від їхнього хімічного та мінералогічного складу.....	67
Панфірова В. В., Кравчук В.О., Воляр Р. М. Аналіз впливу основних факторів на розкладання алюмінатних розчинів.....	75
Якименко А.М., Завадський О.В., Башлій С.В. Дослідження та розробка технології одержання переробного силікомарганцю з використанням у шихті стабілізованого відвального шлаку металевого марганцю.....	82
Шаповал О.О., Кириченко О.Г. Дослідження впливу вуглецевих волокон на властивості магnezіальних периклазовуглецевих вогнетривів.....	90
Гречин В.Г., Кириченко О.Г., Воденніков С.А. Топографування поверхні футеровки конвертера з метою підвищення ефективності використання периклазових вогнетривів.....	96
Подгатець Д.М., Кириченко О.Г. Дослідження механізму руху частинки порошку в металі при продувці.....	105
Лобіков Д.В., Нестеренко Т.М. Дослідження рафінування технічного силіцію газовими сумішами та флюсом.....	114
Кисельов В.Є., Нестеренко Т.М. Дослідження гідрометалургійної переробки алюмінієвих шлаків.....	120

Азаев Р.А, Шаповал К.Г., Воляр Р.М. Дослідження розподілу домішки кисню у монокристалах кремнію, вирощених за методом Чохральського.	126
Лобань С.І., Скачков В.О., Бережна О.Р., Морозов А.А. Особливості позапічної обробки сталі.....	132
Гнатишак Р.В., Бережна О.Р. Вплив технологічних параметрів на властивості графітованих електродів.....	136
Трифонов В.А., Бережна О.Р., Скачков В.О., Морозов А.А. Розробка структури та дослідження властивостей вуглець-фторопластових композиційних матеріалів.....	144
Юхименко О.А., Бережна О.Р., Скачков В.О. Розробка технології отримання антифрикційних композиційних матеріалів.....	149
Пригода О.М., Бережна О.Р. Вплив конструктивно-технологічних параметрів на якість губчастого титану	155
Юрченко Д.О. Дослідження процесів розливки тонкого листа на машині безперервної розливки.....	159

Хмара Р.Ю., ст. гр. МЕТ-17-1мз, Мосейко Ю.В., к.п.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗМ'ЯКЛИВОСТІ АГЛОМЕРАТУ ТА ОКАТИШІВ В
УМОВАХ ДОМЕННОЇ ПЛАВКИ**

Запорізька державна академія, кафедра металургії

Проаналізовано вплив різних факторів на розм'якливість агломерату і окатишів в доменній печі.

Проанализировано влияние разных факторов на размягчаемость агломерата и окатышей в доменной печи.

Вступ. Відповідно до сучасних уявлень про ведення доменного процесу високі техніко-економічні показники плавки можуть бути забезпечені тільки за умов високої якості шихтових матеріалів. При цьому дуже важливими є високотемпературні властивості залізорудної сировини.

Відомо, що із зменшенням протяжності зони розм'якшених залізорудних мас, а також із збільшенням швидкості процесу їхнього плавлення покращуються газодинамічні умови доменної печі, економічність її роботи [1]. Отже дослідження і прогнозування поведінки залізорудних матеріалів під час нагріву їх у відновному середовищі є актуальним завданням.

Постановка завдання. Для забезпечення оптимальних умов плавки потрібні агломерат і окатки, які мають достатньо високу температуру початку розм'якшення і при цьому плавляться в вузькому температурному інтервалі. Це досягається оптимізацією їхнього мінералогічного складу. Тому давдання роботи – дослідити вплив різних факторів на розм'якшення залізорудних матеріалів доменної плавки.

Матеріал і методика дослідження. В роботі зроблено літературний огляд сучасних уявлень про вплив різних факторів на розм'якшення залізорудних матеріалів в умовах доменної плавки.

Результати дослідження. Безпосереднє вивчення процесів розм'якшення і плавлення в доменній печі зв'язане з відомими труднощами. Тому, в основному, ці процеси досліджують в лабораторних умовах, вважаючи, що протікання їх ідентично у будь-яких об'ємах.

Для оцінювання розм'якшення залізорудних матеріалів використовують такі величини, як температура початку розм'якшення $T_{\text{нр}}$, температура кінця розм'якшення $T_{\text{кр}}$ і інтервал розм'якшення $\Delta T_{\text{р}}$.

Головними показниками залізорудних матеріалів для доменного процесу є вміст заліза, основність, тип і кількість пустої породи, які суттєво впливають на їхні металургійні властивості. При цьому незмінною залишається вимога до збереження ними в печі якомога найдовше високої механічної міцності.

Найбільші температури початку розм'якшення мають багаті руди. Так у руди з вмістом заліза вище 63 % $T_{\text{нр}}$ становить 1080-1130 °С, проте у бурого залізняка вона лише 700-895 °С. Низьку температуру початку розм'якшення

пояснюють наявністю силікатної порожньої породи. Спільна присутність кремнезему і закису заліза веде до утворення фаяліту ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), що знижує температуру розм'якшення залізної руди. Руда з магнезійно-глиноземистою породою мала температуру початку розм'якшення на $80\text{-}100^\circ\text{C}$ вище, ніж руда з кремнеземною породою [2].

Вплив основності на якість залізорудних матеріалів не є однозначним. Так, технологія доменної плавки передбачає використання агломерату з основністю від 1,2 до 1,5, але структура, що утворюється при цьому, має низькі показники як з холодної міцності, так і з міцності після відновлення. Велика кількість досліджень підтверджує, що головною причиною цьому є поліморфне перетворення сполучення двокальцієвого силікату $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, яке супроводжується збільшенням об'єму, а отже розвитком внутрішніх напруг в структурі агломерату при його охолодженні під час його виробництва [3].

З іншого боку, із збільшенням основності зростає відновлюваність агломерату за рахунок утворення замість важко відновлюваного фаяліту більш легко відновлюваних залізокальцієвих олівінів і феритів [4]. Крім того, агломерат із збільшеною основністю має більшу пористість.

Дослідження агломератів основністю від 0,3 до 2,0 показали, що залежність температури початку розм'якшення від основності носить екстремальний характер. Найбільшу температуру початку розм'якшення і найменший інтервал мали агломерати основністю 1,3-1,5. Зниження або підвищення основності від цих значень призводило до зниження температури початку розм'якшення агломератів [4].

Одним з шляхів усунення протилежного впливу факторів є виготовлення і використання в печі одночасно двох типів агломерату – високоосновного і низькоосновного, які не попадають в інтервал мінімальної міцності. У агломератів основністю більше 2-2,5 зв'язка складається з міцних феритів кальцію. Є пропозиції про підвищення міцності агломерату при його виробництві додаванням домішок глинозему, наприклад з червоним шламом (кристалохімічна стабілізація структури двокальцієвого силікату) [5].

Аналіз літературних даних показує, що регулювання основності не є достатнім для прогнозування поведінки залізорудних матеріалів в доменному процесі. Як відомо, агломерат і окатиші поступають в нижню зону шахти і розпар доменної печі значною мірою відновленими. Вивчення заздалегідь відновлених агломератів [6] дозволило встановити, що вони розм'якшувалися при нижчій температурі, ніж невідновлені.

Під час відновлення агломерату, окатишів або руди спостерігається досить різке зменшення кількості в них тугоплавкого гематиту (Fe_2O_3) і зростання вмісту легкоплавкого вюститу (FeO). Подальше відновлення призводить до зникнення Fe_2O_3 , скорочення FeO і зростанню частки металевого заліза $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Всі ці перетворення впливають на процес розм'якшення шихти (табл. 1).

Результати досліджень температур розм'якшення агломератів і окатишів різного хімічного та мінералогічного складу залежно від ступеню відновлення свідчать, що характер зміни температур початку і закінчення розм'якшення по

ходу відновлення однаковий як для агломерату, так і для окатишів (рис.1) [8].

Таблиця 1 – Залежність температур початку і кінця розм'якшення агломерату ПАТ “Запоріжсталь” ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,23$) від ступеню відновлення [7].

Ступінь відновлення, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	1115	1090	1075	1055	1040	1040	1035	1040	1050	1075
$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	1230	1185	1170	1160	1165	1170	1180	1210	1240	1300
$\Delta T_{\text{р}}, ^\circ\text{C}$	115	95	95	105	125	130	145	170	190	225

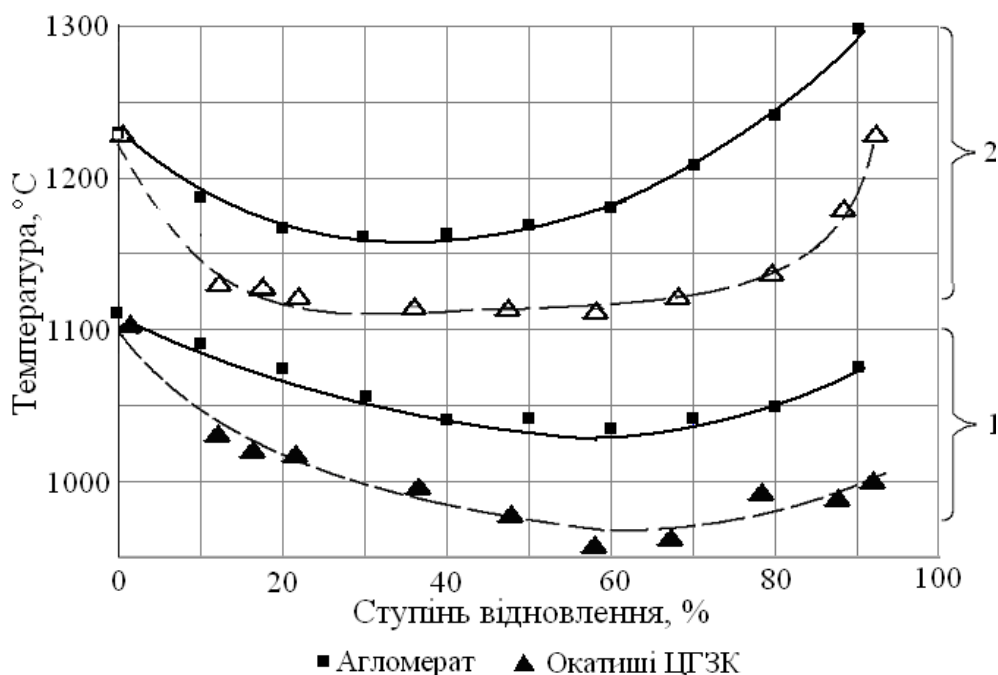


Рисунок 1 – Вплив відновлення залізрудних матеріалів на температуру початку (1) і кінця (2) розм'якшення

З рисунка 1 видно, що температура початку розм'якшення окатишів ЦГЗК (основністю 0,78) при відновленні до приблизно 55-65 % знижується з 1100°C для невідновлених окатишів до приблизно $955-960^\circ\text{C}$. Подальше відновлення до 92 % підвищує температуру початку розм'якшення окатишів до 1000°C .

Температура кінця розм'якшення змінюється по мірі відновлення практично так же, як і температура початку розм'якшення. У окатишів ЦГЗК відновлення на 10-20 % сприяє зниженню температури кінця розм'якшення з 1225°C для невідновлених окатишів до $1115-1120^\circ\text{C}$, і її величина не змінюється до ступеню відновлення близько 70 %. Відновлення до 92 % призводить до зростання температури до 1225°C .

Тобто, по мірі відновлення агломерат має більші ніж у окатишів температури початку і кінця розм'якшення. Більш низькі температури початку розм'якшення відносяться до недоліків використання окатишів в шихті доменних печей, бо це сприяє більш ранньому початку первісного

шлакоутворення і розтягненню по висоті печі зони розм'якшених мас, що погіршує газодинаміку печі в цілому.

Максимальне наближення властивостей окатишів до властивостей агломерату досягається організацією їхнього відновлення у зонах високих температур шляхом зниження вмісту в них пустої породи, забезпеченням основності на рівні 1,2-1,3 та підвищенням вмісту MgO до рівня близько 1,3 %.

Вплив оксиду магнію на властивості як агломерату, так і окатишів за даними багатьох досліджень є позитивним. Так, згідно [9], при вмісті MgO в межах 1-2% зростає механічна міцність агломерату через утворення композиту у вигляді дендритів воластониту в склі. Крім того, додавання MgO зміщує інтервал розм'якшення в бік високих температур.

Верхня межа вмісту MgO близько 2 % визначається співвідношенням MgO/SiO_2 і обмежується технологічними вимогами до шлаків, що утворюються під час розплавлення агломерату.

Управління металургійними властивостями агломерату та окатишів за рахунок оптимізації вмісту MgO є досить перспективним. Так, ведуться дослідження можливості досягнення вмісту MgO на рівні 2 % шляхом додавання в шихту під час виробництва агломерату суміші вапняка з доломітом, доломітизованого вапняку або інших джерел MgO [9].

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Для повнішого використання відновної енергії газу і збільшення газопроникності стовпу шихтових матеріалів в нижній зоні печі залізородні матеріали повинні мати високу температуру початку розм'якшення і короткий інтервал розм'якшення.

2. Відновлення окатишів і агломерату супроводжується зниженням температури початку і кінця розм'якшення через зростання вмісту легкоплавкого вюститу. Окатиші мають нижчу температуру розм'якшення ніж агломерат. Відновлення понад 80 % призводить до зростання температури початку розм'якшення через утворення металевого каркаса з губчастого заліза.

3. Можливість збільшення температур розм'якшення агломерату та окатишів в умовах доменної плавки може бути реалізована регулюванням основності, а також стабілізацією легкоплавкої зв'язки домішками магnezії та глинозему на стадії виготовлення матеріалів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Вегман, Е.Ф.** Металлургия чугуна [Текст] / Е.Ф. Вегман. – М.: Академкнига, 2004. – 774 с.
2. **Козлов, И.З.** Влияние химического состава и физического состояния руд на температуру их размягчения [Текст] / И.З. Козлов, А.С. Аюков. // Труды ЛПИ. – 1959. – №179. – С. 65-70.
3. **Утков, В.А.** Моделирование зависимости прочности агломератов от их основности [Текст] / В.А.Утков, О.В.Зырянова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С.336-339.
4. **Кривенко, С.В.** Структура агломератов различной основности [Текст] / Кривенко С.В., Божков Г.Г. // Вісник Приазовського державного технічного

університету. Серія: Технічні науки. – 2014. – Вып.28. – С.31-37.

5. **Трушко, В.Л.** Разработка импортозамещающих технологий производительности агломерационных машин и прочности агломератов [Текст] / В.Л. Трушко, В.А. Утков // Записки Горного института. – 2016. – Т.221. – С.675-680.

6. **Потебня, Ю.М.** Влияние степени восстановления агломерата на его температуры размягчения [Текст] / Ю.М. Потебня, С.А. Гаврилко / Metallurgy and coke chemistry. – K.: Tekhnika, 1972. – Вып. 29. - С.14-20.

7. **Бабошин, В.М.** Теплофизические свойства топлив и шихтовых материалов черной металлургии [Текст] / В.М. Бабошин, Е.А. Кричевцов, В.М. Абзалов и др. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.

8. **Тогобицкая, Д.Н.** Разработка моделей для прогнозирования агрегатных превращений железорудных материалов в доменной печи [Текст] / Д.Н. Тогобицкая, А.Ф. Хамхотко, Н.А. Гладков, Н.Е. Ходотова [Текст] // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2009. – Вип. 19. – С. 49-66.

9. **Нестеров, А.С.** Влияние различных носителей магнезии на производство офлюсованного железорудного агломерата // А.С. Нестеров, А.В.Пивненко, В.С.Якушев и др. / Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2012. – Вип. 26. – С. 100-107.

УДК 669.74

Грибоводов С.С.¹, ст. гр. МЕТ-17-1мз, Воденнікова Ок.С.¹, к.т.н., доц.,

Воденнікова Л.В.², ст. викладач

ЕФЕКТИВНІСТЬ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПОЗАДОМЕННОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ

Запорізька державна інженерна академія,

*¹кафедра металургії, ²міжфакультетська кафедра загальноосвітніх
дисциплін*

Приведено порівняння сучасних методів десульфурзації чавуну та визначено найбільш ефективні реагент-десульфуратори. Розглянуто найбільш перспективні технології позадоменної десульфурзації чавуну, що використовуються на вітчизняних та закордонних металургійних підприємствах.

Приведено сравнение современных методов десульфурации чугуна и определены наиболее эффективные реагент-десульфураторы. Рассмотрены наиболее перспективные технологии внедоменной десульфурации чугуна, используемые на отечественных и зарубежных металлургических предприятиях.

Вступ. Переважаючий у сталеплавильному виробництві киснево-конверторний процес розвивається в напрямленні матеріально-та ресурсозбереження, використовуючи сучасні технології позаагрегатної обробки чавуну та сталі. Одним з варіантів зниження енергоємності передільного чавуну є технологія виплавки його з нерегламентованим вмістом сірки [1], [2].

Отримання чавуну з низьким вмістом сірки у кисневому конвертері дозволить здійснити малошлакову технологію, тобто роботу на шлаках з більш низькою основністю, це дозволить скоротити витрату шлакоутворюючих, дещо збільшити кількість переробляється брухту, знизити знос футеровки і підвищити продуктивність конвертера.

Тому на сьогоднішній день питання десульфурзації чавуну залишається досить актуальним питанням у зв'язку з напрямками удосконалення ступеня десульфурзації, скорочення часу та вартості обробки.

Постановка завдання. Завдання роботи – проаналізувати ефективність сучасних технологій позадоменної десульфурзації чавуну.

Матеріал і методика дослідження. Робота базується на аналізі напрацювань вітчизняних та зарубіжних вчених за останні 10-15 років в напрямі удосконалення технології позадоменної десульфурзації чавуну, представлених в наукових статтях та тезах доповіді на міжнародних науково-практичних конференціях.

Ефективність результатів позадоменного видалення сірки з розплаву визначається показниками максимального ступеня десульфурзації розплаву,

який може бути досягнутий за використання певного реагенту-десульфуратора у визначеній кількості.

Результати досліджень. Найбільш популярними у всьому світі методами десульфурзації чавуну є процес Kanbara Reactor (у якості реагенту використовується тільки вапно), процес Ukraina Desmag (моновприск магнію) та процес спільної інжекції магнію та вапна або карбиду кальцію (табл. 1).

Таблиця 1 – Порівняння технологічних показників різних методів десульфурзації

Параметр	Процес Kanbara Reactor	Процес Ukraina Desmag	Co-injection
Час процесу	*	++	+
Втрати заліза	**	++	++
Зношування обладнання	**	*	+
Втрати температури	*	++	+
З низьким вмістом сірки	++	**	+
Гнучкість	*	*	++
Безпечність	++	**	+

З огляду на продуктивність і експлуатаційні витрати процес Kanbara Reactor є найкращим варіантом для десульфурзації чавуну, якщо основною метою є отримання низької концентрації сірки, незважаючи на втрати температури і заліза.

Процес моноприску магнію дуже швидкий через використання реактивного магнію у якості реагенту, але не дає змогу досягти вмісту сірки менше 0,005% та є шкідливим й високо небезпечним.

Процес спільної ін'єкції з використання магнію та вапна є гнучким та рентабельним на ринку, тому розглядаються як стандартна практика у світі киснево-конверторного виробництва сталі [3].

Аналіз існуючих технологій позапічної десульфурзації різними видами реагент-десульфураторів (табл. 2), представлений у роботі [4] показав, що найбільш ефективними є технології ін'єкції сумішей на основі одного магнію або з вапном, технологія дугового глибинного відновлення, а також обробка екзотермічними брикетами, це викликано використанням для рафінування металевих магнію та можливістю його подачі безпосередньо в глибину рідкого металевих розплаву.

Результати десульфурзації чавуну з використанням магнієвого порошкового дроту, представлені в роботах [5,6], не дозволяють рекомендувати цю технологію до широкого використання для обробки великих мас металу.

Так результати десульфурзації чавуну порошковим дротом на 300-350 тонних заливальних ковшах киснево-конверторних цехів [7,8] показують в 1,5 разів менші показники ступеня десульфурзації (табл. 2) в порівнянні з іншими методами.

Таблиця 2 – Порівняльний аналіз технологій позапічної десульфурзації чавуну

№ п/п	Технологія	Особливості видалення	Склад реагенту, %	Витрата реагенту, кг/т розплаву	Ступінь десульфурзації, %
1	Обробка твердими шлаковими сумішами	Вводять на поверхню розплаву при наповненні залитного ковша	CaO = 65-85; CaF ₂ = 10-25; Al = 5-10	15-20	30-75
2	Обробка рідкими синтетичними шлаками	Вводять в рідкому стані в ківш перед його наповненням	CaO = 50-65; SiO ₂ < 3; Al ₂ O ₃ = 30-45; MgO = 3-5; FeO < 1; CaF ₂ < 10	10-50	60-80
3	Обробка Na ₂ CO ₃	Порошок Na ₂ CO ₃ вдувають в об'єм рідкого розплаву через фурму в потоці газу-носія	Na ₂ CO ₃ = 100	5-10	80-90
4	Обробка порошкоподібною сумішшю, що містить вапно	Суміш подають на поверхню розплаву, який переміщується роторною мішалкою та інертним газом	CaO = 90; CaF ₂ = 5; кокс = 5	5-10	60-80
5	Інжекція сумішей на основі вапна та магнію	Реагент інjektують в об'єм рідкого розплаву через фурму в потоці інертного газу-носія	Mg = 30; CaO = 70	5-8	95-98
6	Інжекція сумішей на основі магнію	Гранульований магній, покритий солями натрію, інjektують в об'єм рідкого розплаву через фурму в потоці природного газу	Металевий магній = 100	0,3-0,5	95-99
7	Введення магнію в кусках	Куски магнію вводять у випарниках дзвоноподібної форми в об'єм рідкого розплаву	Металевий магній = 100	1,0-8,0	50-60
8	Обробка за технологією дугового глибинного відновлення	Активний реагент вводять у формі оксиду, який відновлюється безпосередньо в об'ємі розплаву за рахунок теплоти електричної дуги	Al = 15-25; MgO = 25-65; CaO = 25-50	1,5-3,0	90-98
9	Обробка магнієм, що відновлений за рахунок тепла суміжних хімічних реакцій у об'єм рідкого металевого розплаву	Із суміші, що мають оксиди магнію, кальцію, заліза та металевий алюміній, формують брикети, які вводять у ківш при наповненні.	MgO = 10-20; CaO = 5-10; Al = 20-30; FeO = 40-65	1,5-2,0	65-85
10	Обробка порошковим дротом	Порошковий дріт, що містить активний реагент, вводять безпосередньо в об'єм розплаву за допомогою трайбапарату.	Mg = 78; CaC ₂ = 22	0,3-0,6	50-60

Таблиця 2 – Результати десульфурзації чавуну порошковим дротом на 300-350 тоннних заливальних ковшах киснево-конверторних цехів

Підприємство	Витрата магнію, кг/т	Вміст сірки, %		Ступінь десуль- фурації, %
		початковий	кінцевий	
ВАТ “Магнітогорський металургійний комбінат”	$\frac{0,58 - 0,64}{0,61}$ * **	$\frac{0,022 - 0,032}{0,038}$	$\frac{0,007 - 0,018}{0,012}$	$\frac{40 - 68}{57}$
ВАТ “Северсталь”	$\frac{0,67 - 1,03}{0,86}$	$\frac{0,016 - 0,027}{0,021}$	$\frac{0,005 - 0,017}{0,009}$	$\frac{40 - 71}{60}$
ВАТ “Азовсталь”	$\frac{0,1 - 0,46}{0,34}$	$\frac{0,009 - 0,021}{0,014}$	$\frac{0,006 - 0,018}{0,009}$	$\frac{33 - 71}{36}$

Примітка: * - у чисельнику приведені граничні значення;

** - у знаменнику приведені середні значення величин.

У роботі [9] в умовах ПрАТ “Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча” розглядається процес десульфурзації чавуну з використання гранульованого магнію, що вдувається через фурму з випарної камерою, введення порошкового дроту з наповнювачем з гранульованого магнію з різними пасивуючими добавками ставролітового концентрату, порошкового феромарганцю, шлакоутворюючої суміші ІРС-2. Найбільш високі значення ступеня використання магнію для десульфурзації чавуну отримані при використанні у якості наповнювача порошкового дроту залізо-кремній-магнієвої лігатури. При обробці чавуну, що вміщує сірки в межах від 0,025% до 0,001%, ступінь використання магнію для десульфурзації змінювалася від 35,8% до 53,4%, що більше ніж в два рази у випадку використання порошкового дроту з металевим магнієм.

Альтернативним методом десульфурзації чавуну також є технологія, що ґрунтується на обробці рідкого чавуну магнієм, відновленого з оксидів (використовуються недорогі магнезит, доломіт, феросиліцій та алюміній) [10].

Значний інтерес представляють і дослідження використання екзотермічних магнієвмісних брикетів [11] з сумішей оксиду магнію з алюмінієм і оксиду заліза з алюмінієм, а також застосування в складі брикету до 10% інертного наповнювача (металевої стружки).

У роботі [12] приведені дослідження впливу на ефективність десульфурзації металу змінення розчинності магнію в чавуні. При інжектуванні гранульованого магнію в чавун з використанням у якості газа-носія аргону або азоту підвищення ефективності десульфуратора може бути досягнуто в результаті зниження концентрації магнію в транспортованому газі.

Одним з шляхів підвищення ефективності використання магнію для позадоменної десульфурзації чавуну є використання вторинних магнієвих сплавів. При заміні чистого магнію вторинним сплавом, що містить 12,2% алюмінію, ступінь використання магнію на десульфурацию чавуну збільшується з 38,5% до 46,6% [13].

Результати промислових досліджень в умовах киснево-конвертерного цеху ВАТ “Алчевський металургійний комбінат” ефективності використання магнію для десульфурзації чавуну при продуванні його у 300-тонних заливальних ковшах сумішшю гранульованого магнію та порошкоподібного флюїдизованого вапна показали на можливість збільшення ступеня використання магнію на десульфурацию чавуну від 1,3 разів до 1,4 разів [14].

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Аналіз особливостей позадоменної десульфурзації чавуну показав на широке використання в промислових масштабах порошкоподібного вапна, кальцинованої соди, порошкоподібного карбїду кальцію та магнієвих реагентів (магнію, вторинних магнієвих сплавів, магнієвмісних брикетів та інших).

2. Визначено, що для досягнення вмісту сірки в чавуні в межах 0,001% використання у якості реагенту тільки магнію не буде достатньо, тому доцільно удосконалювати існуючі та шукати альтернативні методи десульфурзації чавуну.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Чумаков, С. Н.** Технологические аспекты производства чистых сталей листового сортамента из маломарганцовистого чугуна [Текст] / С. Н. Чумаков, П. И. Югов // Сталь.- 1999.-№10.- С.18-22.

2. **Корунов, И. Ф.** Исследование эффективности десиликонизации чугуна при вдувании железорудных материалов в доменную печь [Текст] / И. Ф. клрунов // Metallurg.- 2003.-№16.- С.40-44.

3. **Франк Шрама.** Сравнение ведущих методов десульфурации чугуна [Текст]/ Франк Шрама, Барт Ван Дер Берг, Гвидо Ван Хаттум // Теория и технология металлургического производства.- Магнитогорск: ФГБОУ ВО “Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова”, 2015.-№ 1(16).-С.38-43.

4. **Молчанов, Л. С.** Позапічна десульфурация рідкого чавуну в контексті завдань вітчизняної металургії [Текст]/ Л.С. Молчанов, К.Г. Нізяєв, Б.М. Бойченко, О.М. Стоянов, Є.В. Синегін // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.-Запоріжжя: ЗНТУ, 2013.-№ 2.-С.38-41.

5. **Сопоставление способов** десульфурации чугуна [Текст] / А.Ф. Шевченко, Б.В. Двоскин, А.С. Вергун [и др.] // Сталь.- 2000.-№8.-С.14-17.

6. **Дюдкин, Д.А.** К вопросу рациональной технологии внепечной десульфурации чугуна [Текст] /Д.А. Дюдкин, С.Е. Гринберг, С.Н. Маринцев // Металлургическая и горнорудная промышленность.- 2000.-№3.-С.9-11.

7. **Опыт** обработки металлургических расплавов порошковыми проволоками на металлургических предприятиях СНГ [Текст] / И.Ю. Бать, Д.А. Дюдкин, В.Е. Титиевский [и др.] // Труды четвертого конгресса сталеплавильщиков, Москва 7-10 октября 1996.- М.: ОАО “Черметинформация”, 1997.- С.281-284.

8. **Порошковая проволока** для внепечной обработки стали и чугуна [Текст] / А.И. Каблуковский, С.И. Ябуров, А.Н. Никулин [и др.] // Труды пятого конгресса сталеплавильщиков, Рыбница 14-17 октября 1998.- М.:

ОАО “Черметинформация”, 1999.- С.350-353.

9. **Климанчук, В.В.** Развитие внедоменной десульфурации чугуна в ОАО “ММК им. Ильича” [Текст] / В.В. Климанчук// Вісник Приазовського державного технічного університету: зб. наук. праць / ПДТУ. – Маріуполь: ПДТУ, 2010.- Вип.17.- С.26-34.

10. **Низяев, К.Г.** Термодинамический анализ алюмотермического восстановления оксидов магния и кальция в условиях повышенного давления [Текст]// Metallургическая и горнорудная промышленность.- 2002.- №7.- С.149-153.

11. **Бойченко, Б. М.** Технология обработки чугуна магниесодержащими брикетами/ Б.М. Бойченко, К.Г. Низяев, А.Н. Стоянов, Л.С. Молчанов, Н.В. Раевская // Научно-практическая конференция “Инновационные технологии внепечной обработки чугуна и стали”.- Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011.

12. **Зборщик, А. М.** Пути повышения эффективности использования магния для внедоменной десульфурации чугуна [Текст] / А.М. Зборщик, П.С. Харлашин, Н.В. Косолап // Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки.-Маріуполь: ДВНЗ “Приазовський державний технічний університет”, 2014.-Вип.8- С.7-17.

13. **Дворянинов, В.А.** Внедоменная десульфурация чугуна вторичным магниевым сплавом [Текст] / В.А. Дворянинов [и др.] //Металлург.- 1979.-№9.- С.14-17.

14. **Зборщик, А. М.** Десульфурация чугуна в кислородно-конверторном цехе ОАО “Алчевский металлургический комбинат ” [Текст] / А.М. Зборщик, С.В. Куберский, Г. Я. Довгалюк, В. В. Акулов, К. В. Винник // Металл и литьє України.- 2010.-№7.- С.9-12.

УДК 669.184

Курило Н.В., ст. гр. МЕТ-17-1мд, Трошин П.В., ст. гр. МЕТ-17-1мз,
Башлій С.В., к.т.н., доц.

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ ПРИ КОНВЕРТЕРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Описано сучасні підходи до підвищення якості сталі за допомогою введення установки десульфурації чавуну, яка призначена для десульфурації рідкого чавуну за допомогою дозованого введення вапна і магнію в розплав.

Описано усовершенствование технологии повышения качества стали с помощью введения установки десульфурации чугуна, которая предназначена для десульфурации жидкого чугуна с помощью дозированного введения извести и магния в расплав.

Вступ. Однією з проблем, пов'язаних з підвищенням вимог до якості ряду широко застосовуваних марок сталей, є створення ефективної і економічної технології десульфурації чавуну, який в подальшому використовується в якості шихти в сталеплавильному процесі. Як відомо, отримання в доменній печі чистих по сірці чавунів важке і вимагає значних витрат, що пов'язано з необхідністю мати доменні шлаки підвищеної основності і більшої маси і більш високої витрати чистого по сірці коксу. Це пояснює появу численних робіт, пов'язаних з розробкою методів позадоменної десульфурації чавуну. На даний час можливості, що досягаються при організації позадоменної десульфурації чавуну, розглядаються не тільки з урахуванням зниження витрат безпосередньо в доменному цеху (тобто при отриманні чавуну), але й з урахуванням зниження витрат в сталеплавильному цеху (в результаті змін технології організації позапічної обробки сталі).

Сірка – неминучий компонент продуктів чорної металургії, але підвищення її змісту в металі понад певних меж вкрай небажано [1]. Сірка належить до елементів, що мають практично необмежену розчинність в рідкому залізі і дуже малу розчинність в твердому залізі навіть поблизу температури його плавлення. У чавуні може розчинятися до 0,9% S, тоді як в сталі її не повинно бути більше сотих часток відсотка.

Постановка завдання. Завдання роботи – вдосконалити технологію десульфурації сталі при конвертерному виробництві застосуванням установки десульфурації рідкого чавуну за допомогою дозованого введення вапна і магнію в розплав; оцінити енергоємність сталі шляхом аналізу процесів виплавки і позапічної обробки сталі, характеристики обладнання, що застосовується.

Результати дослідження. Сірка є хімічно активним елементом і утворює різні сполуки, стійкі при високих температурах сталеплавильних процесів і

здатні переходити і в газову, і в шлакову фази.

Основна частина сірки видаляється з металу окислювальним шлаком.

Традиційною є схема:

- сірка, яка перебуває в металі у вигляді сульфіду заліза, відповідно до закону розподілу переходить в шлак, $[\text{FeS}] = (\text{FeS})$;
- у шлаку відбувається утворення більш міцного і погано розчинного в металі сульфіду кальцію за реакцією $(\text{FeS}) + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$;
- сумарна реакція десульфурзації $[\text{FeS}] + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$.

З останнього рівняння випливає, що для поліпшення протікання процесів десульфурзації металу перш за все необхідні збільшення вмісту вільного CaO у шлаку, що можна досягти підвищенням основності шлаку, і зниження вмісту FeO, який визначається концентрацією вуглецю в металі [2, 3]. Згідно з цим, зростає потреба в металі з вмістом сірки 0,015-0,005% і нижче, що обумовлено різким підвищенням вимог до якості ряду широко застосовуваних марок сталей.

Доцільно зазначити, що ПАТ “Северсталь” особливе значення надає впровадженню нових агрегатів та устаткування, створення технологій, що дозволяють випускати сталі нових марок і відому продукцію з підвищеним рівнем її якості і одночасним зниженням витрат виробництва. ПАТ “Северсталь” – одна з найбільших в світі вертикально інтегрованих сталеливарних і гірничодобувних компаній з активами в Росії, Білорусії, Україні, Казахстані, Латвії, Польщі, Італії та Ліберії. На “Северсталь” особливе значення надається впровадженню нових агрегатів та устаткуванню, створенню технологій, що дозволяють випускати сталі нових марок та відому продукцію з підвищеним рівнем її якості і одночасним зниженням витрат виробництва.

На підставі досліджень потреби ринку металопродукції за останні 5 років основна увага була зосереджена на освоєнні виробництва сталей наступних видів: для труб відповідального призначення, для суднобудування, типу IF для автомобілебудування, електротехнічних і високоміцних (табл.1). Для виробництва таких сталей потрібні розробка технологій, а також впровадження нового та реконструкція вже існуючого обладнання. Отже, конвертерне виробництво потребує реалізацію наступних програм [4]:

- освоєння технології виробництва сталей із вмістом сірки не більше 0,003-0,005 %;
- виробництво сталей із вмістом фосфору не більше 0,012 %;
- освоєння технології виробництва особливонизьковуглецевих сталей із вмістом вуглецю не більше 0,005 %;
- освоєння виробництва сталей із вмістом водню менше 2,5 %.

Таким чином, низький вміст сірки є найважливішим показником якості сталі.

Процес десульфурзації металу в умовах окисної плавки досить трудомісткий, що пояснюється несприятливими термодинамічними умовами. Тому по можливості необхідно обмежити надходження сірки в конвертерну ванну з шихтовими матеріалами. У зв'язку з цим, слід оцінити основні джерела,

які визначають кінцевий вміст сірки в металі, а саме: чавун, скрап, міксерний шлак, вапно [6].

Таблиця 1 – Потреба чавуну з необхідним вмістом сірки [4]

Вміст сірки в чавуні, %	Сортамент сталі, що виплавляється	Вміст сірки в чавуні, %	Частка в сортаменті сталі, %	Кількість чавуну т/рік, при витраті рідкого чавуну 0,80 т/т
0,002	Спец. сталі з [S] не більше 0,002	0,002	1	72250
0,003-0,005	Сталі типу IF	0,005	1,2	86700
	Трубні сталі	0,005	2	144 500
	Сталь для суднобудування	0,005	27	216750
	Разом		19,2	1 387 200
0,006-0,010	Сталі типу 08Ю	0,010	25	1 806 250
	Електротехнічні сталі	0,010	2	144 500
	Усього		27	1 950 750
0,011-0,020	Сталі типу 08ПС	0,020	23,8	1 719 550
	Рядові та низьколеговані сталі	0,020	29	2 095 250
Разом			52,8	3 814 800

Рідка сталь, отримана в сталеплавильному агрегаті (дугова піч, мартен, конвертор, індукційна піч тощо), повинна бути транспортована до місця розливання. Для цієї мети використовується спеціальний сталерозливний ківш. Його призначення – прийом розплавленої сталі, переміщення отриманого обсягу сталі від сталеплавильного агрегату до місця розливання, короткочасне зберігання і розливання сталі в живильники ливарних форм.

Основним завданням, що вирішується за допомогою процесу десульфурації, є підвищення якості сталі, і забезпечення технологічних можливостей для отримання відповідальних марок сталі з наднизьким вмістом сірки. Введення установки десульфурації чавуну дозволяє одержати сталь із низьким вмістом сірки на готовому прокаті. Крім того, з'являється можливість, поряд з підвищенням якості, розширити асортимент готового прокату, знизити основні технологічні витрати на випуск чавуну в доменному виробництві. Отже, застосування установки десульфурації чавуну дозволить послабити вимоги на якість виплавленого чавуну і збільшити додаткову вартість на металопрокат [7].

До теперішнього часу накопичений певний досвід з позадоменної десульфурації. Проаналізував різні варіанти десульфурації чавуну з використанням різних десульфуруючих реагентів (соду, карбід кальцію, вапно, металевий магній, обрано спосіб з використанням магнію. Магній має такі переваги [8]:

- невелика витрата реагенту і маса утворюється шлаку;
- невеликі втрати температури чавуну;
- незначні втрати чавуну при скачуванні шлаку;
- висока стабільність результатів.

В процесі десульфурації магнієм не утворюється шкідливих для навколишнього середовища продуктів. Витрати тепла на плавлення і випаровування магнію та на перегрів пари приводять до зниження температури чавуну на 7-18 °С. Гранульований магній (0,5-2 мм) містить 90% Mg, має гарну плинність, легко транспортується пневмопроводом. Через спеціальну фурму він вводиться газом-носієм в ківш з чавуном. При цьому забезпечується глибока десульфурація чавуну (до 0,003-0,002% S) при витраті магнію 0,7-1,0 кг/т чавуну [9].

Варто відзначити, що функціонуюча установка десульфурації чавуну на ПАТ “Северсталь” дозволяє отримувати будь-який заданий вміст сірки аж до 0,001%, при вихідному її утриманні до 0,1% (табл. 2).

Таблиця 2 – Параметри плавок виконаних з використанням десульфурованого і звичайного чавуну [8]

Група марок сталі	Плавки	Кількість плавок	Вміст сірки у чавуні, %	Вміст сірки на поваленні, %	Витрати ТШС	Вміст сірки в сталі, %
Х65	Без УДЧ	41	0,015	0,010	2830	0,0046
	З УДЧ	20	0,004	0,0076	2940	0,0041
22ГЮ	Без УДЧ	39	0,018	0,013	2500	0,0073
	З УДЧ	9	0,004	0,011	2000	0,0073
08Ю	Без УДЧ	96	0,018	0,017	730	0,017
	З УДЧ	31	0,0045	0,011	494	0,011
ІФ	Без УДЧ	18	0,018	0,010	550	0,009
	З УДЧ	22	0,005	0,0063	316	0,007

Згідно з даними табл. 2, обробці на УДЧ піддавався чавун для 33,7% плавок. При використанні даної установки вміст сірки у сталі на повалку в середньому нижче на 0,003%, у готовій сталі – на 0,001%, при меншій витраті ТШС. Серед плавок без використання УДЧ, на 5% плавок вміст сірки був вище заданого на величину від 0,001 % до 0,003%.

Установка десульфурації чавуну дозволяє отримувати будь-який заданий вміст сірки до 0,001%, при вихідному її вмісті до 0,1%. Набір обладнання установки десульфурації чавуну: продування магнієм, одночасне продування через дві фурми, застосування баблери при скачуванні шлаку – дозволяє обробляти чавун в обсязі 3700-4000 тис. т за рік. Десульфурація чавуну здійснюється в заливальних ковшах місткістю 350 т за допомогою дозованого введення вапна і магнію в рідкий чавун. Гранульований магній і дрібномолоте вапно подаються в чавун струменем осушеного азоту, що забезпечує рівномірний розподіл десульфурантів у чавуні. Магній і вапно подаються від місця зберігання через клапани і трубопроводи до індивідуальних інжекторів азотом під тиском. Вдування десульфурантів здійснюється методом комбінованої інжекції через одну фурму [10].

Застосування комбінованої інжекції дозволяє змінювати співвідношення компонентів (вапна і магнію) в суміші в межах мінімальних (2:1) і максимальних (3:1) показників. Кількість поданих матеріалів в ківші визначається в залежності від наявного початкового, заданого для конкретної марки сталі кінцевого вмісту сірки в чавуні і маси чавуну в ковші. Кожна установка інжекції забезпечується порошковими реагентами (вапно, магній) за допомогою двох інжекторів. Інжектори можуть поставляти реагенти на будь-яку з двох установок. Обидві установки можуть працювати одночасно в режимі подвійного каналу. Тривалість продувки коливається в межах від 4 хв. до 7 хв., а витрата матеріалів складає: вапно 4-54 кг/хв., магній 16-20 кг/хв.

Вміст сірки в чавуні, температура чавуну визначається на УДЧ за допомогою занурювальної вимірювальної фурми.

Для запобігання процесу ресульфурзації утворений шлак та наявний доменний шлак необхідно видалити (скачати). Втрати чавуну при скачуванні шлаку складуть від 0,5 % до 1,0 % від ваги чавуну в ковші. Після закінчення скачування шлаку процес десульфурзації вважається завершеним. У таблиці 3 представлені основні показники плавок оброблених на установці десульфурзації чавуну [8].

Таблиця 3 – Основні параметри плавок оброблених на УДЧ

Параметр	Значення параметру		
	min	max	середнє
Вміст сірки перед обробкою, %	0,010	0,047	0,02
Вміст сірки після обробки, %	0,001	0,010	0,002
Загальний час продувки, хв.	3	16	6,5
Витрата вапна, кг/т	0,63	3,11	1,55
Витрата магнію, кг/т	0,23	0,80	0,49
Температура чавуну до обробки, °С	1324	1458	1405
Зниження температури, °С	0	29	6,72
Втрати чавуну зі шлаком, кг/т сталі	-	-	4,2
Ступінь десульфурзації, %	40	97	87
Витрати магнію, кг/кг видаленої сірки	1,18	4,94	3,11
Кількість шлаку, який скачано, %	70	95	85

Для десульфурзації чавуну використовуються вапно та гранульований магній (табл. 4 та табл. 5).

Висновки. Розглянута технологія виробництва сталей з використанням установки десульфурзації чавуну забезпечує наднизький вміст сірки в сталі; дозволяє отримувати в готовій сталі трубних і суднобудівних марок сталей вміст сірки не більше 0,002%, в сталях типу IF не більше 0,008%, в сталях типу 08Ю не більше 0,010%.

Таблиця 4 – Характеристики вапна для позадоменної десульфурзації чавуну

Найменування компонента	Хімічний склад, масова частка компонента, %
Оксид кальцію, (CaO)	95,5
Оксид кремнію, (SiO ₂)	0-3
Оксид магнію, (MgO)	0-3
Сірка (S), не більше	0,05
н.п.п., не більше	2
Гранулометричний склад, %	
Фракція 0,075 мм	85
Фракція 0,025 мм	13
Фракція 2 мм	2

Таблиця 5 – Характеристики гранульованого магнію

Хімічний склад	Масова частка компонента, %
Магній	96
Покриття	4
Крупність:	1,2–0,15 мм
у тому числі:	
більше 1,2 мм	2 %
менше 0,15 мм	0 %
Насипна щільність	0,88–0,98 г/см ³

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Явойский, В.И.** Metallurgiya stali [Текст] / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский. – М.: Metallurgiya, 1983. – 295 с.
2. **Лапицкий, В.И.** Конвертерные процессы производства стали: учеб. для вузов [Текст] / В. И. Лапицкий, С. Л. Левин, О. И. Легкоступ и др. – М.: Metallurgiya, 1970 – 280 с.
3. **Удаление серы** (десульфурация металла). – [Електронний ресурс] / Metallurgiya stali – Режим доступу до даних: <http://metallurgiya.net/metallurgiyastali/128-udalenie-sery-desulfuraciya-metalla.html> – 07.10.2018 р. – Заголовок з екрану.
4. **Степанов, А.А.** Основные направления развития конвертерного производства ОАО «Северсталь» [Текст] / А.А. Степанов, С.Д. Зинченко и др. // Metallurg. – 2005. – № 10. – С. 43-54.
5. **Комплексная** технология получения низкосернистой стали в ККЦ ОАО «Северсталь» / Чумаков С. М., Зинченко С. Д. // Труды V Конгресса сталеплавыльщиков, Москва, 7-10 октября 1996 г. – М. – 1999.
6. **Михайлов, В.А.** Мінерально-сировинна база флюсової сировини України [Текст] / В.А. Михайлов, М.М. Курило. – К.: Ніка-Центр, 2010. – 198 с.
7. **Курунов И.Ф.** Развитие внедоменной десульфурации за рубежом [Текст] / И.Ф. Курунов. – М: Черметинформация, 2003. – 90 с.
8. **Чумаков, С. М.** Комплексная технология получения низкосернистой

стали в ККЦ ОАО “Северсталь” /Чумаков С. М., Зинченко С. Д. // Труды 5-го Конгресса сталеплавильщиков, Москва, 7-10 октября 1996 г. – М. – 1999.

9. **Курило, Н. В.** Вдосконалення технології десульфурації сталі марки 01ЮТ при конвертерному виробництві [Текст] / Н.В. Курило // Матеріали ХХХХІІІ науково-техн. конф. серед молоді ПАТ “Запоріжсталь” 18.11.18 р. (18–19 жовтня 2018 р.). Молодіжна організація комбінату “Запоріжсталь”, 2018, Запоріжжя: ПАТ “Запоріжсталь”.- С.28.

10. **Смирнов Н.А.** Оптимизация технологии десульфурации стали на установке ковш-печь [Текст] / Н.А. Смирнов // Электрометаллургия. – 2004. – № 1. – С. 20 – 28.

УДК 669.18

Гармаш А.В., ст.гр. МЕТ-17-мд, Харченко О.В., к.т.н., доц.
**ТЕХНОЛОГІЯ ДОВЕДЕННЯ СТАЛІ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ
ІНТЕГРОВАНОЇ СИСТЕМИ КОНТРОЛЮ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО
ВИРОБНИЦТВА ПК “МАЙСТЕР”**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проаналізовано теоретичні та практичні підстави зворотного завдання термодинамічного аналізу системи "метал-шлак-газ". Запропоновано універсальний метод фазових операторів, що дозволяє ефективно ставити і вирішувати широкий спектр задач оптимізації плавки, позапічної обробки, легування та розкислення сталі.

Проанализированы теоретические и практические основания обратной задачи термодинамического анализа системы «металл-шлак-газ». Предложен универсальный метод фазовых операторов, позволяющий эффективно ставить и решать широкий спектр задач оптимизации плавки, внепечной обработки, легирования и раскисления стали.

Вступ. Програма “Майстер” є головним компонентом апаратно-програмного комплексу для розрахунку оптимальної кількості розкислювачів і легуючих матеріалів при виробництві сталі в мартенівських цехах. Основу алгоритму програми складають положення теорії металургійних процесів, а саме: термодинамічне моделювання системи “метал-шлак-газ” з урахуванням ентальпійного теплового балансу і симплексного методу лінійного програмування. Основні задачі, які вирішує програма “Майстер” – це оптимізація мас матеріалів, що віддаються в ківш для розкислення і легування сталі, а також прогнозування хімічного складу металу в ковшовій пробі.

В розрахунках, що проводяться програмою “Майстер”, враховуються наступні фактори, здатні впливати на засвоєння елементів із феросплавів:

- температура металу перед випуском із печі та в ковші після випуску;
- маса і хімічний склад металу, включаючи окисленість, перед випуском із печі і в ковші після випуску;
- взаємний вплив домішок і вміст одних елементів на засвоєння і вміст інших елементів;
- маса і середньостатистичний хімічний склад шлаку, що потрапляє в ківш;
- хімічний склад матеріалів, що використовуються;
- склад і кількість утворюючого в об’ємі металу газу з врахуванням гідростатичного тиску розчину.

Розглядається можливість розширення функцій АПК “Майстер” за рахунок установки нових вимірювальних приладів. Передбачається оснастити мартенівські печі комплексом сучасного устаткування, яке дозволить

автоматизувати контроль процесу виплавки сталі в мартенівському цеху. До існуючих датчиків контролю температури і маси феросплавів будуть додані вдосконалені датчики тиску і витрати кисню на факел і на фурму, датчики витрати природного газу і аргону, позиційні датчики положення кисневих фурм.

Постановка завдання. Робота виконується в рамках науково-дослідницької роботи “Удосконалення інтегрованої системи контролю сталеплавильного виробництва ПК “Майстер””.

Матеріал і методика досліджень. Розрахунок параметрів доведення сталі 08кп та 08кп Si виконуємо за допомогою термодинамічного модуля апаратно-програмного комплексу ‘Майстер’ або багатофункціональної дослідницької програми “Excalibur”.

Результати досліджень. Вміст вуглецю в пробі становить від 0,1 до 1,0 %, кінцевий вміст вуглецю від 0,073 % до 0,051 %. Початкова температура становить 1530 °С. Розраховуємо оптимальний час завершення дуття за формулою:

$$\tau = \frac{O_2}{i} \cdot 60, \quad (1)$$

де τ – оптимальний час завершення дуття, хв.;

O_2 – об’єм кисневого дуття, м³;

i – максимальна інтенсивність дуття, м³/год.

Результати розрахунків параметрів доведення сталі 08кп та 08кп Si наведено в табл. 1 та табл. 2. Графіки залежності наведені на рис. 1 – 4.

Таблиця 1 – Результати розрахунку параметрів доведення сталі 08кп

Вміст вуглецю в пробі [C], %	Кінцевий вміст вуглецю, %	Початкова температура, °С	Кінцева температура, °С	Об’єм кисневого дуття, т	Оптимальний час завершення дуття, хв.	Об’єм кисневого дуття, м ³
1,0	0,073	1530	1626	3,288	21,633	2349
0,9	0,072	1540	1625,3	2,94	19,385	2100
0,8	0,071	1550	1624,6	2,592	17,086	1851
0,7	0,066	1559	1624,1	2,274	14,806	1604
0,6	0,064	1569	1623,4	1,928	12,711	1377
0,5	0,063	1579	1622,8	1,582	12,327	1130
0,4	0,057	1588	1622,2	1,266	9,862	904
0,3	0,054	1598	1621,5	0,922	7,189	659
0,2	0,051	1608	1620,9	0,577	4,495	412
0,1	0,051	1619	1620,2	0,196	1,527	140

Таблиця 2 – Результати розрахунку параметрів доведення сталі 08кп Si

Вміст вуглецю в пробі [C], %	Кінцевий вміст вуглецю, %	Початкова температура, °C	Кінцева температура, °C	Об'єм кисневого дуття, т	Оптимальний час завершення дуття, хв.	Об'єм кисневого дуття, м ³
1,0	0,068	1525	1628,3	3,377	22,266	2412,14
0,9	0,067	1535	1627,5	3,026	19,952	2161,43
0,8	0,064	1544	1626,9	2,697	17,782	1926,43
0,7	0,061	1553	1626,2	2,367	15,607	1690,71
0,6	0,059	1562	1625,5	2,035	13,418	1453,57
0,5	0,058	1572	1624,6	1,683	13,114	1202,14
0,4	0,056	1581	1623,8	1,349	10,512	963,57
0,3	0,054	1590	1622,9	1,011	7,878	722,14
0,2	0,052	1599	1622,0	0,669	5,213	477,86
0,1	0,051	1609	1620,9	0,293	2,283	209,286

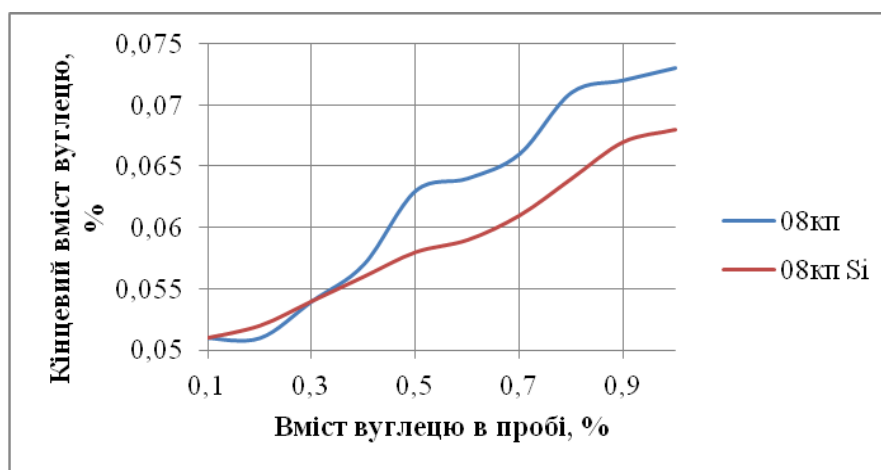


Рисунок 1 – Графік залежності кінцевого вмісту вуглецю від вмісту вуглецю в пробі

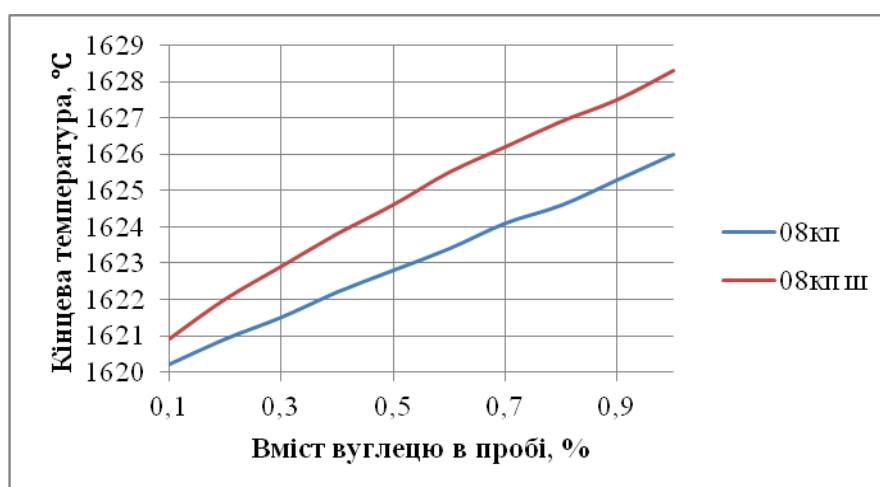


Рисунок 2 – Графік залежності кінцевої температури від вмісту вуглецю в пробі

На рис. 3 показано запропоновану систему моделювання прогнозу хімічного складу при виплавці сталі. На графіку показується прогноз хімічного складу готової сталі на кожну хвилину до випуску.

За допомогою запропонованої мнемонічної схеми, на якій стрілками показані можливі сценарії зміни хімічного складу і температури металу при різній інтенсивності продувки, сталевар адекватно планує та здійснює завершення плавки.

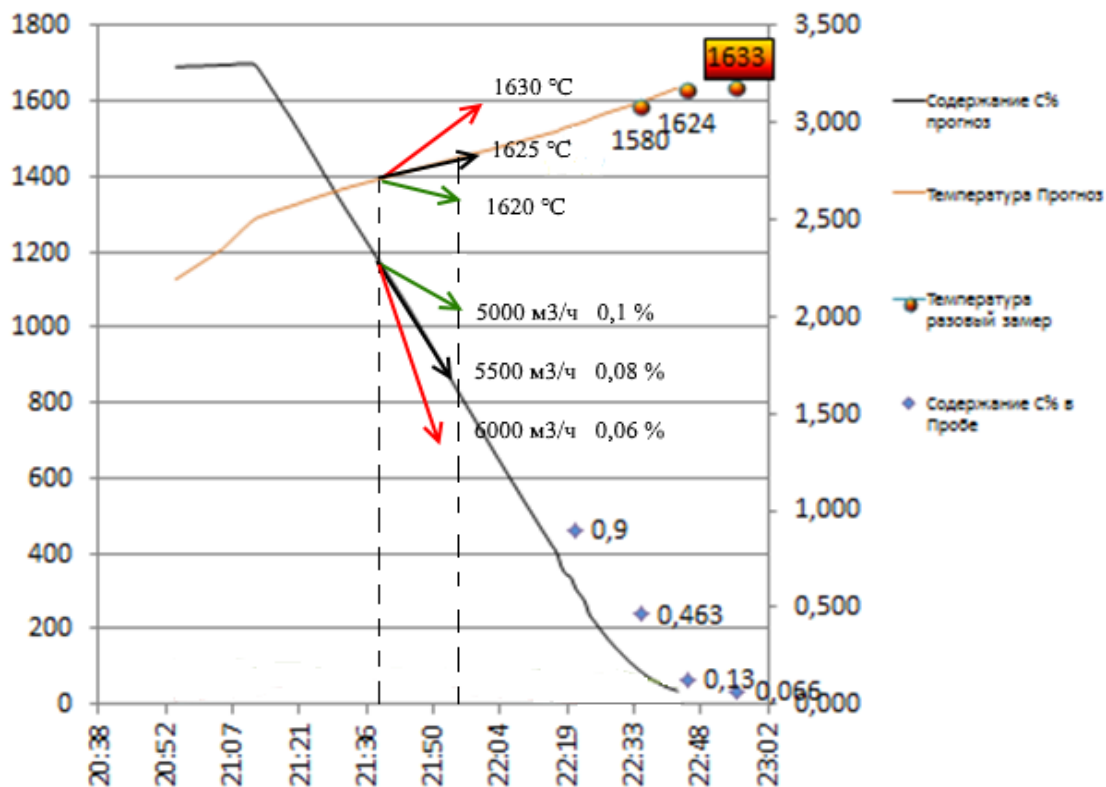


Рисунок 3 – Пропонована мнемонічна схема представлення даних в ПК «Майстер»

Реакції видалення шкідливих домішок, як і взагалі майже всі реакції, протікають на межі метал-шлак. Ефект кипіння створюється в результаті протікання реакції окислення розчиненого в металі вуглецю і виділення при цьому оксиду вуглецю CO , що утворюється. В результаті протікання реакції зневуглецювання і пов'язаного з нею ефекту кипіння вирівнюються хімічний склад ванни і температура металу. Реакції окислення домішок можуть проходити в металі і на межі шлак-метал. Підвищення температури сприяє протіканню реакції окислення вуглецю. Таким чином, чим вище температура металу, тим інтенсивніше розвивається реакція окислення вуглецю. Завдання сталевара полягає в тому, щоб до моменту, коли температура металу виявиться достатньою для випуску, ванна добре прокипіла, очистилася б від газів і неметалевих включень, в металі містилася б необхідна кількість вуглецю і мінімум сірки і фосфору.

Висновки. Взаємодіючи з розрахунками, які здійснюються в ПК «Майстер», сталевар має можливість бачити всі поточні проби і прогнози як

за хімічним складом рідкої стали, так і по її температурі.

Різниця в положенні кривих на графіках для різного складу шлаку і чавуну пояснюється тим, що в якості одного з варіантів використовували чавун з підвищеним вмістом кремнію, що має місце в практиці сталеплавильного виробництва. Кремній, маючи високу спорідненість до кисню, дає значний тепловий ефект при його окисленні киснем дуття, тому метал набирає температуру швидше, ніж при низькому вмісті кремнію.

Excalibur і ПК “Майстер” мають термодинамічні модулі, які є інтелектуальним ядром цих програм. При цьому інтерфейс ПК “Майстер” орієнтований на сталеварів і різні служби комбінату “Запоріжсталь”, які використовують його в роботі. Excalibur є навчально-дослідницькою програмою, за допомогою якої розробляється нові технології і прораховується різні варіанти ведення плавки. Обидві програми вирішують пряму і зворотну задачі термодинамічного аналізу ведення плавки паралельно, тобто в тандемі.

За допомогою запропонованої мнемонічної схеми, на якій стрілками показані можливі сценарії зміни хімічного складу і температури металу при різній інтенсивності продувки, сталевар адекватно планує та здійснює завершення плавки.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Харченко, А. В.** Программа “Excalibur” - возможности и перспективы использования в металлургическом производстве /А.В. Харченко, Р.В. Синяков // Металлургия: наук. пр. ДонНТУ. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – Вип. 102. – С. 82-91.
2. **Беленький, А.М.** Автоматическое управление металлургическими процессами [Текст] : учеб. для вузов /А.М. Беленький, В.Ф. Бердышев, О.М. Блинов, В.Ю. Каганов. – [2-е изд., перераб. и доп.]. - М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
3. **Кудрин, В.А.** Металлургия стали [Текст]: учеб. для вузов / Виктор Александрович Кудрин. – [2-е издание, перераб. и доп.]. – М.: Металлургия, 1989. – 560 с.
4. **Воскобойников, В.Г.** Общая металлургия [Текст]: учеб. для вузов/ В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. – [6-изд., перераб и доп.]. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2005. – 768 с.

УДК 669.18

Терещенко Д.С., ст.гр. МЕТ-17-1мз, Харченко О.В., к.т.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ВИДАЛЕННЯ КИСНЮ
 ПІД ЧАС РОЗКИСЛЕННЯ-ЛЕГУВАННЯ СТАЛІ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Передбачення динаміки розкислення при позапічній обробці сталі шляхом додавання в ківш оптимізованої кількості феросплавів. Прослідкування зміни хімічного складу металу, щоб надалі прогнозувати кінцевий вміст кисню в металі.

Предсказание динамики раскисления при внепечной обработке стали путем добавления в ковш оптимизированной количества ферросплавов. Прослеживание изменения химического состава металла, чтобы в дальнейшем прогнозировать конечный содержание кислорода в металле.

При вивченні хімічних і в тому числі металургійних процесів використовують звичайно два підходи: феноменологічний (класична термодинаміка) та молекулярно-статистичний (статистична термодинаміка).

Основну увагу в даний час присвячується класичній термодинаміці, яка складає основну більшість розрахункових методів, що застосовуються на практиці. Схематично основні термодинамічні функції можна представити на рис. 1.

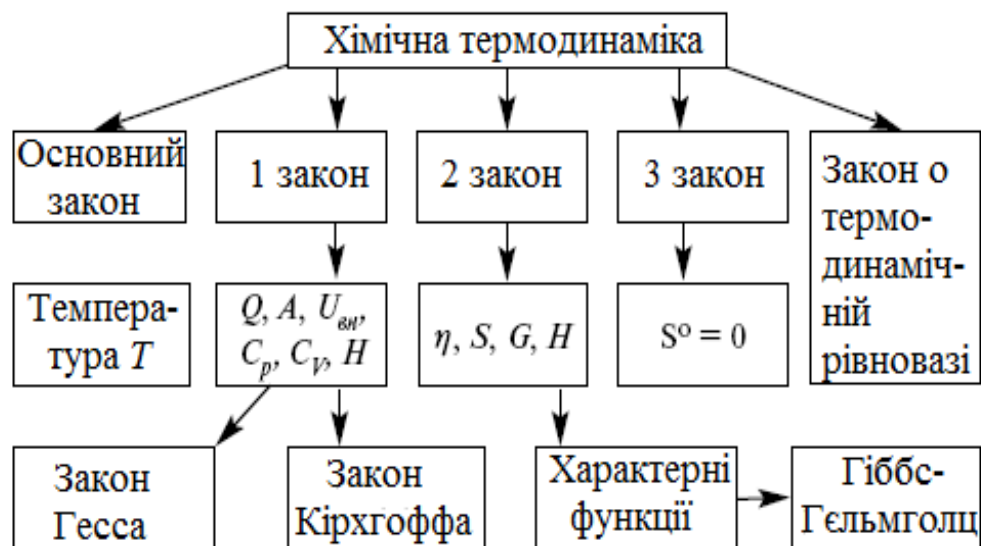


Рисунок 1 – Зв'язок між основними термодинамічними функціями

Обчислювальний експеримент для моделювання кінетичної особливості розкислення сталі, на прикладі сталі марки 12ГС, проводили з використанням учбово-дослідницької програми “Excalibur” (рис. 2).

Для кінетичного моделювання використовували порціонний метод, відповідний фактичному режиму надходження феросплавів в робочий простір ковша. Даний метод полягає в поступовому додаванні до системи “метал-шлак-газ” малих порцій феросплавів і подальшим рішенням системи кінетичних диференціальних рівнянь для визначення напрямку і числових значень потоків хімічних елементів між металевою, шлаковою і газовою фазами.

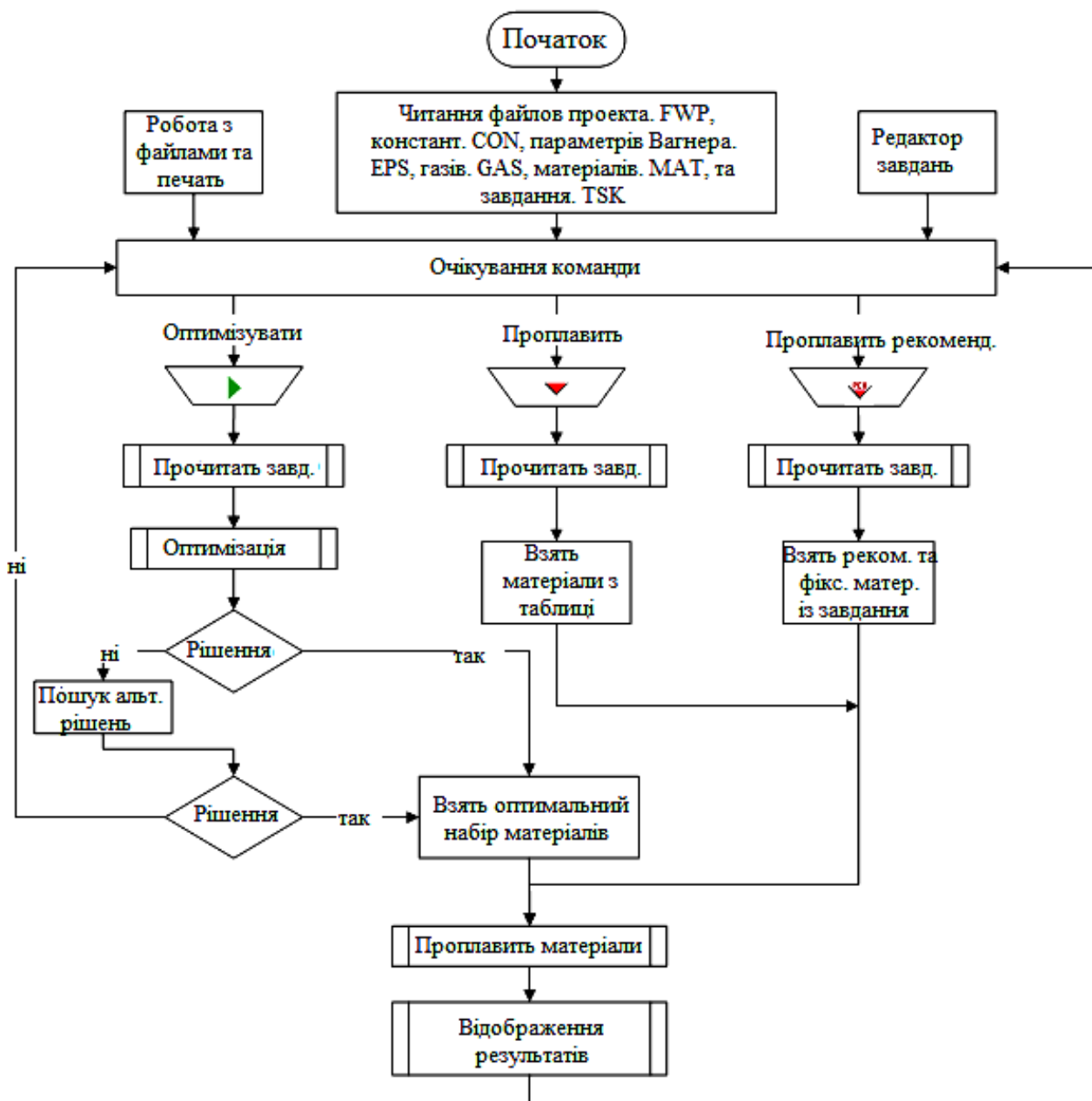


Рисунок 2 – Концептуальна блок-схема основних режимів роботи програми “Excalibur”

Результати обчислення з використанням програми “Excalibur” фіксувалися візуально і з допомогою експорту в графічні файли і файли “Excel”.

В роботі отримані графіки, що описують кінетику видалення кисню і

інших елементів при розкисленні-легуванні сталі, а саме траєкторії руху системи “метал-шлак” до рівноваги (рис. 3). Отримані графіки дають детальну картину зміни концентрацій хімічних елементів в металі і шлаку, що дозволяє проектувати ефективний технологічний процес розкислення-легування.

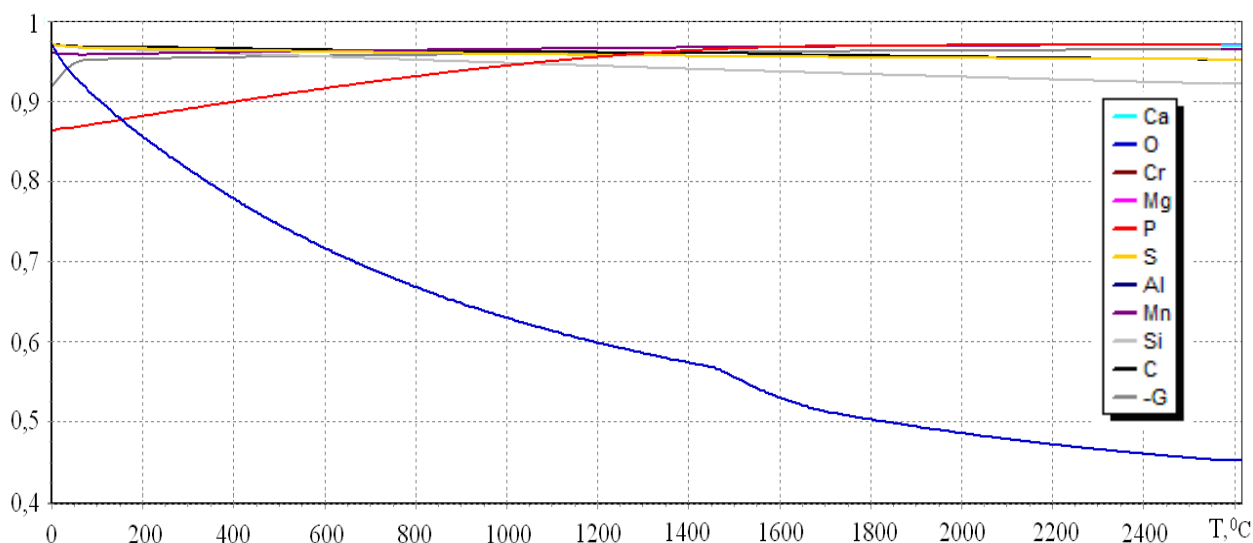


Рисунок 3 – Кінетика процесу руху до рівноваги

Як видно з наведених даних, елементи відновлюються практично одночасно при русі до рівноваги. Частково відновлення елементів з позитивною валентністю і перехід їх в метал характеризується монотонністю. Елементи відновлюються приблизно одночасно, і тільки на відновлення алюмінію потрібно більше часу.

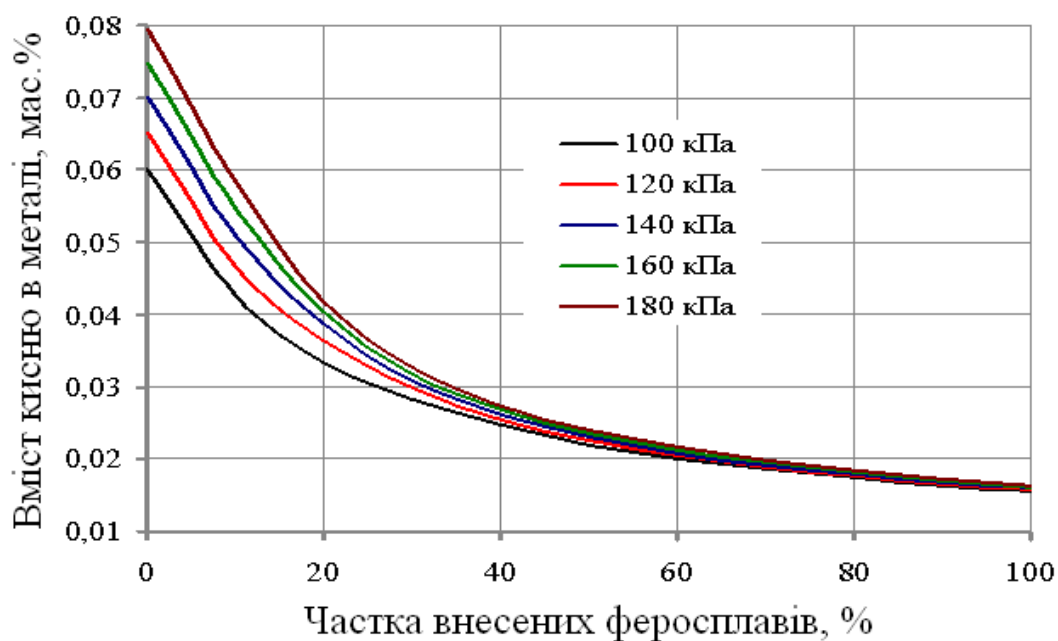


Рисунок 4 - Кінетика процесу видалення кисню при різних значеннях тиску

В цілому рух елементів до рівноваги проходить по схожим траєкторіях, при невеликій зміні кількості елемента в металі сильно змінювалося його вміст у шлаку.

Експеримент по розкисленню-легуванню сталі марки 12ГС проводився при різних значеннях тиску (рис. 4) в робочому просторі ковша. Збільшення зовнішнього тиску дозволяє значно підвищити ефективність легування сталі лужноземельними металами.

Розбіжність даних при виготовленні сталі може пояснюватися:

- неконтрольованими коливаннями хімічного складу феросплавів;
- фракційним складом феросплавів;
- частковим розмиванням футеровки ковша;
- добовими коливаннями допустимою потужністю електропідстанції;
- відмінністю початкових умов проведення плавок;
- коливанням ступеня чистоти кисню, який подається на фурми;
- коливаннями теплотворної здатності природного газу;
- коливаннями рівня складу домішок і фактичної вологості вапна.

Для позапічної обробки сталі дійсні перші три фактори.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Термодинамічний аналіз є першим етапом дослідження того або іншого металургійного процесу.

2. Одним з перспективних підходів при описі кінетики процесів взаємодії фаз полягає у використанні термодинамічних моделей розрахунку рівноважного складу системи “метал-шлак-газ”.

3. Обчислювальний експеримент для моделювання кінетики розкислення сталі 12ГС проводився з використанням учбово-дослідницької програми “Excalibur”.

4. В цілому моделювання кінетичних особливостей розкислення дозволяє підвищити ефективність виробництва, отримати відчутний економічний ефект за рахунок економії феросплавів, оптимального розкислення-легування сталі на установці піч-ківш за допомогою симплекс-модулю, вбудованого в АСУТП “Гіббс” та програму “Excalibur”. Крім того, застосування цієї системи дозволяє підвищити культуру виробництва сталі і зменшити залежність технологічного ланцюга від кваліфікації сталеварів, тощо.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Баптизманский, В. И.** Раскисление и легирование стали экзотермическими ферросплавами [Текст] / В.И. Баптизманский – К: Техника, 1970 – 180 стр.

2. **Хан, Б. Х.** Раскисление, дегазация и легирование стали [Текст] / Б.Х. Хан. – М: Metallurgiya, 1965. – 253 с.

3. **Харченко, А.В.** Программа “Excalibur” – возможности и перспективы использования в металлургическом производстве [Текст] / А.В. Харченко, Р.В. Синяков. – Донецк: ДонНТУ, 2005. - С. 82 – 91.

УДК 669.74

Пархоменко С.В.¹, ст. гр. МЕТ-17-1мд, Воденнікова Ок.С.¹, к.т.н., доц.,
Воденнікова Ол.С.², асистент, Панова В.О.¹, асистент

ОСОБЛИВОСТІ ВИПЛАВКИ ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЮ З ВИКОРИСТАННЯМ МАРГАНЕЦЬВМІСНОГО ВІДВАЛЬНОГО ШЛАКУ

*Запорізька державна інженерна академія,
¹кафедра металургії,
²кафедра міського будівництва і господарства*

Визначено оптимальні показники брикетування відвального шлаку силікомарганцю з газовим вугіллем. Досліджено особливості виплавки висококремністого силікомарганцю з використанням марганецьвмісного відвального шлаку з подальшим його застосуванням для розкислення сталі марки 12Х18Н10Т.

Определены оптимальные показатели брикетирования отвального шлака силикомарганца с газовым углём. Исследованы особенности выплавки высококремнистого силикомарганца с использованием марганецсодержащего отвального шлака с дальнейшим его применением для раскисления стали марки 12Х18Н10Т.

Вступ. Одним з характерних ознак виробництва чорних металів є утворення величезних шлакових відвалів, які займають великі площі та негативно впливають на екологічну обстановку.

Підвищення конкурентоспроможності металопродукції може бути забезпечено зниженням витрати сировинних ресурсів, використовуваних при її виробництві, тому переробка і утилізація відходів феросплавного виробництва (технологічних газів феросплавних печей, відвальних шлаків, шламу газоочищення та пилу) [1]-[6] є актуальним і обов'язковим елементом безвідходної технології, яка сприяє ресурсозбереженню та зниженню забруднень водного і повітряного басейнів.

Аналіз особливостей використання вторинних матеріалів при виплавці феросилікомарганцю [7]-[15] показав на перспективність досліджень можливості вилучення марганцю і кремнію з феросплавних шлаків та шламів.

Постановка завдання. Завдання роботи – удосконалити технологію виплавки феросилікомарганцю шляхом використання відвального шлаку силікомарганцю.

Матеріал і методика дослідження. Для лабораторних досліджень по вивченню впливу кількості матеріалу, що пов'язує, вологості шихти, частки відновника і питомого тиску пресування на механічні характеристики брикетів з марганецьвмісного відвального шлаку у якості шихти використовували відвальний шлак силікомарганцю та як відновник золу газового вугілля у відношенні 4:1 (табл. 1). Дослідження хімічного складу шихти проводили за

допомогою хімічного аналізу, а гранулометричний склад визначали за допомогою ситового аналізу згідно загальноприйнятої методики.

Таблиця 1 - Хімічний склад вихідної шихти для виготовлення шламо-вугільних брикетів

Матеріал	Вміст елементів, %						
	Mn _{заг}	SiO ₂	Fe _{заг}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
Відвальний шлак силікомарганцю	24,0	48,2	4,5	7,4	7,9	3,6	0,07
Малофосфористий шлак	48,0	46,2	3,2	6,5	12,5	4,2	0,011
Кварцит	-	97,5	0,6	1,0	0,25	-	-
Вапно	-	0,2	0,5	1,2	97,8	1,0	-
Доломит	-	0,1	0,8	1,0	72,0	21,0	-
Зола коксу	-	42,1	18,1	9,6	4,7	1,2	0,2
Зола газового вугілля	-	51,6	8,3	26,7	2,8	1,4	0,1
Технічний аналіз коксу	зола – 11,2; летучі – 2,4						
Технічний аналіз газового вугілля	вуглець – 63,0; зола – 4,1; летучі – 32,5						

Брикетування шихти проводили на вертикальному гідравлічному пресі ПСУ-10 при тиску пресування від 150 кг/см² до 450 кг/см². У якості матеріалу, що пов'язує, використовували сульфід-спиртову барду (ССБ). Брикети отримували циліндричної форми діаметром 25 мм при відношенні висоти до діаметру $h/d = 0,5$.

Сушку брикетної шихти проводили в сушильній шафі при температурі 120 °С протягом 15 хв., 25 хв., 40 хв. та 1 години. Після сушки до кожної навіски додавали 7,5% мас. сульфід-спиртової барди і пресували при 200 кг/см².

Механічні характеристики сирих та сухих брикетів визначали методом розчавлювання, вимірювали кількість скидання з висоти двох метрів на металеву плиту до руйнування і шляхом випробування на одночасну дію стирання та удару в барабані з полічками.

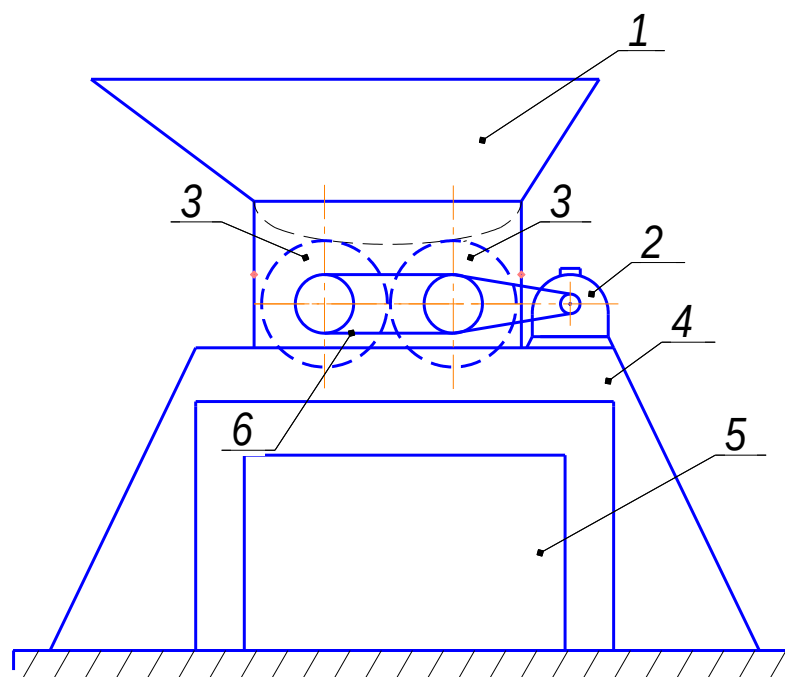
Для відпрацювання технології брикетування і для отримання дослідної партії брикетів, які в подальшому будуть використовуватися при розробці технології виплавки висококремнистого силікомарганцю, були проведені роботи по брикетуванню на лабораторному двовалковому брикет-пресі, схема якого представлена на рис. 1. Обсяг брикету складав 3 см³.

При дослідженні процесу розкислення сталі типу 12X18H10T висококремністим силікомарганцем плавку сталі проводили на лабораторному плавильному агрегаті при напрузі від 35 В до 40 В та силі струму від 1 кА до 1,1 кА. Для попереднього розкислення шлаку та металу після продувки ванни киснем, у піч замість феросиліцію або силікохрому, які зазвичай використовуються згідно базової технології, присаджували висококремністий силікомарганець марки MnC25 у кількості 10 кг (у перерахунку на 1 тону

першопочаткової садки) (табл. 2). Всього було виплавлено 30 кг сталі 12X18H10T. Визначення вмісту активного кисню в сталі 12X18H10T проводили компенсаційним методом вимірювання ЕДС.

Таблиця 2 – Склад шихти при виплавці силікомарганцю

№ п/п	Матеріал, кг	Варіанти шихти		
		I (базовий)	II	III
1	Безфосфористий марганцевий шлак (48% Mn)	10	-	-
2	Брикети з відвального шлаку силікомарганцю (24% Mn)	-	10	10
3	Вапно	0,07	-	-
4	Доломит	0,27	-	-
5	Кварцит	3,1	-	1,5
6	Кокс сухий	4,3	-	-



1 - приймальна воронка; 2 – електродвигун ($W = 1$ кВт) для приводу робочих валків; 3 - робочі валки; 4 - станина; 5 - приймальний бункер; 6 - ремінна передача

Рисунок 1 – Схема лабораторного двухвалкового брикет-пресу

Результати досліджень. При дослідженні процесу брикетування відвальних шлаків силікомарганцю з газовим вугіллям було визначено оптимальну кількість матеріалу, що пов'язує (табл. 3): при вмісті 7,5% мас. ССБ сирі брикети мають максимальну міцність на розчавлювання 60 кг/см^2 , що пояснюється умовами змочування (обволікання) частинок в брикеті.

Зниження вологості вихідних шихтових матеріалів з 6,5% (природна вологість) до 2,0% призводить до збільшення міцності брикетів на розчавлювання (в порівнянні з сухою шихтою): сирих в 2,2 рази, сухих в

1,7 рази (табл. 4).

Таблиця 3 - Результати дослідження оптимальної кількості матеріалу, що пов'язує

№ дос-ліду	Маса сульфит-спиртової барди, г	Доля сульфит-спиртової барди, % мас.	Міцність сирих брикетів на розчавлювання, кг/см ²	Міцність сухих брикетів на розчавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів з висоти 2 м до руйнування	Вихід фракції < 5 мм після 100 обертів у барабані, %
1	50	5,0	25	56	7	27
2	75	7,5	60	98	14	10
3	120	12,0	38	107	12	11

Таблиця 4 - Результати дослідження оптимальної вологості брикетної шихти

№ дос-ліду	Вологість брикетної шихти, %	Міцність сирих брикетів на розчавлювання, кг/см ²	Міцність сухих брикетів на розчавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів з висоти 2 м до руйнування	Вихід фракції < 5 мм після 100 обертів у барабані, %
1	6,5	29	68	5	21
2	5,1	31	74	7	17
3	4,3	45	82	9	14
4	3,4	50	90	11	10
5	2,0	65	120	19	10

Вивчення впливу тиску пресування на механічну міцність шламо-вугільних брикетів (табл. 5) проводилось в інтервалі тиску від 150 кг/см² до 450 кг/см² на прикладі семи однакових за кількістю ССБ та вологістю шихти навісок. Значне зростання міцності брикетів (сирих до 95 кг/см², сухих до 170 кг/см²) спостерігається при збільшенні тиску пресування до 250 кг/см², підвищення же тиску до 450 кг/см² не призводить до істотного зростання міцності брикетів, тому подальше збільшення тиску пресування можна вважати недоцільним.

У роботі досліджувалася можливість використання шлако-вугільних брикетів при виплавці висококремністого феросилікомарганцю у лабораторному плавильному агрегаті. Процес плавки характеризувався утворенням в'язкого шлаку, що містить підвищену кількість вуглецю від 4% до 6%, що свідчить про присутність карбіду кремнію. Вміст алюмінію і кальцію в сплаві за другим варіантом плавки становить 3,9% та 1,4% відповідно. Для

поліпшення шлакового режиму до брикетів подшихтовували кварцит (варіант ІІІ). Запропонована технологія виплавки висококремністого силікомарганцю дозволяє збільшити вилучення марганцю у шлак зі 83,6% (базова технологія) до 89% та перехід фосфору у сплав зі 82% (базова технологія) до 89% (табл. 6).

Таблиця 5 - Результати впливу тиску пресування на характеристики міцності шламо-вугільних брикетів

№ дос-ліду	Тиск пресування, кг/см ²	Міцність сирих брикетів на розчавлювання, кг/см ²	Міцність сухих брикетів на розчавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів з висоти 2 м до руйнування	Вихід фракції < 5 мм після 100 обертів у барабані, %
1	150	57	100	15	12
2	200	65	120	19	10
3	250	95	170	23	8
4	300	100	175	23	9
5	350	100	180	25	7
6	400	105	180	24	7
7	450	100	190	25	8

Таблиця 6 - Показники виплавки силікомарганцю марки МнС25

№ п/п	Показники	Варіант плавки		
		I (базовий)	II	III
1	Витрата матеріалів на 1 б.т, кг:			
	- малофосфористий шлак (48%Mn)	1642	-	-
	- вапно	12,8	-	-
	- доломит	44,3	-	-
	- сухий кокс	710	-	-
	- шлако-вугільні брикети:			
	-- відвальний шлак (24%Mn)	-	1872,8	1872,8
	-- газове вугілля	-	468,2	468,2
	- кварцит	510	-	375,0
2	Витрата електроенергії, кВт·год/т	5630	5900	5920
3	Вилучення марганцю у сплав/шлак, %	83,6/10,1	89/5	88/5
4	Вилучення кремнію у сплав/шлак, %	59,7/36,2	70/22	50/44
5	Перехід фосфору у сплав, %	82	89	87
6	Основність шлаку	0,17	0,94	0,37

Отриманий висококремністий силікомарганець досліджували на можливість його використання у якості розкислювача неіржавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Відновлення хрому зі шлаку за дослідним варіантом (табл. 7) склало 0,53% абс. проти 0,51% абс. базового варіанту. Це дозволило підвищити використання хрому на 0,02% абс. або скоротити витрату хрому в

перерахунку на ФХ015 на 0,29 кг/т. Використання висококремністого силікомарганцю дозволяє також зменшити витрату феросиліцію (ФС65) на 3,68 кг/т і феромарганцю (ФМн90) на 5,8 кг/т.

Таблиця 7 – Техніко-економічні показники виплавки сталі марки 12Х18Н10Т

№ п/п	Показники	Варіант плавки	
		базовий	дослідний
1	Задано хрому на 1 т сталі, кг	218	210
2	Отримано хрому на 1 т сталі, кг	177,7	177,3
3	Відновлення хрому зі шлаку в період розкислення ($\Delta[\text{Cr}]$), %	0,51	0,53
4	Задано висококремністого силікомарганцю, кг/т	-	10
5	Вміст кисню після розкислення сталі, %	0,018	0,014
6	Витрата ферохрому (ФХ015), кг/т	91,30	91,09
7	Витрата феромарганцю (ФМн90), кг/т	3,7	0,02
8	Витрата феросиліцію (ФС65), кг/т	5,80	-

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. У зв'язку з погіршенням якості вітчизняних марганцевих руд одним з шляхів пошуку альтернативної марганцевої сировини можна вважати використання відвальних шлаків силікомарганцю, що містять від 20% Мп до 25% Мп, від 45% SiO_2 до 50% SiO_2 та від 0,008% Р до 0,01% Р. Використання такої сировини дозволить не тільки спростити технологію отримання малофосфористого висококремністого силікомарганцю, але також збільшити наскрізний витяг марганцю і оптимально вирішити питання утилізації відвальних шлаків.

2. Дослідження оптимальних параметрів брикетування відвальних шлаків силікомарганцю з газовим вугіллям та сульфід-спиртовою бардою у якості матеріалу, що пов'язує, показали, що найкращі фізико-механічні властивості брикетів отримані при вологості шихти 2%, кількості матеріалу, що пов'язує, 7,5% та тиску пресування 250 кг/см².

3. Запропоновано технологію виплавки висококремністого силікомарганцю марки МнС25 зі шлако-вугільних брикетів, що дозволяє збільшити вилучення марганцю у шлак з 83,6% (базова технологія) до 89% та перехід фосфору у сплав з 82% (базова технологія) до 89%.

4. Встановлено, що при використанні ілікомарганцю марки МнС25 для розкислення сталі марки 12Х18Н10Т знижується витрата феромарганцю (ФМн90) на 3,68 кг/т та феросиліцію (ФС65) на 5,8 кг/т.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Украинская** ассоциация сталеплавателей. Информационный портал о чёрной и цветной металлургии – [Електронний ресурс] – новости,

конференции, статьи, общая металлургия, литература, металлургический словарь, марочник сталей, видео, фотогалерея – 2005-2018 – Режим доступа: <http://uas.su/articles/articles.php>. – Дата доступа: жовтень 2018. – Назва з екрана.

2. **Металлургия** [Электронный ресурс] – статьи – 2014-2018 – Режим доступа: <https://metallurgy.zp.ua>. – Дата доступа: вересень 2018. – Назва з екрана.

3. **Ярошенко, Ю. Г.** Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии [Текст] / Ю. Г. Ярошенко, Я. М. Гордон, И. Ю. Ходоровская; под ред. Ю.Г. Ярошенко. – Екатеринбург: ООО "УИПЦ", 2012. – 670 с.

4. **Гельманова, З. С.** Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве [Текст] / З. С. Гельманова, Д. М. Жаксыбаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 7-5. – С. 749-753.

5. **Переработка** шлаков и безотходная технология в металлургии [Текст] / М. И. Панфилов, Я. Ш. Школьник, Н. В. Орининский, В. А. Коломиец и др. – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.

6. **Гришин, Д. В.** Сенсорная сортировка шлаков ферросплавного производства [Текст] / Д. В. Гришин, А. Н. Кулиш, Е. М. Кулык // Сучасні проблеми металургії. Том 19. Випуск 1.- 2016.- С. 27-34.

7. **Ольшанский, В. И.** Инновационная технология получения металоконцентрата ферросиликомарганца из отвального шлака [Текст] / В. И. Ольшанский, М. И. Гасик // Сталь.-2011.- №10.- С.26-32.

8. **Патент 2374336 РФ. С22С 33/04, С22В 7/04.** Способ переработки марганецсодержащих отвальных шлаков [Текст] /А.Н. Серёгин, В.М. Ермолов, Н.В. Серёгина, Т.П. Москвина; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие “Центральный государственный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина” (RU).-№ 2008120885/02; заявл. 28.05.2008; опубл. 27.11.2009, Бюл. №33.- 7с.

9. **Патент 2358027 РФ. С22С33/04, С22В7/19.** Способ переработки отвальных шлаков [Текст] /С.В. Ласанкин; заявитель и патенторбладатель ООО “ТПФ-ЮСТИС”. - №007133458/02, заявл. 06.09.2007; опубл. 10.06.2009.- 6с.

10. **Патент 2165988 РФ. С22В1/242.** Шихта для производства брикетов для выплавки силикомарганца [Текст] / И.В. Ильин, В.Ю. Бычков, С.М. Мазмишвили, Н.П. Гавриленко, Л.М. Сливинская, И.Ф. Корунов; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество “Трансэнергомет” (UA).- № 2000123151/02; заявл. 07.09.2000; опубл. 27.04.2001.

11. **Патент 2222619 РФ. С22В7/04, В03В7/00, В03В9/06.** Способ переработки отвальных металлургических шлаков [Текст] / А.В. Андреев, Ю.Б. Андреева, А.С. Мишарин, А.Э. Катков, А.Н. Васильев, П.П. Новосельцев, А.В. Быргазов, В.Л. Губанов, А.В. Криворотов, А.Д. Чиркин, Б.З. Грубин, А.Г. Булатов, А.М. Котляренко, А.Н. Жабин, И.Б. Глушко, С.П. Чепурко; заявитель и патентообладатель Промисинг Фьюче Корпорэйшн (US).- № 2000117737/02; заявл. 04.07.2000; опубл. 27.01.2004.

12. Патент 2365642 РФ, C22B7/04, C21C5/54. Способ переработки отвальных металлургических шлаков [Текст] / Н.В. Сукинова, З.Н. Мурзина, Е.Ю. Коваленкова; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество “Магнитогорский металлургический комбинат” (RU).- № 2007132511/02; заявл. 28.08.2007; опубл. 10.03.2009.- 5с.

13. Капельницкий, В. Г. Исследование процесса окускования тонкодисперсных силикомарганцевых шихт [Текст]/ В. Г. Капельницкий, В. В.Касьян, А. Г. Кучер, Ю. П. Пашков, Л. Я. Гринберг//Сталь.-1974. -№8.- С.710-13.

14. Гладких, В. А. Особенности восстановления кремния из брикетированных марганецсодержащих шлаков при производстве силикомарганца [Текст]/ В. А. Гладких, М. И. Гасик. // Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства. – Днепропетровск: Системные технологии, 1999. – С.167-171.

15. Москалева, Н. М. Особенности совместного восстановления марганца и кремния из марганецрудугольных формовок и брикетов [Текст]/ Н. М. Москалева, Т. Ф. Райченко, А. А. Чайченко и др. //Металлургия марганца. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. -Тбилиси, 1977. – С.107-110.

УДК 669.74

Шварцер Д.А.¹, ст. гр. МЕТ-17-1мд, Воденнікова Ок.С.¹, к.т.н., доц.,
Воденнікова Л.В.², ст. викладач

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ МІЦНОСТІ МАРГАНЕЦЬВМІСНИХ БРИКЕТІВ

Запорізька державна інженерна академія,

¹кафедра металургії,² міжфакультетська кафедра загальноосвітніх дисциплін

Проаналізовано вплив різних факторів на характеристики міцності марганецьвмісних брикетів при низьких температурах та нагріванні до 1000 °С.

Проанализировано влияние различных факторов на характеристики прочности марганецсодержащих брикетов при низких температурах и нагревании до 1000 °С.

Вступ. Аналіз сучасного стану питання отримання моношихтових брикетів [1]-[9] показав, що їх використання значно покращує техніко-економічні показники роботи феросплавних печей та є перспективним напрямом досліджень. Брикети можуть ефективно перероблятися в феросплавному виробництві, замінюючи агломерат, окатиші, шлакоутворюючі матеріали, забезпечуючи економію коксу. При використанні марганецьвмісних брикетів для виробництва феросилікомарганцю знижується питома витрата електроенергії на 25% та збільшується продуктивність печі на 35% [10].

Постановка завдання. Завдання роботи – оцінити вплив різних факторів на характеристики міцності марганецьвмісних брикетів, які придатні для проплавки феросплавної печі та не руйнуються на її колошнику.

Матеріал і методика дослідження. Для приготування марганецьвмісних брикетів використовували сирі матеріали - флотаційний марганцевий концентрат, марганцевий концентрат 1 сорту різної фракції та газове вугілля у якості відновника (табл. 1). Різні фракції концентрату і вугілля отримали шляхом послідовного дроблення і відсіву більших фракцій того ж матеріалу.

В якості речовини, що пов'язує, використовували рідку сульфід-спиртову барду (ССБ) з щільністю 1,15 г/см³, яка містить 54% сухих і 8% мінеральних речовин при щільності 1,27 г/см³ та содовосилікатне рідке скло щільністю 1,48 г/см³ та відношенням числа грам-молекул SiO₂ і Na₂O від 2,65 до 3,0.

Дослідження хімічного складу шихти проводили за допомогою хімічного аналізу, а гранулометричний склад визначали за допомогою ситового аналізу згідно загальноприйнятої методики.

Брикетування марганецьвмісної сировини пропонується проводити в холодному стані при тиску пресування від 150 кг/см² до 500 кг/см², а при нагрівання від 180 °С до 1000 °С при тиску від 150 кг/см² до 750 кг/см² на електрогідравлічному пресі ПСУ-10. Одночасно готувалася партія з 7 брикетів циліндричну форми діаметром 40 мм та висотою 40 мм.

Як в холодному стані, так і після нагрівання до 1000 °С, міцність брикетів

визначали за двома основними показниками – числом скидань без руйнування з висоти 0,3 м та 2 м, а також міцність на розчавлювання [11]. Після нагрівання число скидань з висоти 2 м визначали відразу по витягу брикетів з муфельній печі ПМ-10, а міцність на роздавлювання визначали після охолодження брикету на випробувальній машині ZD-10/90.

Таблиця 1 - Хімічний склад вихідних матеріалів

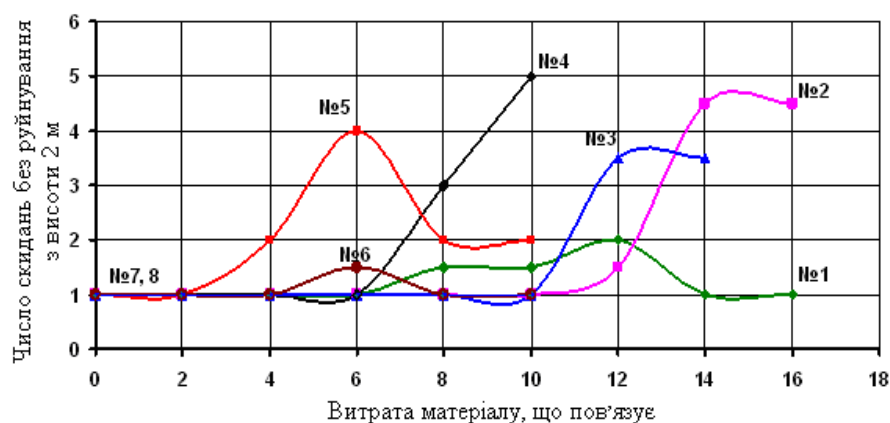
№ п/п	Хімічний склад, %	Матеріал				
		марганцевий концентрат 1 сорту			марганцевий флото- концентрат	газове вугілля
		Фракція, мм				
		<1	<3	<7	<0,2	<1, <3, <7
1	SiO ₂	15,28	16,78	13,63	26,78	-
2	Al ₂ O ₃	1,86	1,86	1,77	1,32	-
3	Fe _{заг}	2,33	3,15	2,18	2,31	-
4	CaO	3,47	3,77	3,16	3,82	-
5	MgO	1,68	1,56	1,62	1,53	-
6	Mn _{заг}	39,21	37,03	40,81	32,08	-
7	P	0,21	0,21	0,23	0,27	-
8	н.п.п.	14,46	14,49	14,21	13,37	-
9	S	-	-	-	-	0,79-1,46
10	зола	-	-	-	-	2,76-4,40

Пористість марганецьвмісних брикетів визначали за стандартною методикою [12], шляхом перерахунку з даних справжньої щільності та щільності, що здається.

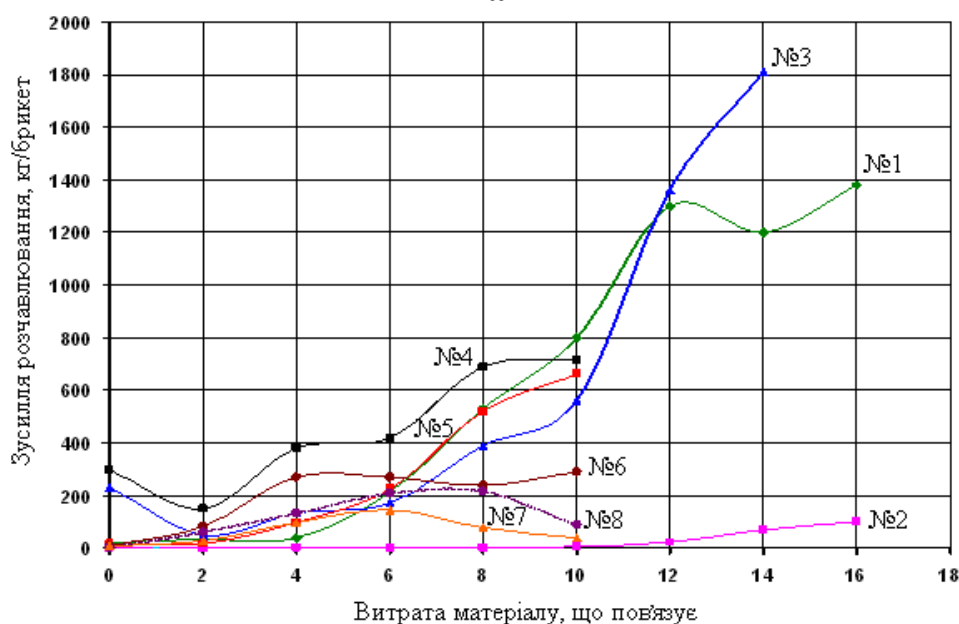
Відновлюваність брикетів визначали по втраті ваги в атмосфері аргону при температурі 1000 °С. Втрату ваги фіксували по імпульсу від електромеханічного датчика Е-2ДМ, який через потенціометр ЕПП-09 фіксував спад ваги з точністю зважування 0,012 р.

Результати досліджень. При дослідженні характеристик міцності марганецьвмісних брикетів при низьких температурах вивчали вплив на них витрати матеріалу, що пов'язує, (сульфіт-спиртової барди) та фракції марганцевого концентрату й газового вугілля. Експериментальним шляхом було визначено, що зі збільшенням крупності марганцевого концентрату від 0,2 мм до 7 мм оптимальна витрата сульфід-спиртової барди знижується від 14% до 10% (рис. 1), а для газового вугілля крупністю < 7 мм оптимальна витрата становить 6%.

Дослідження впливу виду та кількості матеріалу, що пов'язує, на характеристики міцності марганецьвмісних брикетів при нагрівання до 1000 °С показують, що при використанні у якості матеріалу, що пов'язує, рідкого скла (табл. 2) як самостійно (у кількості 14%), так і в комбінації з сульфід-спиртовою бардою (у кількості 6%) практично при всіх температурах має нижчі значення (наприклад, при T=1000 °С в чотири рази), чим при використанні сульфід-спиртової барди.



а



б

а – залежність числа скидань без руйнування з висоти 2 м від витрати матеріалу, що пов'язує;

б – залежність зусилля розчавлювання від витрати матеріалу, що пов'язує;

№ 1, 2, 3, 4 – марганцевий концентрат фракції <0,2 мм; <1 мм; <3 мм; <7 мм відповідно;

№ 5, 6, 7, 8 – газове вугілля фракції <0,2 мм; <1 мм; <3 мм; <7мм відповідно

Рисунок 1 - Залежність показників міцності марганцевмісних брикетів від витрати і фракції необпаленого марганцевого концентрату та газового вугілля

Для визначення ступеня взаємодії різного виду марганцевмісної сировини з відновником при нагріванні були зняті криві втрати ваги при температурі 1000 °С. Експериментальним шляхом було визначено, що в брикетах з необпаленого марганцевого концентрату з газовим вугіллям, де марганцевий концентрат містить значні кількості вищих оксидів MnO_2 і Mn_2O_3 , йде активна взаємодія кисню цих оксидів з вугіллям, в результаті чого втрата

ваги з брикету складає 27,4% (табл. 3). У брикетах з обпаленого концентрату, в якому окисли марганцю знаходяться головним чином у вигляді Mn_3O_4 , взаємодія з газовим вугіллям має місце, але в меншій мірі і втрата ваги становить лише 18,3%. У брикетах з малофосфористого шлаку, де все окиси марганцю знаходяться в вигляді манганозита MnO або тефроїта $2MnO \cdot SiO_2$, взаємодія з газовим вугіллям практично відсутня і втрата ваги в межах 7,9% отримана за рахунок летючих газового вугілля, якого в брикеті близько 20%.

Таблиця 2 – Залежність характеристик міцності брикетів з марганцевого невивпаленої концентрату з газовим вугіллям від виду матеріалу, що пов'язує

Температура нагріву, °С	Вид матеріалу, що пов'язує, та його витрата, %							
	12% сульфит-спиртової барди		14% рідкого скла		*6% рідкого скла+ 6% сульфит-спиртової барди		**6% сульфит-спиртової барди +6% рідкого скла	
	число скидань з висоти 2м	міцність на роздавлювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2м	міцність на роздавлювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2м	міцність на роздавлювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2м	міцність на роздавлювання, кг/см ²
500	5,0	1030	1	170	1	150	1	275
600	9,0	595	1,5	130	2	75	7	230
700	7	430	7,5	195	2	90	7	190
800	6	330	4,0	135	2	60	7	145
900	6	330	3,5	85	2,5	25	5,5	90
1000	5	200	2,0	45	1,2	20	3,5	25

Примітка: *6% рідкого скла змішані з усім відновником і на всю масу додавали 6% сульфит-спиртової барди;

** 6% сульфит-спиртової барди змішані з усім відновником і на всю масу додавали 6% рідкого скла

Таблиця 3 - Залежність втрати ваги з марганецьвмісних брикетів при нагріванні до 1000 °С від виду сировини

Час, хв.	Втрати ваги, %	
	необпалений концентрат з відновником	обпалений концентрат з відновником
1	-	1,66
2	2,08	15,0
3	18,3	17,3
4	26,5	17,5
5	26,5	17,5
6	26,9	18,3
7	27,4	18,3

Для встановлення залежності руйнування при нагріванні до 1000 °С марганецьвмісних брикетів (табл. 4) з марганцевого флотоконцентрату та марганцевого концентрату від присутності відновника (газового вугілля) брикетування проводили при тиску 150 кг/см². Було визначено, що брикети з

необпаленого марганцевого концентрату без відновника зберігають міцність на розчавлювання в межах 1900 кг/см^2 до температури 500°C , тобто до вигорання сульфит-спиртової барди, і після подальшого нагрівання міцність на розчавлювання їх різко падає до 150 кг/см^2 .

Таблиця 4 – Залежність характеристик міцності марганецьвмісних брикетів від виду сировини та наявності відновника при нагріванні до 900°C

Темпе- ратура нагрів- у, °С	Вид марганецьвмісної сировини					
	марганцевий флотоконцентрат		необпалений марганцевий концентрат			
	відновник присутній	відновник присутній	відновник не присутній		відновник присутній	
	Характеристика міцності					
	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²
180	17	-	3,5	-	3,5	1360
500	-	-	6,5	1900	5	1030
600	1,5	465	2	970	9	595
700	2,5	235	1	400	7	430
800	5,0	205	1	240	6	330
900	3,5	460	2,5	190	6	330

Збільшення тиску пресування від 150 кг/см^2 до 500 кг/см^2 (табл. 5) для всіх видів марганецьвмісної сировини призводить до зниження характеристик міцності брикетів при нагріванні, що пояснюється зниженням пористості при збільшенні тиску і підвищеним роззміцненням брикетів, тому оптимальним тиском брикетування слід вважати 150 кг/см^2 .

Дослідження залежності характеристик міцності від вмісту відновника показують, що збільшення вмісту газового вугілля в брикеті від 20% до 30% (табл. 6) майже вдвічі підвищує характеристики міцності брикетів при 1000°C (міцність на розчавлювання збільшується з 200 кг/см^2 до 440 кг/см^2 та уповільнюється руйнування брикету з висоти 2 м з 5 скидань до 12 скидань), а подальше збільшення вмісту вугілля до 40% зберігає міцність на колишньому рівні. Це пояснюється тим, що при 30% вмісті вугілля в брикеті необхідна суцільність коксового скелета вже досягається і подальше збільшення вмісту вугілля не має для цієї мети сенсу.

Для з'ясування ступеня впливу атмосфери випалу брикетів при нагріванні, брикети з необпаленого концентрату з вугіллям нагрівали в відновній атмосфері (табл. 7), після чого випробовували на міцність. Відновну атмосферу створювали шляхом засипання поверх брикетів, покладених в коробку, шару газового вугілля. Експериментально було встановлено, що ступінь окислення атмосфери практично не впливає на зміну характеристик міцності брикетів при температурах 500°C та 900°C . Летючі газового вугілля, що виділяються, навіть в атмосфері повітря створюють всередині брикету відновне

Таблиця 5 – Залежність характеристики міцності марганцевмісної сировини від тиску пресування при нагріванні до 1000 °С

Темпе- ратура нагрі- ву, °С	Вид марганецьвмісної сировини									
	необпалений марганцевий концентрат						обпалений марганцевий концентрат			
	Тиск пресування, кг/см ²									
	150		300		500		150		300	
	Показники міцності									
	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²
180	3,5	1360					4	500	1	670
500	5	1030	2,5	790	2	1485	2	410	1,5	560
600	9	595	5	330	2	185	2,5	300	1,5	360
700	7	430	8	300	2	75	2	190	1,5	275
800	6	330	8,35	330	2	75	2	90	1	140
900	6	330	7,5	440	1,5	80	1	55	1	25
1000	5	200	5	160	1	30	1	30	0	0

Таблиця 6 - Вплив вмісту газового вугілля на показники міцності при нагріванні до 1000 °С

Характеристика міцності	Вміст газового вугілля у брикетах з необпаленого марганцевого концентрата, %						
	20	26	28	30	32	34	40
Число скидань з висоти 2 м	5	7	7	12	7	7,5	10
Міцність на розчавлювання, кг/см ²	200	160	175	440	325	430	-

газове середовище і запобігають розміцненню за рахунок реагування його з киснем повітря.

Таблиця 7 – Вплив атмосфери нагрівання марганцевмісних брикетів на характеристики міцності

Темпе- ратура нагрі- ву, °С	Необпалений марганцевий концентрат			
	окислювальна атмосфера		відновлювальна атмосфера	
	Характеристики міцності			
	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²	число скидань з висоти 2 м	міцність на роздав- лювання, кг/см ²
500	5	1030	3	750
900	6	330	4	300

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Визначено оптимальний гранулометричний склад складових матеріалів марганцевмісних брикетів, що забезпечує отримання найбільших значень характеристик міцності як в холодному стані, так і при нагріванні: для марганцевого концентрату фракція ≤ 3 мм, а для газового вугілля - фракція від 0,1 мм до 1 мм.

2. Встановлено, що найбільшу міцність на роздавлювання (до 1900 кг/см²) мають брикети з необпаленого марганцевого концентрату без відновника при температурі нагрівання 500 °С, що обумовлено вигоранням матеріалу, що пов'язує (сульфіт-спиртової барди), збільшення ж температури нагрівання до 900 °С зменшує міцність на роздавлювання до 190 кг/см².

3. Показано, що збільшення тиску пресування від 150 кг/см² до 500 кг/см² для всіх видів марганцевмісної сировини призводить до зниження міцності на роздавлювання при нагріванні від 180 °С до 1000 °С, що пояснюється зниженням пористості при збільшенні тиску і підвищеним розміцненням брикетів, тому оптимальним тиском пресування слід вважати 150 кг/см².

4. Встановлено, що збільшення вмісту відновника (газового вугілля) від 20% до 30% в марганцевмісному брикеті майже вдвічі підвищує характеристики міцності брикетів при 1000 °С, що пояснюється тим, що при 30% вмісті вугілля в брикеті необхідна суцільність коксового скелета вже досягається і подальше збільшення вмісту вугілля не має для цієї мети сенсу.

4. Показано, що вид атмосфери випалу брикетів (окислювальної або відновної) при нагріванні до 900 °С істотно не впливає на характеристики міцності марганцевмісних брикетів, що пояснюється створенням всередині брикету відновного газового середовища, яке запобігає розміцненню брикету за рахунок реагування його з киснем повітря.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Жунусов, А. К.** Metallurgическая переработка марганцевых руд месторождения “Тур” и “Западный Камыс” [Текст]: Монография / А. К. Жунусов, Л. Б. Толымбекова. - Павлодар : Кереку, 2016. - 209 с.-

ISBN 978-601-238-675-2

2. **Пожидаев, Ю. В.** Подготовка и переработка минерального сырья [Текст]: Учебное пособие / Ю. В. Пожидаев, Н. Г. Кривошеина. - Новокузнецк-Юрга: Сибирский государственный индустриальный университет, 2005. - 187 с. - ISBN 5-7806-0215-8.

3. **Кусков, Б. В.** Брикетирование железорудного сырья для металлургической промышленности [Текст] / Б. В. Кусков, А. В. Корнев, Д. В. Сухомлинов // Записи горного института. Т 202. – Санкт-Петербург, 2013.- С.107-110.

4. **Металлургия** [Электронный ресурс] – статьи – 2014-2018 – Режим доступа: <https://metallurgy.zp.ua>.–Дата доступа: вересень 2018. – Назва з екрана.

5. **Капельницкий, В. Г.** Исследование процесса окускования тонкодисперсных силикомарганцевых шихт [Текст]/ В. Г. Капельницкий, В. В. Касьян, А. Г. Кучер, Ю. П. Пашков, Л. Я. Гринберг //Сталь. – 1974. - №8. – С.710-13.

6. **Гладких, В. А.** Особенности восстановления кремния из брикетированных марганецсодержащих шлаков при производстве силикомарганца [Текст]/ В. А. Гладких, М. И. Гасик // Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства. – Днепропетровск.: Системные технологии, 1999. – С.167-171.

7. **Елишевич, А. Т.** Брикетирование угля со связующими [Текст] / А. Т. Елишевич. - М: Недра,1972. – 216 с.

8. **Дуррер, Р.** Металлургия ферросплавов [Текст]/ Р. Дуррер, Г. Фолькерт; пер с нем.- М.: Металлургия, 1976. - 480 с.

9. **Бережной, Н. Н.** Окомкование тонкоизмельченных концентратов железных руд [Текст] / Н. Н. Бережной, Г. В. Губин, Л. А. Дрожилов. - М.: Недра, 1971.- 176 с.

10. **Садовский, Н. Г.** Исследование технологии выплавки металлического марганца при использовании бесфосфористого шлака с пониженным содержанием кремнезема [Текст] / Н. Г. Садовский, М. И. Гасик // В сб. “Металлургия марганца”. Второе Всесоюзное совещание. -Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С.140-141.

11. **Лурье, Л. А.** Брикетирование в металлургии [Текст] /Л. А. Лурье. – М.: Металлургиздат, 1963. - 324с.

12. **ГОСТ 8462-85.** Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе [Текст]; утверждён и введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства с 18.01.1985 г. №11. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1985, ИПК Издательство стандартов, 2001. – 6 с.

УДК 669.18

Бабич В.Г., ст.гр. МЕТ-17-мз, Скачков В.О., д.т.н., проф.
**ДОСЛІДЖЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У СТАЛЯХ
ПІСЛЯ РАФІНУЮЧИХ ПЕРЕПЛАВІВ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проаналізовано вплив технологічних параметрів рафінуючих переплавів на показники якості сталі за вмістом і типам неметалевих включень.

Проанализировано влияние технологических параметров рафинирующих переплавок на показатели качества стали по содержанию и типам неметаллических включений.

Вступ. Більша або менша кількість включень існує в будь-якій сталі у відповідності з її складом і умовами виробництва. Зазвичай кількість неметалевих включень в сталі не перевищує 0,1%. Однак у зв'язку з їх малими розмірами число включень, в цілому, дуже велике. Неметалеві включення в сталі є чужорідними тілами, що порушують однорідність її структури, тому їх вплив на механічні та інші властивості може бути значним. При деформації в процесі прокатки, кування, при локальних місцевих навантаженнях неметалеві включення, особливо неправильної форми з гострими краями і кутами, грають роль концентраторів напруги і можуть викликати утворення тріщин, які є в подальшому осередком руйнування сталі. Вкрай негативний вплив роблять неметалеві включення на ударну в'язкість сталі [1].

Умови утворення включень в сталі після рафінуючих переплавок дещо відрізняються від умов утворення включень в зливках мартенівської або електродугової сталі. Після рафінуючих переплавок (електрошлакового, вакуумно-дугового і електронно-променевого), як правило, вміст неметалічних включень знижується. При кожному способі переплавки зниження вмісту неметалевих включень проявляється по-різному. Крім того, вміст неметалевих включень в переплавленому металі залежить від технології і умов. Для з'ясування умов утворення включень в сталі після рафінуючих переплавів розглянемо результати досліджень забрудненості включеннями сталі після переплавів [2].

Постановка завдання. Завдання роботи - проаналізувати вплив технологічних параметрів рафінуючих переплавів на показники якості сталі.

Матеріал і методика досліджень. Дослідження неметалічних включень у сталях різних марок, після рафінуючих переплавів.

Результати досліджень. В оптимальних умовах електрошлакової переплавки значно знижується вміст кисневих і сульфідних включень і в деякій мірі нітридних включень. За оптимальних умов вакуумно-дугового переплаву значно знижується вміст кисневих включень, дещо менше – нітридних і сульфідних. Електронно-променевий переплав при оптимальних умовах знижує

вміст кисневих, сульфідних і нітридних включень [3].

При невиконанні оптимальних умов метал після переплаву може мати таку ж або навіть більшу забрудненість, ніж вихідний.

До технологічних факторів, що мають важливе значення для отримання високої якості металу, відносяться спосіб виплавки електродів, конструкції установок, розміри кристалізаторів, розрідження при вакуумних переплавах, склад шлаку при електрошлакових переплавах, електричні режими переплаву та ін.

Найбільш широко поширений електрошлаковий переплав, дещо менше вакуумний дуговий і ще в стадії випробування знаходиться електронно-променевий переплав.

Існують різні пояснення зниження забрудненості сталі при вакуумно-дуговому і електронно-променевому переплаві. Вважається, що видалення кисню частково відбувається завдяки випаровуванню газоподібних оксидів при проходженні металу через вакуумовану зону, а також внаслідок випаровування з поверхні розплавленого металу. Припускають також, що має місце процес спливання включень на поверхню металеві ванни і дисоціація їх на цій поверхні [4].

Видалення сірки при електрошлаковому переплаві пояснюють зв'язуванням її з компонентами шлаку, а при електронно-променевому переплаві - випаровуванням.

Найбільше зниження вмісту азоту спостерігається при електронно-променевому переплаві, передбачається, що видалення азоту пов'язано з випаровуванням його в вакуумі.

При електрошлаковому переплаві нітридні включення (нітриди титану) частково спливають в зону шлаку і внаслідок цього вміст нітридів в сталі дещо знижується [5].

Для з'ясування умов утворення включень в сталі після рафінуючих переплавів розглянемо результати досліджень забрудненості включеннями сталі після переплавів.

Електрошлаковий переплав застосовують для сталей багатьох марок, в яких присутність волосовин небажано. Досліди по електрошлаковому переплаву сталі ШХ15 були проведені під флюсом, що містить CaF_2 . Шлакова ванна була захищена аргоном. При переплаві вміст сірки понизився з 0,013-0,015% до 0,008-0,009%.

Істотне поліпшення було відзначено при контролі металу на волосовини і на неметалеві включення (табл. 1). Поверхня злитків була чистою і не вимагала обдирання. Сталь мала підвищену пластичність і ударну в'язкість на зразках, вирізаних поперек волокна. Більші включення витягуються з металу швидше, ніж дрібні. Чим вищий вміст включень, тим швидше віддаляються вони з металу. У великих краплях вміст включень зменшується повільніше, ніж в дрібних. Транспортування включень в поверхневий шар відбувається завдяки вихроподібним потокам металу всередині рухомої краплі. Включення, які опинилися на межі шлак-метал, поглинаються шлаком.

Вивчаючи вплив кисневого потенціалу в газовій фазі на видалення сірки і

неметалевих включень при електрошлаковій переплавці, встановили умови видалення сірки і, зокрема, визначили, що основним видом включень в сталі ШХ15, переплавленої під шлаком системи Al_2O_3 - CaP_2 , є високодисперсні частки глинозему. Включення віддаляються шляхом спливання.

Таблиця 1 - Неметалеві включення і волосовини в заготівля діаметром 120 мм сталі ШХ15 після електрошлакового переплаву

Спосіб виплавки	Оцінка неметалевих включень в максимальних балах		Оцінка волосовин на ступінчастій обточці	
	оксидів	сульфідів	число	сумарна протяжність, мм
Основна електропіч	4,5	1,0	3	17
Електрошлаковий переплав	1,0	1,0	0	0

Видалення зі сталі неметалевих включень при вакуумно-дуговому переплаві відбувається внаслідок їх спливання. При швидкості наплавлення злитка 40 см/г включення діаметром 8 мкм і менше не встигають спливати. Цим пояснюється присутність включень таких розмірів в сталі з вакуумно-дугової печі. Включення, що спливали утворюють на поверхні розплавленого металу шлак. Шар його може досягати такої товщини, що ускладнює горіння дуги.

Дані табл. 2 показують, що при електрошлаковому переплаві об'ємна частка включень зменшується. Ще більшою мірою зменшується об'ємна частка включень після вакуумного переплаву. Розподіл включень по групам розмірів дозволяє зробити висновок, що в металі після переплавок, так само як і в початковому металі, переважна кількість включень має розміри <6 мкм.

Таблиця 2 – Об'ємна доля і розподіл за розміром кисневих включень в злитках сталі ШХ15, виплавленої різними способами

Спосіб виплавки	Об'ємна частка включень, %	Кількість включень, %, за розмірами, мкм		
		<6*	6-12	>12
Основна електропіч	0,0126	93,9	5,6	0,5
Електрошлаковий переплав	0,0084	98,0	1,9	0,1
Вакуумно-дуговий переплав	0,0032	96,2	3,8	0,0

Примітка* Мінімальний врахований розмір включень 1,7 мкм

Електрошлаковий переплав істотно знижує вміст сірки (на 10-60 %), дещо знижує вміст кремнію (на 5-30 %). Ці зміни залежать від складу шлаку. Вакуумно-дуговий переплав трохи знижує вміст марганцю (на 5-25 %) і сірки (до 20%). Для отримання низького вмісту сірки в металі вакуумно-дугового переплаву використовують для електродів метал, який містить понад 0,006 % S.

Електронно-променевий переплав істотно знижує вміст марганцю (на 50-80%), сірки (на 20-60%) і дещо знижує вміст хрому (на 5-15 %). Вміст кисню при всіх способах переплавки (при оптимальній технології) знижується: після електрошлакового переплаву на 30-60 %; вакуумно-дугового – на 50-70 % і електронно-променевого – на 50-80 %.

Вміст азоту зменшується помітно тільки при електронно-променевому переплаві (на 50-80%). Після електрошлакового і вакуумно-дугового переплаву вміст азоту знижується на 10-30%.

При вакуумно-дуговому переплаві і особливо при електронно-променевому переплаві вміст таких домішок, як свинець, олово, сурма, цинк знижується приблизно на порядок (з тисячних до десятитисячних доль відсотка).

Для визначення забрудненості металу використовувалися плавки масового поточного виробництва. Результати такого, дослідження наведені в табл. 3 для прутків розміром 20-40 мм. Дані показують, що електрошлаковий переплав повністю усуває оцінки великими балами, характерними для металу звичайних плавов.

Таблиця 3 - Неметалеві включення в металах з основної електропечі і після електрошлакового переплаву

Спосіб виплавки	Число зразків	Вид включень	Кількість зразків (%), забруднених включеннями, бал								
			0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Основна електропіч	300	Оксиди	0	0	18,0	26,0	45,3	5,3	2,0	2,7	0,7
		Сульфід	0	0	30,3	49,0	20,7	0	0	0	0
		Глобули	0	45,4	19,3	15,7	15,3	2,3	0,3	0,7	1,01
Електрошлаковий переплав	180	Оксиди	0	61,2	35,5	3,3	0	0	0	0	0
		Сульфід	61,1	37,3	1,7	0	0	0	0	0	0
		Глобули	0	82,7	16,7	0,6	0	0	0	0	0

Істотно знижуються і середні бали (підрховані з максимальних оцінок на шліфах) для оксидних, сульфідних і глобулярних включень. Особливо значно знижуються бали по сульфідам: при збільшенні 100 сульфідні включення на 61,1 % шліфів невиразні і оцінюються балом 0. Таким чином, електрошлаковий переплав усуває скупчення включень і окремі включення, які оцінюються балом >2.

Дослідження включень в сталі ШХ15 дозволило також виявити особливості утворення включень в металі при рафінуючих переплавах. У табл. 4 наведено розподіл полів зору, забруднених включеннями, відокремленими і комплексними.

Дані показують, що в плавці основної дугової печі з числа полів зору, мають включення оксидів (232 поля зору), 40 % містять включення оксидів і сульфідів, 12 % містять включення оксидів, сульфідів і нітридів, тобто можна з упевненістю вважати, що не менше 52 % оксидних включень розташовані в міжвісських просторах.

Для плавов електрошлакового переплаву відповідно не менше 46 % оксидів для однієї плавки і 37 % оксидів для іншої розташованих в міжвісських ділянках. Нітридні включення (нітрид титану) також часто розташовані в міжвісських ділянках, так як із загального числа полів зору з включеннями нітридів титану частка полів зору, в яких нітрид розташовується разом з

сульфідами і оксидами, становить для основної електродугової плавки 48 %, а для електрошлакового переплаву 25 і 50 % відповідно.

Таблиця 4 – Розподіл оцінок полів зору по типам включень

Спосіб виплавки	Число переглянутих полів зору	Число полів зору з різними типами включень					
		оксидами	нітридами	оксидами і сульфідами	оксидами і нітридами	оксидами, сульфідами і нітридами	нітридами і сульфідами
Основна електропід	1065	110	36	93	1	28	5
Електрошлаковий переплав	690	32	4	16	1	3	1

Дані про розміри включень і розташуванні їх по відношенню до дендритних структур дозволяють дати загальні уявлення про процес утворення включень при рафінуючих переплавах.

Прийнято вважати, що при рафінуючих переплавах сталь очищається внаслідок спливання включень.

Слід зауважити, що спливати можуть тільки екзогенні включення, якщо вони є в металі електрода. Що стосується основної маси включень, що мають в основному розміри до 6 мкм, то ці включення, мабуть, в рідкому металі відсутні і утворюються під час кристалізації злитків з розчиненого в рідкій сталі кисню і присутніх в сталі розкислювачів або легуючих компонентів.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Електрошлаковий, вакуумно-дуговий і електронно-променевий способи переплавки підвищують чистоту сталі в 1,5-4 рази, але ступінь зменшення забрудненості для кожного методу може коливатися в значних межах.

2. Порівняння однократних переплавок показує, що найбільш чистий метал може бути отриманий при оптимальних варіантах електронно-променевого переплаву. Результати показують оптимальні варіанти електрошлакового переплаву. Дещо гірше метал вакуумно-дугового переплаву (дослідні плавки). Найменшу забрудненість мають вакуумно-дугова і електронно-променева сталі, переплавлені з електродів електрошлакової.

3. При електрошлаковому і електронно-променевому переплавах значно знижується вміст оксидних і сульфідних включень, дещо зменшується вміст нітридів. При вакуумно-дуговому переплаві значно знижується вміст оксидів, трохи - сульфідів і нітридів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Павлов, В.А.** Спецэлектрометаллургия сталей и сплавов: учебное пособие [Текст] / В.А. Павлов, Е.Ю. Лозовая, А.А. Бабенко. - Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2018. — 168 с.

2. Электршлаковий переплав. Раздел курса «Специальные процессы электроплавки» [Текст] / Сост. Е.А. Казачков, А.Д. Чепурной. - Мариуполь:

ПГТУ, 1995. - 82 с.

3. **Поволоцкий, Д.Я.** Электрометаллургия стали и ферросплавов: учебник для вузов [Текст] / Д.Я. Поволоцкий, М.А. Рощин М.А. Рысс, А.И. Строганов, М.А. Ярцев. - М.: Metallurgy, 1984. — 568 с.

4. **Бакст, В.Я.** Спецэлектрометаллургия сталей и сплавов [Текст]: конспект лекций / В. Я. Бакст. - Мариуполь: ПГТУ, 2007. - 90 с.

5. **Луценко В.Т.** Специальные процессы электроплавки стали [Текст]: учеб. пособие / В.Т. Луценко, В.А. Павлов, С.П. Бурмасов. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. - 67 с.

УДК 669.187

Сидоренко О.О., ст. гр. МЕТ-17-1мз, Мосейко Ю.В., к.пед.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕПЛАВУ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВІДХОДІВ
МЕТОДОМ ЕШП**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проведено аналіз переплаву відходів від різних металургійних циклів методом електрошлакового переплаву.

Проведено анализ переплава отходов от разных металлургических циклов методом электрошлакового переплава.

Вступ. Накопичення металевих відходів у вигляді стружки є досить актуальною проблемою металургійних підприємств. Переробка таких відходів вимагає спеціального устаткування, якого немає на заводах, а це дозволило б ефективно утилізувати відходи такого виду.

При виготовленні різноманітних деталей машин та механізмів відходи металу в стружку складають близько 25-40 %. Якщо стружку пускати в переділ за відомими технологіями, то це призводить до збільшення витрат (необхідні операції підготовки, очищення, пакетування стружки), а також збільшує втрати металу внаслідок вигару, який досягає 20-30 %.

Є безліч технологій, що дозволяють переплавляти металеву стружку, і пропонується схема по переробці стружки в печах електрошлакового переплаву може бути альтернативою існуючим і застосовуватися в тих випадках, коли її використання виявляється економічно більш вигідним і технологічно обґрунтованим.

Серед різних способів вторинних рафінувальних переплавів: ВДП, ЕШП, ПДП, ЕПП – найбільше для рециклінгу металургійних відходів підходить електрошлаковий переплав, який є ресурсо- та енергозберігаючою технологією.

До такої технології слід віднести переплав відпрацьованих роликів системі вторинного охолодження МБЛЗ, стружки, зношених панелей мідних кристалізаторів, листової обрізи та ін. (табл. 1).

В технології мало місце багаторазове використання у суміші зі свіжим флюсом АНФ-6 відпрацьованого флюсу тієї ж марки з його долею до 80%, а в деяких випадках використання доменного шлаку для заміни свіжого флюсу АНФ-6. Даними розробками були вирішені наступні принципові питання.

Постановка завдання. Завдання роботи – проаналізувати технологію переплаву відходів від різних металургійних циклів методом електрошлакового переплаву.

Результати досліджень.

Підготовка електродів, що витрачаються. У зв'язку з використанням металургійних відходів різного розміру та форми питання виготовлення з них електродів, що витрачаються стало питанням розмірної комплектації, яка повинна була відповідати наступним вимогам:

- з'єднання різних видів відходів зварюванням повинно виключити падіння нерозплавлених кусків металу при переплаві у металеву ванну;

- зварні шви, які з'єднують куски відходів в складову електроду, що витрачається, потрібних розмірів, повинні мати ідентичний або близький до металу, що переплавляється, хімічний склад. При значному відхиленні хімічного складу протяжність зварних швів повинна бути мінімальною і, відповідно, розмір зварюваних кусків максимальним.

Таблиця 1 – Параметри електрошлакового переплаву металургійних відходів

Вид відходів	Піч	Перетин кристалізатора	Перетин електрода, що витрачається	Схема переплаву	Склад флюсу	Швидкість переплаву	Марка сталі
Ролики МБЛЗ	ЕШП-20ВГ-ІІ2	550*830 605*865	300...380	Біфілярна 2-електродна	20% свіжого 80% відпрацьованого	700...800	25Х1МНШ
Мідні панелі кристалізаторів	УШ-164-02	250	100...150	Монофілярна	Криоліт +АНФ-6-1	250...300	М2
Старогодні рейки	ЕШП-20ВГ-ІІ2	200*600	200*600	Біфілярна 2-електродна	100% свіжого АНФ-6	900...1100	М76
Обрізь	ЕШП-20ВГ-ІІ2	350*1900	165*780	Біфілярна 4-електродна	20% свіжого 80% відпрацьованого	1250...1350	АБ2Ш2 17Г1СУ 10Г2ФБ
Стружка	УШ-164-02	180*130	50*60	Монофілярна	100% свіжого АНФ-6	52...72	5ХГ2С-Ш

В таблиці 2 наведено параметри електродів, що витрачаються, виготовлених з листової обрізі різних марок сталі.

Таблиця 2 – Характеристики листової обрізі та виготовлені з неї електроди, що витрачаються

Марка сталі	Кількість листів	Товщина/довжина, мм	Кількість горизонтальних швів	Маса зливка, т	Перетин електрода, що витрачається	Тип кристалізатора	Довжина електрода, що витрачається
АБ2Ш2	5	36/2000	2	13	185*790	ІІ	6200
АБ2Ш2	7	42/2600	1	20,5	300*450	VI	5300
09Г2БШ	15	12/2000	1	8,4	180*780	ІІ	4000
10Г2ФБ	16	15/2100	1	11,2	250*300	ІІ	4300
13Г1СУ	13	12,8/2000	2	12	165*790	ІІ	6200

При виготовленні електрода, що витрачається, з відходів необхідно по різному виконувати горизонтальні та вертикальні зварні шви – відповідно контактною або електрошлаковим зварюванням.

Горизонтальні шви доцільно виконувати по всій довжині стику, щоб виключити падіння розплавлених кусків металу при формуванні “конусу”. У цьому випадку зборку електродів надійно виконувати механічним з’єднанням, наприклад з’єднання відпрацьованих роликів МБЛЗ (рис. 1).

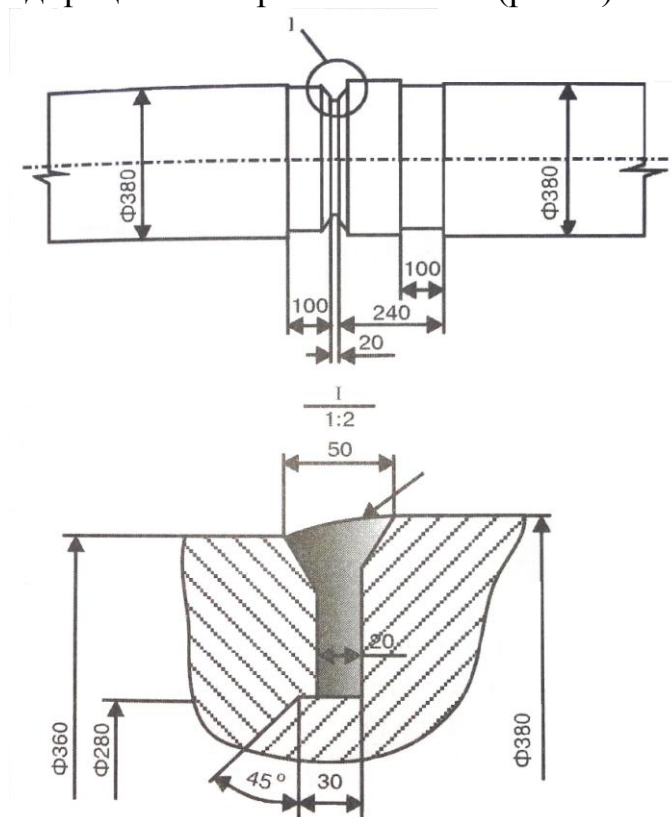


Рисунок 1 – Схема зборки електрода, що витрачається з роликів МБЛЗ

При виплавці крупнотонажних зливків використовують довгомірні електроди, що витрачаються. Тому протяжність вертикальних швів значно збільшується. Для скорочення їх довжини з’єднання окремих деталей в єдиний електрод допускається виконувати переривчастим швом. Причому, основним параметром в цьому випадку стає довжина проміжків. Вона визначається величиною термічної деформації при переплавці у вигляді прогину листа між локальними ділянками зварювання. Прогин не повинен перевищувати товщину шва, щоб виключити торкання листів та їх коротке замикання. Розмірну комплектацію листової обрізі різних марок сталей (АК, 09Г2С, 12Х13, 09Н) вдало поєднували з комплектацією по хімічному складу та отримували годні зливки сталі АБ2Ш2. Схема з’єднання електроду, що витрачається, з листовою обрізі наведено на рисунку 2, а з відпрацьованих рейок на рисунку 3. Останній складається з 10 рейок типу Р50 довжиною 8 м, зібраних в пакет та приварених встик до інвентарної голівки. По висоті підосви рейки з’єднували зварюванням через 1 м.

Деякі відмінності переплавки відходів. Електрод, що витрачається складається з фрагментів листової обрізі або з відпрацьованих свій строк рейок і представляє собою розщеплений електрод з великою площею бокової поверхні, на якій в процесі нагріву при електрошлаковому переплаві

утворюється окалина. Чим більше площа поверхні електрода, тим більше на ній утворюється окалини і тому для утримання хімічного складу вихідного металу в межах ГОСТу або ТУ необхідно вводити відповідну кількість розкислювача. Так, при ЕШП електрод, що витрачається з старогодних рейок кількість присадки Q (кг) алюмінію визначається за наступною формулою:

$$Q = k \cdot S, \quad (1)$$

де S – сумарна зовнішня поверхня не зачищених від окалини рейок, м^2 ;
 $k=0,07-0,72$ – емпіричний коефіцієнт.

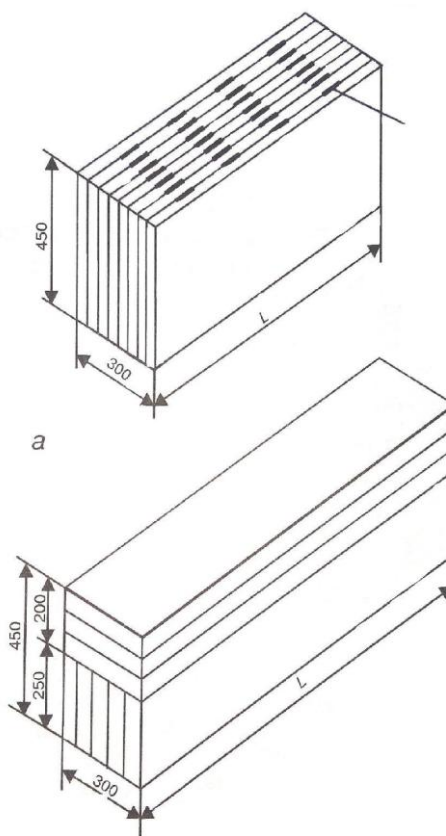


Рисунок 2 – Схема з'єднання електрода, що витрачається, з листової обрізі в залежності від її довжини для отримання зливків (а) і типорозмірів (б)

При переплавці електрода, що витрачається, з листової обрізі питома маса утвореної окалини менша, ніж при переплавці електрода з рейок. Крім того, у зв'язку з тим, що кожен лист, як і кожна рейка, при ЕШП утворює свій конус сплавлення, то приведена поверхня реагування рідкого металу в пливці зі шлаком у випадку переплавки електрода з листової обрізі більше, ніж при переплавці електрода з рейок. Тому витрати алюмінію при переплавці листової обрізі збільшується незначно – на 0,1-0,2 кг/т сталі по зрівнянню з ЕШП монолітних суцільних електродів тієї ж марки сталі.

Флюси для переплавки металургійних відходів. Більшість відходів, які використовуються для переплавки, не піддаються зачистці від окалини. Крім того, більша частка електродів, має велику площу бокової поверхні. В

сукупності це збільшує окислювальну здатність флюсу і зменшує його рафінувальну здатність по відношенню до шкідливих домішок. Тому, як зазначалося вище, приходиться вдаватися до додаткових присадок алюмінію при переплавці.

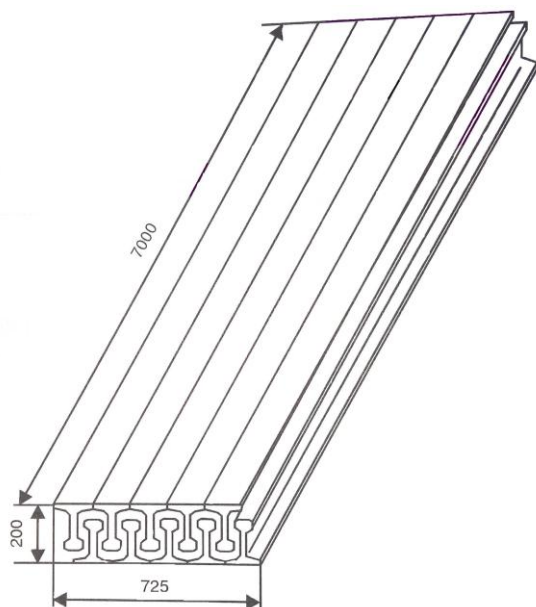


Рисунок 3 – Схема з'єднання електроду, що витрачається, з відпрацьованих рейок

У зв'язку з багатократним використанням відпрацьованого флюсу АНФ-6 до 80 % у суміші із свіжим флюсом тієї ж марки, його розплавлення в тиглі-ковші проводять також з розкисленням алюмінієм, головним чином для зниження концентрації накопиченого в флюсі кремнезему.

Без розкислення, по мірі кратності переплаву флюсу, концентрація в ньому SiO_2 досягає 10-12 %. За рахунок даної технології підготовки флюсу концентрація кремнезему не перевищує 5-6 %. Позитивні результати при ЕШП відходів принесла заміна свіжого флюсу АНФ-6 доменним шлаком до 20% від загальної маси флюсу. Не дивлячись на зростання вмісту кремнезему до 9-10% у флюсі, який заливають у кристалізатор, його окислювальна здатність не підвищилась, а навіть зменшилась, тому що хімічна активність SiO_2 знизилася за рахунок підвищеної концентрації оксиду кальцію. Сірка доменного шлаку, який присаджують до флюсоплавильної печі, видалялась при плавці його в тиглі-ковші до концентрацій, характерних при використанні флюсу АНФ-6. В табл. 3 наведено дані про зміну хімічного складу шлакової ванни при використанні добавок доменного шлаку та без нього на одній із плавок ЕШП відпрацьованих роликів МБЛЗ.

Якість металу зливків ЕШП з металургійних відходів відповідала вимогам держстандартів. Споживчі властивості виробів, виготовлених з такого металу, по стійкості переважають властивості виробів, які використовували раніше, не менш чим в 2 рази. Ефективність ЕШП відходів досягається як в економічному, так і в екологічному відношенні за рахунок скорочення числа етапів підготовки електродів, що витрачаються.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Підготовка електродів, що витрачаються, з відходів металургійних підприємств представляє собою задачу розмірної комплектації у поєднанні з комплектацією по хімічному складу відходів та має ряд особливостей по з'єднанню їх зварюванням.

2. Флюс для переплаву відходів повинен відповідати стандартним вимогам для флюсів ЕШП. Успішно апробована заміна свіжого флюсу АНФ-6 доменним шлаком.

3. Запропонована технологія виготовлення зливків ЕШП з електродом, що витрачається, різних марок для отримання однієї (заданої) марки сталі.

Таблиця 3 - Хімічний склад шлакової ванни при ЕШП сталі 25Х1М1Ф

Момент відбору проби	Вміст, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	MgO	FeO	MnO	S
До ЕШП	8,6/ 6,47*	22,19/ 26,0	12,56/ 5,45	52,88/ 58,6	1,45/ 1,14	0,47/ 0,3	0,35/ 0,34	0,04/ 0,017
Після ЕШП	12,1/ 8,2	22,5/ 22,36	13,52/ 10,65	48,52/ 53,94	1,89/ 1,14	1,12/ 0,95	0,88/ 0,60	0,03/ 0,025

Примітка: * перше значення – при використанні доменного шлаку, друге – без нього

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Полещук М., А.** Электрошлаковое литье – самый прогрессивный способ производства корпусов арматуры высокого давления [Текст] / М.А. Полещук, Л. Г. Пузрин, В. Л. Шевцов // Арматуростроение. – 2009. – № 4. – С.49–54.

2. **Шабалин, В.Н.** Оптимизация технологических параметров ЦЭШЛ стальных фланцев [Текст] / В.Н. Шабалин, В.Г. Радченко, С.Н. Жеребцов, Е.Н. Еремин // Ползуновский альманах. – 2003. – №4. – С.23-25.

3. **Еремин, Е.Н.** Использование технологий электрошлакового переплава для изготовления ответственных деталей применяемых в химической и нефтегазовой промышленности [Текст] / Е.Н. Еремин, В.Г. Радченко, С.Н. Жеребцов // Ползуновский альманах. – 2003. – №4. – С.169-170.

4. **Полещук, М.А.** Электрошлаковое литье заготовок корпусов фланцевых задвижек с приплавлением патрубков [Текст] / М.А. Полещук, Л.Г. Пузрин, В.Л. Шевцов, А.И. Бородин // Электрошлаковая технология. – 2009. – №2. – С.13-17.

5. **Paton, B.E.** Contemporary Electroslag Crucible Melting and casting, and its Future Outlook [Text] / B.E. Paton, B.I. Medovar, G.S. Marinski at al. // Electroslag Technology, Springer-Verlag New York. – 1991. – pp.3-9.

6. **Самуйлов, С. Д.** Электроимпульсная технология брикетирования стружки и других отходов черных металлов [Текст] / Самуйлов С. Д. // Черные металлы. – 2009. – №2. – С.14-19.

7. **Патент №2490340** РФ. Способ брикетирования металлической стружки [Текст] / Р.В. Додон, А.В. Пименов, С.Е. Виноградов и др. // Приоритет 13.12.2011.

8. **Волков, А.Е.** Производство легированной стали методом электрошлакового переплава стружки [Текст] / А.Е. Волков, А.Г. Шалимов // Сталь. – 1989. – №12. – С.27-30.

9. **Жеребцов, С. Н.** Применение технологии электрошлакового переплава стружки высоколегированных сталей и сплавов для получения мерной заготовки [Текст] / С. Н. Жеребцов // Электрометаллургия. – 2012. – № 4. – С.32-34.

10. **Зубер, Д.Л.** Электрошлаковая гарнисажная печь для переработки металлосодержащих промышленных отходов [Текст] / Д.Л. Зубер, О.А. Коченюк, М.Г. Рябков и др. // Электрометаллургия. – 1999. – №4. – С.35-36.

11. **Носоченко, О.В.** Электрошлаковый переплав отработанных роликов МНЛЗ [Текст] / О.В. Носоченко, А.А. Галушка, Н.А. Стовбун, И.В. Капустин // Проблемы спецэлектрометаллургии. – 1999. – №4. – С. 3-7.

12. **Акулов, В.П.** Переплав металлургических отходов на МК “Азовсталь” [Текст] / В.П. Акулов, И.В. Капустин, А.А. Галушка, Н.А. Стовбун // Проблемы спецэлектрометаллургии. – 2001. – №3. – С. 6-9.

13. **Биктагиров, Ф.К.** Применение электрошлакового процесса с нерасходуемыми электродами для плавки, рафинирования и обработки металлов. Сообщение 1 [Текст] / Ф.К. Биктагиров // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2002. – № 4. – С.11–17.

14. **Биктагиров, Ф.К.** Применение электрошлакового процесса с нерасходуемыми электродами для плавки, рафинирования и обработки металлов. Сообщение 2 [Текст] / Ф.К. Биктагиров // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2003. – № 1. – С.5-9.

УДК 669.74

Щербина Р.Г.¹, ст. гр. МЕТ-17-1мд, Воденнікова Ок.С.¹, к.т.н., доц.,
Воденнікова Ол.С.², асистент

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИПЛАВКИ ТА РАФІНУВАННЯ МАРГАНЦЕВИХ СПЛАВІВ

Запорізька державна інженерна академія,

¹кафедра металургії, ²кафедра міського будівництва і господарства

Досліджено особливості виплавки феросилікомарганцю марки МнС17 в плазменно-дуговій печі. Розглянуто особливості процесу рафінування феромарганцю марки ФМн88 сумішами трьохкомпонентної системи CaC_2 - CaF_2 - CaO . Проведено оцінку техніко-економічних показників виплавки МнС17 в дугових та плазменно-дугових печах.

Исследованы особенности выплавки ферросиликомарганца марки МнС17 в плазменно-дуговой печи. Рассмотрены особенности процесса рафинирования ферромарганца марки ФМн88 смесями трёхкомпонентной системы CaC_2 - CaF_2 - CaO . Проведена оценка технико-экономических показателей выплавки МнС17 в дуговых и плазменно-дуговых печах.

Вступ. На сьогоднішній день в феросплавній галузі України спостерігається високий рівень ресурсо- та енергоспоживання, що визначає велику залежність феросплавних підприємств від отримання електроенергії, коксу, марганцевої руди. Марганцеві руди вітчизняних родовищ мають досить низьку якість високий вміст в них шкідливих домішок (фосфору близько межі від 0,16% до 0,22%) і порівняно низький вміст провідного компонента (марганцю близько межі від 19% до 25%). Дана обставина робить у багатьох випадках практично неможливим застосування цих руд на феросплавних заводах без попередньої їх підготовки (збагачення, дефосфорації та інших операцій) [1]-[3].

Аналіз технологічних особливостей виплавки феросилікомарганцю [4] – [7] показав, що використання в шихту тільки марганцевого концентрату або агломерату унеможливорює отримання сплаву з вмістом фосфору менше 0,45%. Для отримання низькофосфористих марок феросилікомарганцю необхідно додавати в шихту малофосфористий шлак, що робить процес виплавки сплаву двухстадійною: на першій стадії з суміші марганцевих концентратів І-го та ІІ-го сортів виплавляють малофосфористий шлак, а на другій стадії вже безпосередньо феросилікомарганець, однак це знижує всі техніко-економічні показники процесу.

Аналіз особливостей отримання рафінованих марганцевих сплавів [8], [9] показав на доцільність питання отримання марганцевих феросплавів зі зниженим вмістом фосфору та вуглецю. Тому на сьогоднішній день питання виплавки та рафінування марганцевих сплавів від домішок є актуальним та

перспективним направленням досліджень.

Постановка завдання. Завдання роботи – оцінити вплив удосконалення технології виплавки та рафінування марганцевих сплавів на підвищення техніко-економічних показників.

Матеріал і методика дослідження. Для виплавки феросилікомарганцю на лабораторній установці дугового плавильного агрегату шихта складалася з марганцевого концентрату II сорту, кварциту, коксу та золи коксу (табл. 1).

Дослідження хімічного складу шихтових матеріалів проводили за допомогою хімічного аналізу, гранулометричний склад визначали за допомогою ситового аналізу згідно загальноприйнятої методики, вологість шихтових матеріалів визначалась безпосередньо перед проведенням дослідних плавок гравіметричним методом.

Таблиця 1 - Хімічний склад шихтових матеріалів

Найменування матеріалу	Масова частка компонентів, %								
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	P	C	зола
Марганцевий концентрат II сорту	36,2	22,6	5,8	1,8	1,9	2,1	0,22	-	-
Кварцит	-	96,7	0,5	0,3	0,9	0,5	-	-	-
Кокс	-	-	-	-	-	-	-	83,4	15,1
Зола коксу	-	39,7	4,3	1,4	21,9	32,3	0,21	-	-

Дослідження проводили за трьома варіантами складу колоші шихти (табл. 2). Відношення твердого вуглецю до марганцю в першому варіанті було аналогічно заводській шихтовці та досягало 0,4, а у другому та третьому варіантах воно склало 0,45 і 0,5 відповідно.

Виплавку феросилікомарганцю марки МнС17 проводили безперервним процесом серіями від 5 випусків до 8 випусків та з інтервалом від 30 хв. до 60 хв., на 4-й ступені напруги (від 20 В до 37 В) та силі току до 1000 А. Витрата аргону становила від 18 л/хв. до 20 л/хв.

Таблиця 2 - Склад колоші шихти за варіантами

Компонент шихти	Варіант колоші шихти		
	Склад, кг		
	I	II	III
Марганцевий концентрат II сорт (сухий)	2,00	2,00	2,00
Кокс (сухий)	0,34	0,37	0,43
Кварцит	0,32	0,32	0,32

При дослідженні процесу рафінування марганцевих сплавів в плазменно-дуговій печі рафінуванню піддавали дрібницю (фракції <3 мм) середньовуглецевого феромарганцю марки ФМн88. У якості рафінувальної

суміші використовували трьохкомпонентну суміш системи $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ в різному співвідношенні (табл. 3).

Струмове навантаження набирали шляхом опускання катода на порошок вихідного сплаву, частково засипаного на анод у ванні печі. Після стабілізації струмового навантаження на заданому рівні задавали основну порцію шихти з рафінувальною сумішшю. Після розплавлення всієї навішування шихти розплав прогрівався від 3 хв. до 5 хв. і випускався з печі.

Таблиця 3 - Склад колоші шихти за варіантами переплаву

Варіант переплаву	Навіска матеріалу, г				
	ФМн88	CaC_2	CaF_2	$\text{CaO}_{\text{плав}}$	$\text{CaO}_{\text{обпалене}}$
1	4000	200	100	-	-
2	4000	200	200	-	-
3	4000	100	100	250	-
4	4000	50	50	200	-
5	4000	100	250	-	300

Результати досліджень. При дослідженні процесу виплавки феросилікомарганцю марки МнС17 в плазменно-дугового печі серією з 8 випусків вже на третьому випуску отримували сплав заданого або дуже близького до нього складу. Склад металу і шлаку четвертого і наступних випусків залишався практично незмінним при постійному складі шихти і електричному режимі плавки. Зміна інтервалу між випусками пов'язано з прогріванням футерування. Залежно від тривалості попереднього прогріву печі (від 10 хв. до 15 хв.) під навантаженням без шихти (зазвичай на коксі або шматку графіту) майже постійний інтервал між випусками рівний від 25 хв. до 30 хв. встановлювався після другого або третього випуску.

Результати дослідних плавок показують, що збільшенні ваги коксу в шихті від 0,9 разів до 1,2 разів збільшує вилучення марганцю до 79,7% та 84,1% (табл.4) за другим та третім варіантами плавки відповідно. В третьому варіанті, іноді спостерігалось “подкіпання” шлаку та затруднюється вихід його з печі, це пов'язано з низькою основністю шлаку, що утворюється, і недостатньою його рідкорухливістю при невисокій концентрації марганцю. Недостатня основність шлаку призводить до руйнування магнезитової футеровки ванни печі, о чому свідчить також підвищення концентрації оксиду магнію у шлаку. Коригування складу шлаку і підбір електричного режиму дозволяє домогтися стабільності технологічного процесу.

При рафінування феромарганцю марки ФМн88 застосування трьохкомпонентної суміші системи $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ дозволяє в два рази знизити концентрацію кремнію у феросплаві, при цьому збільшується ступінь десульфурзації до 28% (табл. 5). Найкращі результати по збільшенню ступені вилучення марганцю до 93,3% (рис. 1) були досягнуті за четвертим варіантом, де в якості рафінувальної суміші використовували суміш системи $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ в співвідношенні 1: 1: 4, а CaO вводили у вигляді плавленого вапна.

Таким чином, отримані експериментальні дані дозволяють вважати

можливим впровадження технології обезкремнювання та дефосфорації ФМн88 в плазменно-дуговій печі при відносно невеликих втратах марганцю.

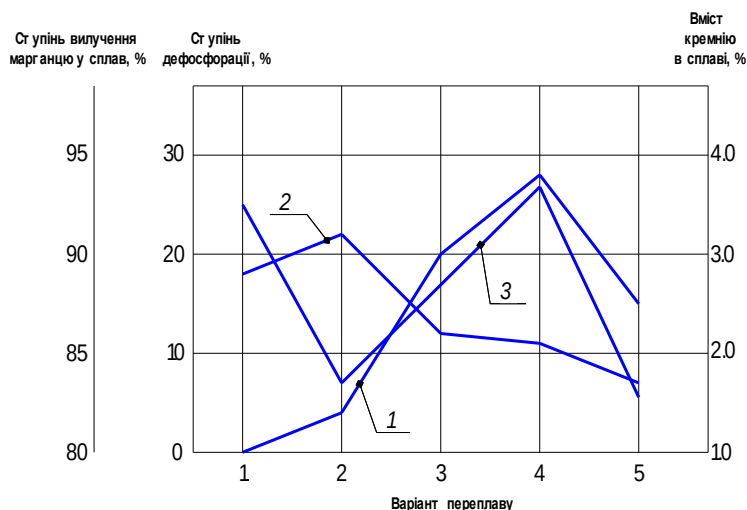
Порівняння техніко-економічних показників виплавки силікомарганцю МнС17 в дугових та плазменно-дугових печах при використанні однакових шихтових матеріалів показують, що використання плазмового нагріву дозволить знизити витрату марганецьвмісних матеріалів на 263 кг/т сплаву (табл. 6) за рахунок значного збільшення ступеня вилучення марганцю, а також знизити витрату електроенергії і отримати сплав з більш низьким вмістом фосфору з низькоякісної вітчизняної сировини.

Таблиця 4 - Показники виплавки МнС17 в плазмено-дугових печах

№ п/п	Показник	Варіант колоші шихти		
		I	II	III
1	Маса сплаву, кг	6,2	8,00	8,26
2	Маса шлаку, кг	7,45	6,48	6,00
3	Вміст елементів у сплаві, %			
	- марганцю	72,37	73,21	74,12
	- кремнію	18,2	19,3	21,5
	- фосфору	0,51	0,48	0,45
4	Вміст елементів у шлаку, %			
	- MnO	23,12	21,21	17,82
	- SiO ₂	43,69	45,16	48,31
	- CaO	14,87	16,67	16,36
	- MgO	3,8	7,17	9,73
5	Вилучення ведучих елементів у сплав, %			
	- марганцю	74,9	79,7	84,1
	- кремнію	30,8	35,8	39,9
6	Кратність шлаку	1,2	0,81	0,73
7	Основність шлаку	0,34	0,37	0,34

Таблиця 5 – Результати дослідження процесу рафінування феромарганцю марки ФМн88 в плазмено-дуговій печі

№ варіанту переплаву	Маса отрима- ного металу, кг	Масова частка елементів, %				Ступінь дефосфо- рації, %	Ступінь вилучення марганцю у сплав, %
		Mn	Si	C	P		
вихідний		84,4	5,0	1,5	0,322		
1	3560	87,6	2,8	1,8	0,322	0	92,4
2	3225	87,4	3,2	1,7	0,308	4	83,5
3	3530	84,6	2,2	1,6	0,255	20	88,5
4	3525	89,4	2,1	1,3	0,230	28	93,3
5	3130	89,2	1,7	1,4	0,273	15	82,7



1 - ступінь дефосфорації; 2 - вміст кремнію в сплав;
3 - вилучення марганцю

Рисунок 1 – Залежність технологічних показників рафінування феромарганцю марки ФМн88 від складу рафінувальної суміші системи $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$

Таблиця 6 – Порівняння техніко-економічних показників виплавки МнС17 в дугових та плазмено-дугових печах

№ п/п	Показник	Варіант плавки	
		в дуговій печі	в плазмено-дуговій печі
1	Витрата шихтових матеріалів, кг/б.т.:		
	- марганцевий концентрат II сорта	2404	2141
	- кокс (сухий)	340	430
	- кварцит	320	320
2	Витрата електроенергії, кВт·год./б.т	4500	3200
3	Вміст фосфору у сплав, %	0,52	0,45

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Проаналізовано сировинну базу для виплавки марганцевих сплавів та встановлено, що марганцеві руди вітчизняних родовищ мають досить високий вміст фосфору (від 0,16% до 0,22%) та порівняно низький вміст провідного компонента - марганцю (від 19% до 25%), дана обставина робить у багатьох випадках практично неможливим застосування цих руд на феросплавних заводах без попередньої їх підготовки (збагачення, дефосфорації та інших операцій).

2. Показано, що виплавка феросилікомарганцю марки МнС17 з використанням плазменно-дугового переплаву сприяє збільшенню до 84% вилучення марганцю та приблизно до 40% кремнію з шихти в сплав порівняно зі звичайною технологією, що досягається за рахунок збільшення частки відновника в шихті і було неможливо в умовах рудотермічних печей (такі дії викликають порушення електричного режиму).

3. Встановлено, що використання трьохкомпонентної суміші системи CaC_2 - CaF_2 - CaO для рафінування дрібниці (фракції <3 мм) середньовуглецевого феромарганцю марки ФМн88 призводять до зниження в металі вмісту кремнію з 2,8% до 1,7% та збільшення ступеня дефосфорації до 28% при зростанні вмісту марганцю до 89,4%.

4. Порівняння техніко-економічних показників виплавки МнС17 в дугових та плазменно-дугових печах при використанні однакових шихтових матеріалів показують, що використання плазмового нагріву дозволить знизити витрату марганцевмісних матеріалів на 263 кг/т сплаву за рахунок значного збільшення ступеня вилучення марганцю, а також знизити витрату електроенергії і отримати сплав з більш низьким вмістом фосфору з низькоякісної вітчизняної сировини.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Леонтьев, Л. И.** Производство стали и ферросплавов в мире [Текст] / Л. И. Леонтьев, Л. А. Смирнов, В. И. Жучков, В. Я. Дашевский // Электromеталлургия.- 2008.- №2. – С.2-9.

2. **Гасик, М.И.** Электromеталлургия ферросплавов [Текст]: [учеб. для вузов] / М.И. Гасик, Б.И. Емлин. - Киев; Донецк: Вища школа, Головное изд-во, 1983.-376с.

3. **Металлургия** [Електронний ресурс] – статті – 2014-2018 – Режим доступу: <https://metallurgy.zp.ua>.–Дата доступу: вересень 2018. – Назва з екрана.

4. **StudFiles** [Електронний ресурс] – статті – 2018 – Режим доступу: <https://studfiles.net/preview/1865379/page/5/>.–Дата доступу: вересень 2018. – Назва з екрана.

5. **Гасик, М. И.** Полупромышленное опробование выплавки силикомарганца на горячей предвосстановленной шихте [Текст]/ М. И. Гасик, А. Г. Кучер, Н.Ф. Мироненко// Отчет по научно-исследовательской работе ДМетИ №Х80721. – Днепропетровск: ДМетИ, 1976.

6. **Габдулин, Т. Г.** Выплавка силикомарганца с получением глиноземистых конечных шлаков [Текст]/ Т. Г. Габдулин, С. О. Байсанов, Т. Д. Такенов [и др.] // В сб. “Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов”.- Тбилиси: Сабчота сакартвело, 1983. – С.326-330.

7. **Металлургия марганца** Украины [Текст] / [Б. Ф. Величко, В. А. Гаврилов, М.И. Гасик и др.]; под общей и науч. ред. акад. НАН Украины М. И. Гасика. – К.: Техника, 1996.- 472с.- ISBN 5-335-01327-3.

8. **Рожихина, И. Д.** К вопросу дефосфорации марганцевых сплавов [Текст] / И. Д. Рожихина// Вестник ЮУрГУ. - № 10, 2006. – Челябинск: Южно-уральский государственный университет, 2006.-С.56-60.

9. **Садовский Н.Г.** Об окислении кремния, растворенного в марганце [Текст] / Н. Г. Садовский, М. И. Гасик// Известия АН СССР. – 1976. – №6. – С. 54-56.

УДК 669.712

Іванов О.Б., ст. гр.МЕТ-17-2 мз, Воляр Р.М, к.т.н., доц.
**ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ЗНЕКРЕМНЮВАННЯ
 АЛЮМІНАТНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОКАЗНИКИ ВИТЯГАННЯ
 ГЛИНОЗЕМУ З БОКСИТІВ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇХНЬОГО ХІМІЧНОГО
 ТА МІНЕРАЛОГІЧНОГО СКЛАДУ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Побудовано та розглянуто залежності витягання глинозему з бокситів, втрат луги, вмісту кремнезему і кремнієвого модуля розчину від концентрації обігового розчину та температури вилуговування. Надано практичні рекомендації щодо очищення алюмінатних розчинів.

Построены и рассмотрены зависимости извлечения глинозема с бокситов, потерь щелочи, содержания кремнезема и кремниевого модуля раствора от концентрации оборотного раствора и температуры выщелачивания. Предоставлены практические рекомендации по очистке алюминатных растворов.

Вступ. Під час виробництва товарного глинозему особливі вимоги висувають до якості гідроксиду алюмінію. Гранично припустимий вміст домішок у металургійному глиноземі регламентовано стандартом (табл. 1) [1].

Таблиця 1 – Головні вимоги до марок металургійного глинозему

Марка	Масова частка домішки, %, не більше						Втрата маси за прожарюванням (300-1100 °C), не більше ніж
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ +V ₂ O ₅ + +Cr ₂ O ₃ +Mn O	ZnO	P ₂ O ₅	Сума N ₂ O + K ₂ O в перерахунку на N ₂ O	
Г-000	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,30	0,60
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,40	1,20
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,50	1,20
Г-1	0,05	0,04	0,02	0,03	0,002	0,40	1,20
Г-2	0,08	0,05	0,02	0,03	0,002	0,50	1,20

Примітка: В глиноземі марки Г-1 припускають масову частку оксиду заліза (III) не більше ніж 0,05 %, сума оксидів натрію та калію у перерахунку на оксид натрію не більше ніж 0,5 %.

Основними шкідливими домішками у виробництві глинозему за способом Байєра є оксид кремнію, сполуки заліза, карбонат натрію та органічні речовини із сировини (бокситу). Вміст оксиду кремнію у бокситах може складати від 1,0 % (якісні низькокремністі байєровські боксити) до 25 % і вище (спікальні боксити) [2].

Забруднення алюмінатних розчинів кремнеземом і якість бокситів характеризується силіційним модулем – відношенням концентрацій Al_2O_3 і SiO_2 в розчині (бокситі) за масою.

Вміст SiO_2 в алюмінатних розчинах визначається розчинністю гідроалюмосилікату натрію (ГАСН), яка, в свою чергу, залежить від умов його формування. Найбільшу розчинність мають гідроалюмосилікати, одержані за низької температури у низькомодульних алюмінатних розчинах що мають аморфну або слабо кристалізовану структуру [3]. Головні принципи й умови знекремнювання алюмінатних розчинів з утворенням лужних гідроалюмосилікатів розглянуто у роботах [3]-[8]. Знекремнювання лужних алюмінатних розчинів здійснюють двома шляхами:

– тривалим нагріванням алюмінатних розчинів за ізотермічних умов без будь-яких додавань або у присутності затравки лужного гідроалюмосилікату, що прискорює переведення кремнезему з розчину в осад як гідроалюмосилікат натрію або калію;

– нагріванням алюмінатних розчинів з додаванням хімічних реагентів, які утворюють із кремнеземом малорозчинні в алюмінатних розчинах сполуки.

Постановка завдання. Завдання роботи - дослідити вплив попереднього знекремнювання алюмінатних розчинів глиноземного виробництва на розкривання бокситів залежно від їх хімічного та мінералогічного складу, а також умов їх переробки.

Матеріал та методика дослідження. Боксит подрібнювали до фракції менше ніж 100 мкм і вилуговували обіговим розчином у лабораторних автоклавах з робочою місткістю 70 см³ за певної температури. Після закінчення досліду та швидкого охолодження автоклава в холодній воді до температури 30 °С, пульпу розбавляли дистильованою водою до заданої концентрації алюмінатного розчину, тверду фазу відділяли від розчину під вакуумом з подальшим промиванням червоного шламу гарячою дистильованою водою. У деяких дослідах до бокситу додавали вапно у кількості від 2 % до 4 % ваги наважки бокситу.

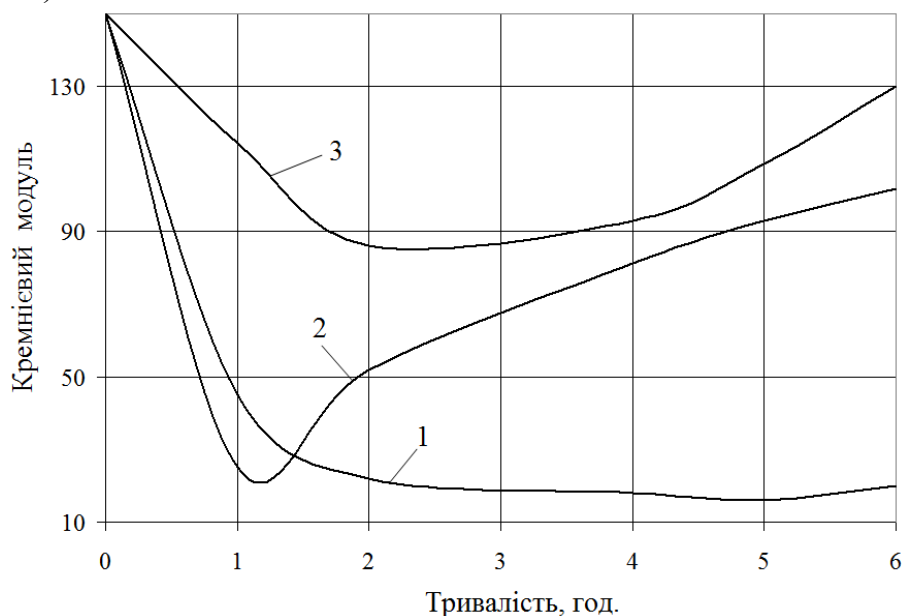
Було досліджено чотири зразки бокситів різного типу (табл. 2). Кристалооптичний аналіз проб у прозорих шліфах показав, що каолінит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) у породах подано рівномірно розсіяними частками розмірами від 0,05 мкм до 1,0 мкм, рідше від 3 мкм до 5 мкм за середнім діаметром 0,1 мкм. Кварц (SiO_2) є присутнім як теригенного (у гвінейському бокситі), так і, ймовірно, сингенетичного й епігенетичного походження.

Умови виконання знекремнювання: тонину помелу, відношення р:т, склад розчину, кількість і місце введення вапна, температуру та час витримки, перемішування, – вибирали згідно до вимог оптимальності всіх переділів циклу Байєра. Завдання попереднього знекремнювання вважали досягнутим, якщо кремнієвий модуль у рідкій фазі був 150 і вище. Масова доля бокситу фракції +315 мкм коливалася від 0 % до 22 %, а фракції -63 мкм від 4 % до 70 %; концентрація обігового розчину від 150 г/дм³ до 20 г/дм³ у перерахунку на Na_2O_k за α_k – 2,7-3,1; температура знекремнювання від 60 °С до 95 °С за тривалості процесу від 0,5 год до 40 год.

Таблиця 2 – Хімічний і мінералогічний склад проб бокситів

Боксит	Масова доля основних оксидів, %						Мінерали що утворюють породу, %	Доля мінералів що містять кремнезем, %	
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Ti ₂ O	в.п.п		каолінит	кварц
Ямайка	47,1	18,5	0,43	0,69	2,5	31,07	гібсит, гематит, алюмогетит, сліди беміту	0,9	-
Гвінея	47,8	16,1	2,95	0,21	2,3	30,64	гібсит, алюмогетит, гематит, сліди беміту і діаспору	4,5	0,6
Гайана	57,8	4,8	4,7	0,1	2,9	29,80	гібсит, гематит	8,6	0,1
Австралія	52,1	15,9	4,9	0,2	3,1	25,40	гібсит, беміт, алюмогетит, гематит	8,2	-

Результати досліджень. Вивчення впливу температури витримки сирової пульпи під час знекремнювання пульпи зразків бокситів показало, що за температури від 60 °С до 80 °С кремнезем з каолініту й інших мінералів активно переходить у розчин і вміст його в рідкій фазі досягає 10 г/дм³ і більше за кремнієвим модулем пульпи від 12 до 16, як наприклад, у пульпі бокситу Гайани (рис. 1).



1 - температура 60 °С, без додавання CaO;

2, 3 - температура 95 °С, додавання 2 и 4 % CaO

Рисунок 1 – Залежність кінетики знекремнювання бокситу Гайани від температури та додавання оксиду кальцію

Слід зазначити, що процес розчинення каолініту завершується через 1,5-2,0 год., що зумовлено його полідисперсністю у бокситі. Дрібні частки

повністю розчиняються, а на поверхні великих часток утворюється ГАСН, що переводить процес розчинення каолініту в дифузійний режим. Таким чином, незважаючи на достатній кремнієвий модуль густої пульпи (на рівні 110-130 через 6-8 год. витримки) температура слугуватиме джерелом заростання ГАСНом гріючих поверхонь під час подачі в підігрівачі й автоклави. Із введенням у сирю пульпу на стадії помелу вапна зростає швидкість розкладання каолініту. Механізм дії оксиду кальцію зумовлений частковим зняттям пересичення щодо кремнезему через утворення гідрогранату. Температура та час витримки сирої пульпи, кількість і місце введення вапна впливають і на кінцеві техніко-економічні показники процесу вилуговування. Так, попередня витримка сирої пульпи бокситу Гайани за температури 95 °С впродовж 2 год. дозволяє понизити втрати луги (у перерахунку на Na_2O) від 100 до 90 кг/т Al_2O_3 .

Тривала (до 40 год.), витримка бокситу Ямайки, в обіговому розчині за 95 °С не призводить до істотного переходу в розчин SiO_2 , що пов'язано, ймовірно, з низькою концентрацією двооксиду кремнію у бокситі.

При цьому ГАСН не утворюється навіть за шестигодинної витримки, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу та підрахунками балансу сумарної кількості каолініту в твердій фазі та кремнезему в розчині. Попередня витримка сирої пульпи з високим пересиченням щодо кремнезему за температури нижче ніж 90 °С сприяє швидшому заростанню гріючих поверхонь підігрівачів та автоклавів. Такого ж результату можна отримати за температури знекремнювання від 90 °С до 105 °С і невеликої витримки, тобто в індукційний період, коли відбувається метастабільне пересичення розчину щодо SiO_2 , а центри кристалізації нової фази не утворилися. Час початку інтенсивного знекремнювання сирої пульпи за температури 90-95 °С і величина пересичення щодо кремнезему відрізняються для кожного бокситу (табл. 3). Для бокситів Австралії та Гайани час складає 1-2 год., бокситу Гвінеї – 4-5 год., а для низькокремнистого бокситу Ямайки слабо відзначається лише через 8 год. Одночасно, процес знекремнювання сирої пульпи завершується не раніше чим через 6-8 год. витримки.

Під завершенням процесу мається на увазі не лише досягнення кремнієвого модулю рідкої фази на рівні 140-150, але і повне розкладання каолініту в твердій фазі. Тому для бокситів з низьким вмістом каолініту, наприклад Ямайки та Гвінеї, для процесу знекремнювання бокситової пульпи потрібна значна витримка і в кожному конкретному випадку необхідно оцінювати його доцільність. Перехід на тривалішу витримку (6-40 год.) за підвищеної температури (90-105 °С) потребує значного збільшення обладнання для відстоювання, що в умовах діючого виробництва важко реалізувати. Виникають значні технічні складнощі, пов'язані з роботою насосів високого тиску, які використовують для подачі гарячої пульпи до автоклавної батареї. Одним з шляхів рішення цих проблем є спосіб витримки густої бокситової пульпи з відношенням $p : t$ від 1,0 до 3,0 з наступним розбавленням їх частиною обігового розчину. Понижений вміст рідкої фази сприяє швидшому її пересиченню щодо кремнезему й, отже, прискоренню процесу

знекремнювання.

Таблиця 3 – Кінетика знекремнювання бокситів в обіговому розчині за температури 90-95 °С

Тривалість, год.	Ямайки	Гвінеї	Гайани	Австралії
	Вміст SiO_2 , г/дм ³			
1	1,3	1,6	6,8	2,4
2	1,8	3,3	4,1	2,6
3	1,9	4,8	2,9	2,3
4	1,8	5,1	2,4	1,9
6	2,1	4,9	1,8	1,2
8	2,2	4,2	1,6	0,9
12	2,0	4,0	1,5	0,8
18	1,8	2,8	1,3	0,6

Під час використання гідраргілітових бокситів відбувається декілька конкуруючих процесів і процесів, що взаємно впливають: перехід до розчину кремнезему та глинозему, хімічне диспергування й зниження кількості твердих часток. За хімічним інвертуванням збільшується поверхня контакту каолініту з лужним розчином із зростанням вмісту оксиду алюмінію в розчині знижується розчинність кремнезему. За зниженням відношення $p : t$ на початковий момент розчиняється гібсит і знижується каустичний модуль розчину до 1,6-1,7, але вже через 3-4 год. спостерігають процес утворення вторинного гідраргіліту та підвищення α_k до 1,9-2,1. Одночасно хімічне диспергування є незначним і вміст глинозему менше, ніж у розбавленій пульпі [5]. Тому для гібситових бокситів з невеликим вмістом кремнезему зменшення $p : t$ у пульпі не впливає позитивно на процес знекремнювання в цілому.

Незважаючи на уявну близькість характеристик латеритних тропічних бокситів за мінералогічним складом процес знекремнювання в них йде по-різному (табл. 1). Тому вирішення про економічну доцільність попереднього знекремнювання сирової пульпи кожного бокситу може бути прийняте тільки після оцінки всього комплексу чинників.

Для гібситових бокситів з невеликим вмістом кремнезему основним компонентом, що утворює осади інкрустацій на теплообмінних поверхнях автоклавів в інтервалі температур нагрівання пульпи до 160-170 °С, є беміт. Для зазначених бокситів слід виключити значне пересичення розчину пульпи оксидом алюмінію, що може бути досягнуто скороченням до мінімуму попередньої витримки пульпи та введенням частини обігового розчину безпосередньо перед подачею пульпи до автоклавної батареї. Таким чином, результати досліджень показали, що боксит Ямайки не потребує попередньої витримки, оскільки не знекремнюється у безавтоклавних умовах навіть за сорокагодинної витримки за температури 90-95 °С. Одночасно двохгодинне перебування в перехідних ємностях має бути скороченим до мінімуму, оскільки активне вилуговування бокситу в поєднанні з його передозуваннями

призводять до заростання гріючих поверхонь бемітовими осіданнями.

Задовільне знекремнювання пульпи бокситу Австралії забезпечується за витримки 8 год. і температури 95 °С, для бокситів Гайани час витримки може бути обмежений тривалістю 6 год.

За необхідності задовільна міра знекремнювання пульпи бокситу Гвінеї може бути досягнута лише за температури 95 °С і витримки не менше ніж 8 год. у присутності СаО, масова доля якого складає 3 % (на масу сухого бокситу).

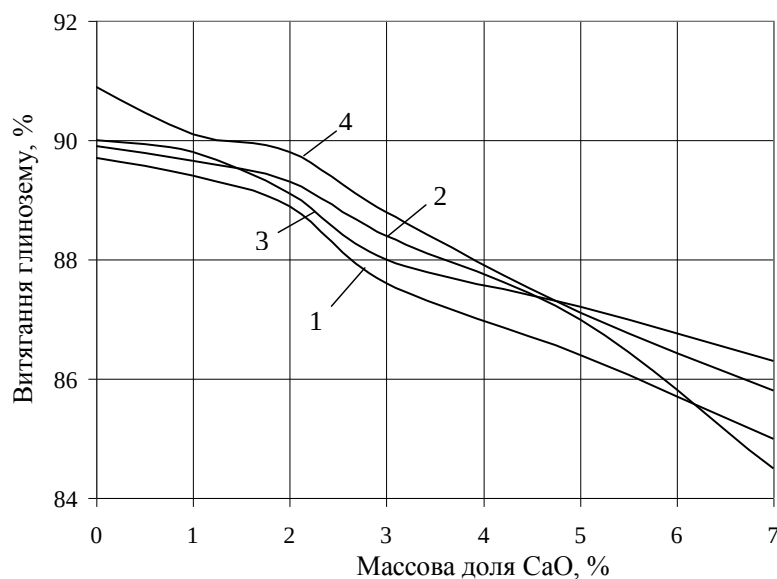
Вилуговування бокситів за температури вище ніж 215 °С. Детальніше було вивчено умови вилуговування бокситу Гайани, які за кремнієвим модулем 12,3 в якості силікатної складової містять переважно легкорозчинний каолінит (табл. 3). Теоретичне витягання глинозему під час вилуговування такого бокситу складає 91,9 %. Мінімальне значення показника теоретичного витягання глинозему було визначено з розрахунку утворення під час вилуговування ГАСН складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Максимальну величину витягання глинозему (93,1 %) визначали з розрахунку утворення ГАСН складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дослідження показали, що додавання вапна не забезпечують поліпшення розкриття бокситу Гайани і зі збільшенням дозування СаО витягання глинозему в усіх дослідах знижується (рис. 2). Це, на нашу думку, обумовлено відсутністю у бокситі важкорозкриваємої фази що містить алюміній. Оксид алюмінію з гідраргіліту легко переходить у розчин на початкових етапах вилуговування. Додавання вапна під час дозування не більше ніж 2 % не призводять до недостатнього вилуговування Al_2O_3 . При дозуванні більш ніж 2 % СаО спостерігають втрати Al_2O_3 , найвірогідніше у вигляді трикальцієвого гідроалюмінату ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) і алюмокальцієвих гідрогранатів ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$).

Попередня витримка пульпи за температури 95 °С впродовж 2 год. дозволяє збільшити витягання глинозему. Наприклад, під час витримки за відсутності додавань вапна та наступному вилуговуванні Al_2O_3 за температури 230 °С витягання досягло 90,9 %, що складає 97,6 % від теоретично можливого значення. Попереднє знекремнювання бокситу Гайани дозволяє підвищити, за тих же температур вилуговування та дозування вапна, витягання глинозему на 0,3-1,0 %, а підвищення температури вилуговування від 215 до 230 °С і збільшує витягання глинозему на 0,2-0,9 %, що встановлено за відсутності додавань вапна (рис. 2).

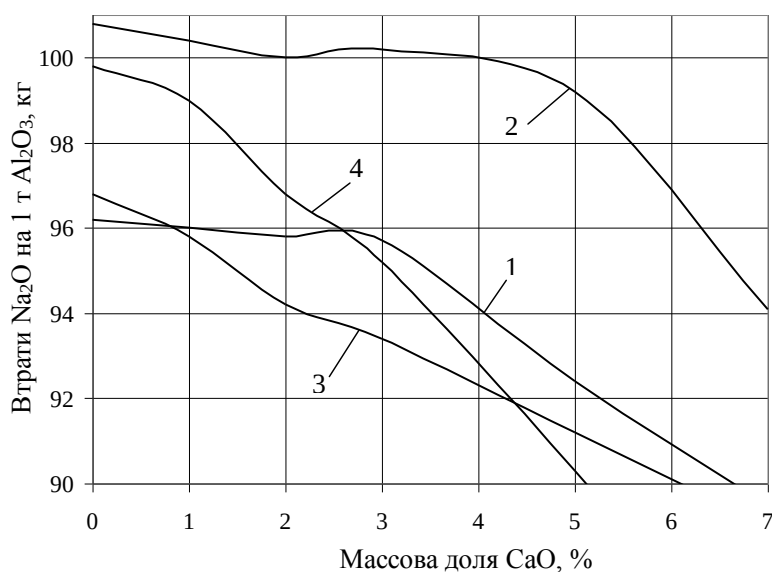
Втрати луку під час вилуговування бокситів зменшуються з збільшенням дозування вапна (рис. 3). Із збільшенням температури вилуговування від 215 до 230 °С як з витримкою пульпи, так і без неї значення втрат Na_2O зростає за однакових додавань вапна.

В той же час, попередня витримка пульпи впродовж 2 год. За температури 95 °С дозволяє понизити втрати луки під час наступного вилуговування на 0,6-5,0 кг/т Al_2O_3 .



1, 2 - без попередньої витримки за 215 і 230 °С відповідно;
3, 4 - з попередньою витримкою 2 год. за 95 і 230 °С відповідно

Рисунок 2 – Вплив умов підготовки і додавання вапна на витягання глинозему під час вилуговування бокситу Гайани



1, 2 - без попередньої витримки при 215 і 230 °С відповідно;
3, 4 - з попередньою витримкою 2 год. при 215 і 230 °С відповідно

Рисунок 3 – Вплив умов підготовки і додавань вапна на втрати лугу під час вилуговування бокситу Гайани

Таким чином, присутність значної кількості двооксиду титану в бокситах Гайани (до 2,9 %) не впливає на розкриття сировини. Додавання вапна для зв'язування TiO_2 у титанат кальцію сприяє зниженню витягання глинозему та зменшенню втрат лугу під час вилуговування. За перевищенням дозування CaO понад 2 % від маси бокситу, що відповідає утворенню титанату кальцію, витягання глинозему різко знижується.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. В результаті досліджень попереднього знекремнювання і розкривання бокситів встановлено: з підвищенням вмісту частки легкорозчинної каолінітової складової у бокситах швидкість і повнота знекремнювання за температури 95 °С зростає; для поліпшення знекремнювання бокситів запропоновано перед вилуговуванням витримувати бокситову пульпу зі зниженим відношенням $p : t = 1-3$; показано, що додавання вапна до пульпи вилуговування забезпечує зниження втрат лугу на 10 кг/т Al_2O_3 , проте, одночасно, збільшує втрати глинозему на вилуговуванні; досліджено та запропоновано режими попереднього знекремнювання бокситів чотирьох родовищ перед вилуговуванням і дано рекомендації щодо вибору цих режимів залежно від хімічного і мінералогічного складу; встановлено, що попередня витримка бокситової пульпи з додаванням вапна перед вилуговуванням дозволяє збільшити витягання глинозему на 0,3-1,0 %.

2. Показано, що присутність значної кількості двооксиду титану в гідраргілітових бокситах не чинить істотного впливу на показники витягання глинозему за температурі 215 і 230 °С під час збільшення дозування вапна на вилуговування понад 2 % від маси бокситу.

3. Вивчено поведінку важкорозкриваємої (алюмогетитової) складової бокситів Гвінеї; показано, що розкладання алюмогетиту відбувається в інтервалі температури 180-200 °С і супроводжується утворенням гематиту з переходом у розчин оксиду алюмінію.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Глинозем** металлургический. Технические условия [Текст] ГОСТ 30558-98. Международный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск. – 25 с.

2. **Лайнер, А.И.** Производство глинозема [Текст] / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – М. : Металлургия, 1978. – 344 с.

3. **Манвелян, М.Г.** Обескремнивание щелочных алюминатных растворов [Текст] / М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирова. – Ереван : АН Арм. ССР, 1973. – 299 с.

4. **Ни, Л.П.** Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозема [Текст] / Л. П. Ни, Л. Г. Романов. – Алма-Ата : Наука, 1975. – 351 с.

5. **Иванов, А.И.** Технология производства глинозема [Текст] / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Л. П. Иванова. – монографія. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2005. – 262 с.

6. **Лайнер, А.И.** Роль извести в процессе обескремнивания алюминатных растворов [Текст] / А. И. Лайнер, Май Ки // Химия и технология глинозема. – Новосибирск : Наука, 1971. – С. 67-71.

7. **Vuan, J.** Исследование процесса очистки от кремния растворов алюмината натрия с использованием трикальцийгидроалюмината [Text] / J. Vuan, Y. Zhang // Nonferrous Metals. – 2003. – Vol. 55, No 1. – P. 232-245.

8. **Николаева, Е.А.** Повышение качества алюминатных растворов [Текст] / Е. А. Николаева, А. И. Савченко // Цветные металлы. – 2001. – № 6. – С. 34-37.

УДК 669.712

Панфірова В. В., ст. гр. МЕТ-17-2-мд, Кравчук В.О., ст.гр. МЕТ-17-1мз,
Воляр Р. М., к.т.н., доц.

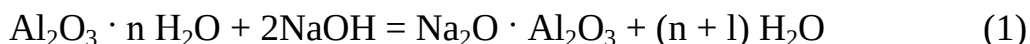
АНАЛІЗ ВПЛИВУ ОСНОВНИХ ФАКТОРІВ НА РОЗКЛАДАННЯ АЛЮМІНАТНИХ РОЗЧИНІВ

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проведено аналіз впливу основних факторів на процес розкладання алюмінатних розчинів.

Проведен анализ влияния основных факторов на процесс разложения алюминатных растворов.

Вступ. Технологія виробництва алюмінію складається з двох стадій: перша – виробництво глинозему і друга – електролітичне одержання алюмінію з глинозему. Практично весь Al_2O_3 отримують з бокситів в основному способом Байєра. Спосіб Байєра – це спосіб виробництва глинозему з бокситів, заснований на вилуговуванні, мета якого розчинити оксид алюмінію Al_2O_3 , який міститься в бокситі, уникнувши переведення в розчин решти складових бокситу (SiO_2 , Fe_2O_3 та ін). [1] В основі способу лежить хімічна оборотна реакція:



Найбільш важливою стадією при виробництві глинозему за способом Байєра є декомпозиція, оскільки від фізико-хімічних властивостей отриманого гідроксиду алюмінію безпосередньо залежить якість глинозему. Продуктивність цієї стадії визначає економіку всього глиноземного виробництва та сприяє розширенню бази переробки алюмінієвої сировини, вирішенню виробничих питань і забезпечує конкурентоздатність підприємств, що працюють за технологією способу Байєра. [2]

Алюмінатні розчини після контрольної фільтрації мають каустичний модуль від 1,45 до 1,75 і містять від 140 до 160 кг/м^3 Al_2O_3 . За способом Байєра гідроксид алюмінію з таких розчинів виділяють методом декомпозиції, що у промисловості називають також викручуванням. Суть методу полягає в створенні умов для протікання реакції розкладання розчинів (2) з виділенням $\text{Al}(\text{OH})_3$. [3]

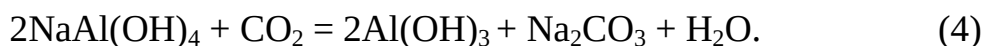
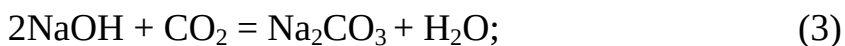


У результаті протікання реакції (2) алюмінат натрію розкладається. В осад випадає гідроксид алюмінію, а в розчині підвищується вміст вільного каустичного лугу і, відповідно, зростає каустичний модуль розчину. У

промислових умовах обмежуються виділенням приблизно 50 % оксиду алюмінію, тому що при підвищенні вмісту NaOH реакція розкладання сповільнюється. Отримана пульпа складається з маточного розчину з каустичним модулем від 2,9 до 3,5 і гідроксиду алюмінію. Гідроксид алюмінію відокремлюють від розчину і прожарюють для одержання товарного глинозему. Маточний розчин випаровують, одержуючи обіговий розчин заданої концентрації, який далі використовують для вилуговування бокситу.

Безсумнівною перевагою процесу декомпозиції є можливість збереження дорогого каустичного лугу. Недоліком – велика тривалість процесу (від 40 годин до 60 годин) і виділення в промислових умовах тільки 50...55% Al_2O_3 , що містився в алюмінатному розчині [4].

Існують також інші методи розкладання алюмінатних розчинів. [5] З них слід зазначити карбонізацію. Метод карбонізації заснований на нейтралізації каустичного лугу продуванням вуглекислим газом за реакціями:



Каустичний луг перетворюється на карбонатний (соду). Каустичний модуль розчину знижується, розчин стає нестійким і розкладається за реакцією (1.4). Такий метод використовують для розкладання алюмінатних розчинів, отриманих при переробці алюмінієвої сировини методом спікання. Для цього використовують димові гази переділу спікання, що містять до 15 % CO_2 . Перевага карбонізації – висока швидкість і повнота розкладання розчинів. Недолік – перетворення каустичного лугу на карбонатний, що може бути економічно доцільним тільки за наявності переділу спікання.

Постановка завдання. Завдання роботи – проаналізувати вплив різних факторів на розкладання алюмінатних розчинів.

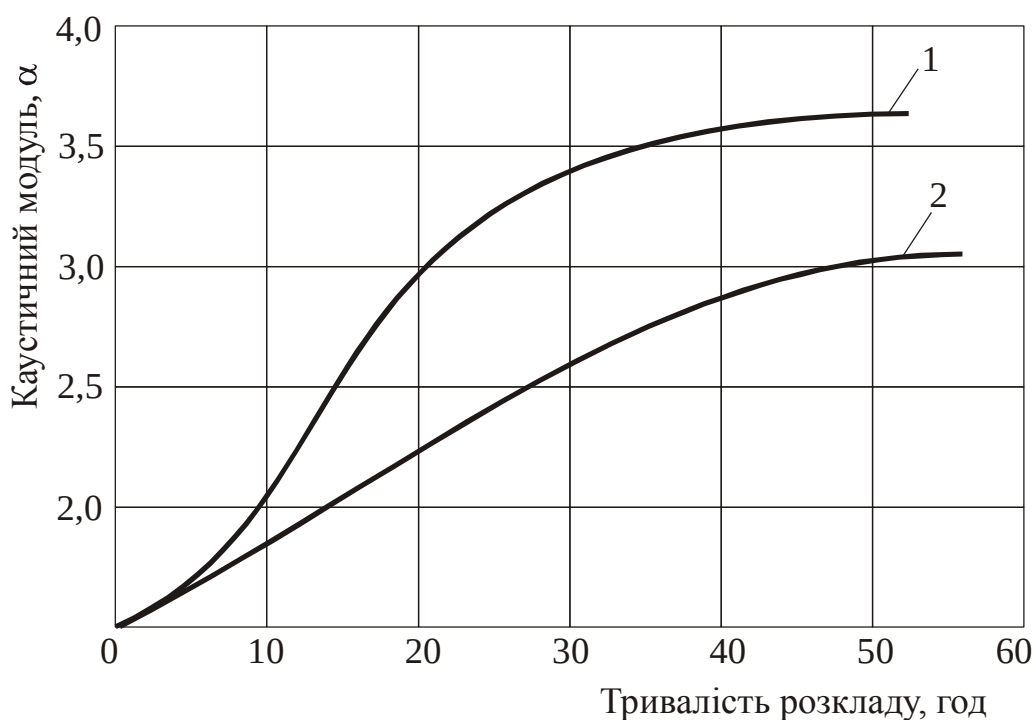
Результати дослідження. На процеси декомпозиції активно впливають безліч взаємозалежних між собою факторів:

- температурний режим;
- концентрація розчину;
- каустичний модуль розчину;
- вплив якості й кількості затравки;
- швидкість перемішування;
- в'язкість розчину;
- вміст домішок у розчинах;

Вплив температури. Зі зниженням температури ступінь пересичення алюмінатного розчину оксидом алюмінію зростає, також зростає швидкість і глибина розкладання розчину. Але при цьому утворюється дисперсний гідроксид алюмінію. Розкладання при підвищених температурах сприяє розвитку процесів агломерації і росту гідроксиду алюмінію, але при цьому знижується швидкість і повнота розкладання розчину. Ці залежності

зберігаються в інтервалі температур від 303 до 398 К. Нижче 303 К стійкість алюмінатних розчинів зростає, імовірно, у зв'язку з підвищенням їх в'язкості. Вище 398 К помітно підвищується рівноважна концентрація Al_2O_3 у розчині і, отже, знижується глибина викрутки. На практиці декомпозицію проводять в інтервалі від 353 до 313 К, переважно від 343 до 318 К, використовуючи політермічний процес охолодження. Режим поступового зниження температури дає можливість одержати гідроксид потрібного розміру часток при високому ступені викрутки розчину і заданої тривалості (звичайно від 45 до 60 годин). [6]

Вплив концентрації розчину. Зі зниженням концентрації алюмінатного розчину ступінь його пересичення Al_2O_3 зростає, стійкість відповідно знижується і, отже, збільшується швидкість і повнота розкладання (рис. 1).



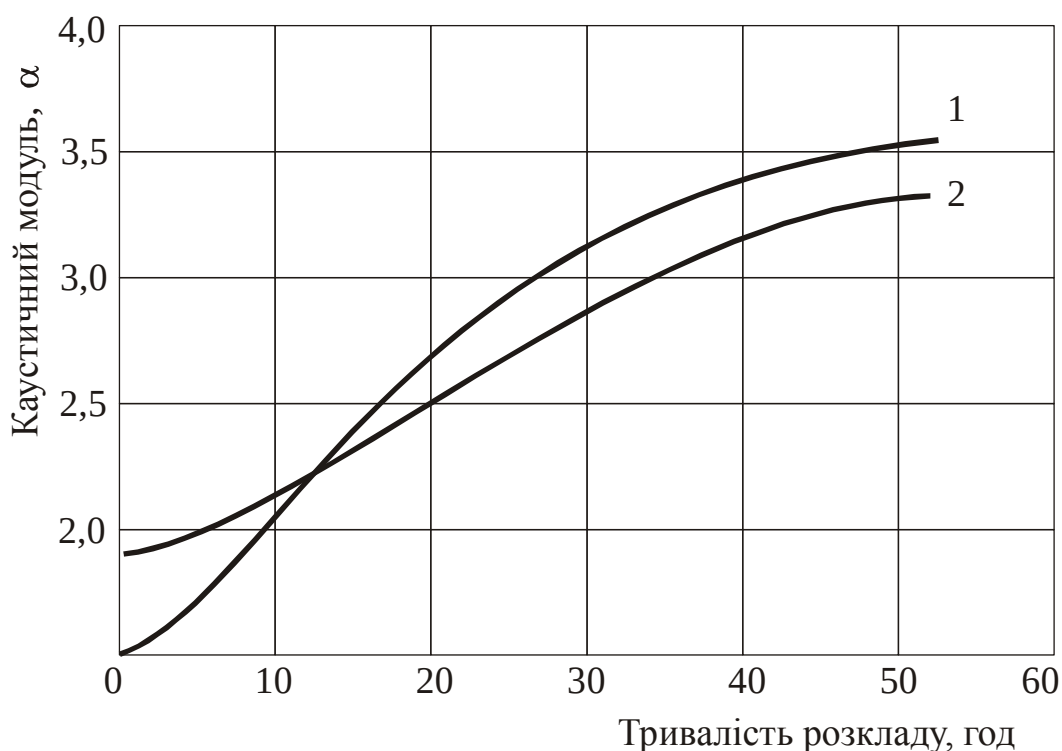
1 – $\text{Na}_2\text{O} = 100 \text{ кг/м}^3$; 2 – $\text{Na}_2\text{O} = 150 \text{ кг/м}^3$.

Рисунок 1 – Принципова залежність швидкості і повноти розкладання алюмінатного розчину від його концентрації ($\alpha = 1,5$)

Однак, при зниженні концентрації розчину збільшуються потоки розчинів; зростає кількість води, тобто збільшується витрата тепла на випарювання; зменшується продуктивність основної апаратури. На більшості глиноземних заводів концентрацію Na_2O в алюмінатних розчинах підтримують на рівні від 140 до 160 кг/м^3 тому, що цій межі відповідає найбільше викривлення низькотемпературних ізотерм розчинності Al_2O_3 на діаграмі рівноважних станів $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, і забезпечується необхідне пересичення розчинів. Використання розчинів концентрацією від 140 до 160 кг/м^3 Na_2O обумовлено потребою скорочення обсягів води, що випарюється при подальших переробках. На деяких глиноземних заводах, де застосовуються для

вилуговування розчини низьких концентрацій, що містять до $110 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ декомпозицію проводять при концентрації розчинів від 80 до $100 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{O}$. Зі зниженням концентрації помітно зменшується в'язкість розчинів, що приводить до прискорення процесів агломерації і росту затравки. Зниження концентрації Na_2O в алюмінатних розчинах нижче 60 кг/м^3 , як і підвищення понад 170 кг/м^3 , приводить до підвищення стійкості розчинів. Наприклад, при вмісті $\text{Na}_2\text{O} - 30 \text{ кг/м}^3$ алюмінатні розчини навіть з каустичним модулем $\alpha = 1,5$ можуть зберігатися без розкладання тижнями [7].

Вплив каустичного модуля. Зі зменшенням $\alpha_{\text{ал}}$ зростає ступінь пересичення алюмінатних розчинів, а також повнота і швидкість їх розкладання, збільшується продуктивність декомпозерів (рис. 2).



$$1 - \alpha_k = 1,5; 2 - \alpha_k = 1,8.$$

Рисунок 2 – Принципова залежність швидкості і повноти розкладання алюмінатного розчину від його каустичного модуля

Вплив якості й кількості затравки. Введення затравочних кристалів – необхідна умова підвищення швидкості розкладання розчинів і збільшення величини гідроксиду алюмінію. Кількість затравки, що вводять на декомпозицію, характеризують затравочним відношенням, під яким розуміють відношення (за масою) кількості оксиду алюмінію, що вводять у вигляді затравки до кількості Al_2O_3 в алюмінатному розчині. Якість затравки характеризують, насамперед, питомою поверхнею затравочного гідроксиду, яка залежить від розміру і форми його часток. Зі збільшенням затравочного співвідношення, а також питомої поверхні затравки зростає число центрів кристалізації та їх сумарна поверхня, при цьому швидкість розкладання розчину підвищується. Велике значення мають якість і активність затравки.

При декомпозиції в розчині одночасно йдуть процеси утворення мікрокристалів $\text{Al}(\text{OH})_3$ на основі алюмінатних іонів, розчинення частини дрібних кристалів, ріст затравочних кристалів за рахунок виділення на їхній активній поверхні гідроксиду алюмінію з розчину (істинний ріст) і за рахунок приєднання більш дрібних кристалів (агломерація). Залежно від умов декомпозиції може бути забезпечене переважне протікання одного з цих процесів [8].

Вплив швидкості перемішування. При декомпозиції перемішування помітно інтенсифікує процес і сприяє рівномірному росту кристалів гідроксиду. З його допомогою частинки затравки підтримуються у зваженому стані, і забезпечується найбільша поверхня зіткнення на кордоні твердої і рідкої фази, а також вирівнювання концентрацій алюмінатного розчину по всьому об'єму апарату. Але швидкість перемішування повинна бути оптимальною, оскільки при високих значеннях швидкості відзначається сильне подрібнення частинок гідроксиду [9].

Вплив в'язкості розчину. Зниження в'язкості розчину сприяє прискоренню зростання часток гідроксиду алюмінію, а підвищення в'язкості сповільнює їх зростання і сприяє утворенню нових зародків дрібної фази. Фактори, що сприяють зниженню в'язкості розчину: зниження загальної концентрації розчину й вмісту Al_2O_3 у ньому; підвищення температури; видалення домішок, що підвищують в'язкість (органічні речовини, сода); введення поверхнево-активних речовин і т.д.

Вплив домішок. У цілому домішки тією чи іншою мірою впливають на процеси декомпозиції, вони підвищують в'язкість й стійкість алюмінатного розчину, знижують активність затравки, забруднюють товарний гідроксид алюмінію. Наявність фтористих сполук (NaF , KF) сприяє підвищенню дисперсності гідроксиду алюмінію. Хлориди, в основному NaCl , що надходять у розчин разом з каустичним лугом, підвищують рівноважну концентрацію Al_2O_3 і стійкість розчинів. При вмісті до 10 кг/м^3 NaCl помітного впливу немає. При 20 кг/м^3 NaCl – ступінь розкладання розчинів зменшується на 1,5-2,0 %, при 40 кг/м^3 – ступінь викрутки може знизитися на 7 %. Є приклади, коли каустичний модуль (α_k) маточних розчинів знижувався до 2,91 при вмісті в них $7,8 \text{ кг/м}^3$ Cl , тоді як каустичний модуль маточних розчинів, що не мали хлору, в тих же умовах розкладання дорівнював 3,23. Домішки кремнію здатні виділятися у вигляді гідроалюмосилікату натрію на активних центрах затравки, блокуючи їх і забруднюючи товарний $\text{Al}(\text{OH})_3$. Збільшення вмісту ванадату натрію особливо вище $0,5 \text{ кг/м}^3$ V_2O_5 сприяє росту кількості дрібних фракцій. Сполуки цинку в розчині наявні у вигляді $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$. У процесі декомпозиції цинкат натрію розкладається з виділенням у тверду фазу гідроксиду й оксиду цинку, що знижує активність затравки і приводить до забруднення глинозему оксидом цинку.

Карбонати, сульфіді і сульфати збільшують стійкість алюмінатних розчинів, підвищують їхню в'язкість і знижують швидкість розкладання. За деякими публікаціями, кожні додаткові 10 кг/м^3 соди (що відповідає $5,8 \text{ кг/м}^3$ Na_2O_y) у розчинах на декомпозиції приводять до зниження ступеню розкладання в середньому на 1 %. У ще більшій мірі виявляється вплив

органічних сполук. До зниження розкладання на 1 % приводять кожні 2 кг/м³ Сорґ у розчинах. Крім того, органічні сполуки збільшують розчинність соди. Особливо помітне зниження розкладання в перші години викручування. Наприклад, якщо протягом першої години з розчинів, що не мали Сорґ, було виділено 30 % оксиду алюмінію, то розчини з 1 % Сорґ за той же час розкладалися на 2 %, що супроводжувалося зниженням міцності гідроксиду. Наявність органічних сполук приводить до швидкої пасивації затравки, викликає спінування розчинів. Як наслідок, знижується швидкість розкладання, збільшується вихід дрібних фракцій.

Забезпечити очищення алюмінатних розчинів від органічних домішок бажано до декомпозиції. Відомі варіанти обробки розчинів сильними окислювачами з перетворюванням органічних домішок на оксалати і карбонати (озон, кисень, перекис водню, електролітичне окислювання і т. д.), використання адсорбентів (березове вугілля), обробка оксидом чи алюмінатом барію. У меншій мірі позначається наявність у розчинах Р₂О₅. Наприклад, вміст до 1 кг/м³ Р₂О₅ навіть сприяє розвитку процесів агломерації й підвищенню ступеня викрутки. [10] Але, при цьому продукційний гідроксид алюмінію забруднюється фосфором, що неприпустимо відповідно до вимог електролізного виробництва. Слід зазначити, що за результатом досліджень домішки, що наявні в промислових алюмінатних розчинах, здатні знизити енергетичний бар'єр утворення центрів кристалізації. Наприклад, якщо в штучних алюмінатних розчинах наявна енергія активації створення центрів кристалізації складає 160±6 кДж/моль, то в промислових розчинах складає 122±1 кДж/моль.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Проаналізовано вплив різних факторів на технологічні показники процесу декомпозиції гідроксиду алюмінію.

2. Встановлено, що на процес декомпозиції впливає цілий ряд факторів, найважливішими з яких є: температурний режим, концентрація розчину, каустичний модуль, кількість і якість затравки, швидкість перемішування, в'язкість розчину, наявність домішок та інші.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Ліпін В. А.** Виробництво глинозему [Текст] : навчальний посібник / В. А. Ліпін. -С. Петербург, 2011. -194 с.

2. **Іванов, А. І.** Виробництво глинозему [Текст] / А. І. Іванов. – Миколаїв: НГЗ, 1998. – 139 с.

3. **Логінова, В. В.** Технологія виробництва глинозему : навчальний посібник / В. В. Логінова, А. В. Кирчиков, Н. П. Пенюгалова; під заг. ред. проф. В. В. Логінової. – Єкатеринбург : Вид-во Урал. ун-ту, 2015. – 336 с.

4. **Насекан Ю. П.** Особливості декомпозиції з малим затравочним відношенням / Ю. П. Насекан, В. М. Очинський, Є. О. Зайцев, Т. В. Яригіна // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 18. – С. 44-50.

5. **Грачев, А. В.** Інтенсифікація декомпозиції і стабілізація дисперсного складу гідроксиду алюмінію [Текст] / А. В. Грачев, В. С. Анашкін, Ю. А. Волохов, В. Г. Тесля // Кольорові метали. – 1986. – № 12. – С. 26-29.

6. **Калістратов, А. А.** Вплив тривалості перемішування і затравочного відношення на активізацію процесу декомпозиції [Текст] / А. А. Калістратов // Комплексне використання мінеральної сировини. – 1987. – № 5. – С. 32-36.

7. **Сандлер, Е. М.** Удосконалення процесу Байєра [Текст] / Е. М. Сандлер, І. Л. Алова // Експрес інформація ЦІНКОлмет. Виробництво легких кольорових металів і електродної продукції. – М. : ЦІНКОлмет, 1990. – № 5. – С. 12-18.

8. **Ляпунов, А. Н.** Про оптимальний температурний режим декомпозиції алюмінатного розчину [Текст] / А. Н. Ляпунов, В. В. Давидов // Кольорові метали. – 1983. – № 1. – С. 35 – 39.

9. **Масенов, К. Б.** Застосування ініціюючих добавок-один із способів інтенсифікації розкладання алюмінатних розчинів [Текст] / К. Б. Масенов, В. А. Ковзаленко, В. А. Лучинов, А. Л. Іркітова / Наукові основи і практики розвідки і переробки руд і техногенної сировини.

10. **Романов Л. Г.** Розкладання алюмінатних розчинів [Текст] / Л. Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 216 с.

УДК 669.923

Якименко А.М., ст. гр. МЕТ-17-1мз, Завадський О.В., ст. гр. МЕТ-17-1мз,
Башлій С.В., к.т.н., доц.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ
ПЕРЕРОБНОГО СИЛІКОМАРГАНЦЮ З ВИКОРИСТАННЯМ У ШИХТІ
СТАБІЛІЗОВАНОГО ВІДВАЛЬНОГО ШЛАКУ
МЕТАЛЕВОГО МАРГАНЦЮ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Розглянуто діючу технологію виробництва металевих марганців. Запропоновано методи стабілізації відвального шлаку металевих марганців боратовою рудою. Досліджено новий перспективний напрямок стабілізації шлаку завдяки сплавленню його з рудою марганців. В лабораторних умовах проведено серію плавок отримання переробного силікомарганцю з використанням раніше отриманого стабілізованого переробного шлаку як часткової заміни ШМП в шихті.

Рассмотрена действующая технология производства металлического марганца. Предложены методы стабилизации отвального шлака металлического марганца боратовой рудой. Исследовано новое перспективное направление стабилизации шлака сплавлением его с марганцевой рудой. В лабораторных условиях проведена серия плавок по получению передельного силікомарганца с использованием ранее полученного стабилизированного передельного шлака вместо части ШМП в шихте.

Вступ. В останні роки спостерігається стійка тенденція зниження якості вітчизняних марганцевих руд і концентратів. Пов'язана з цим необхідність проведення декількох металургійних переділів для отримання проміжної низькофосфористої сировини і використання її при подальшій виплавці якісних (низькофосфористих) феросплавів призводить до зниження техніко-економічних показників виробництва і збільшення втрат марганців. Згідно з цим, виникла необхідність розробки нових ресурсозберігаючих технологій, спрямованих на вирішення зазначених проблем.

Важливим резервом підвищення вилучення марганців є промислове освоєння відвального шлаку металевих марганців (вміст марганців 13-17 %, фосфору 0,009 %) і використання його при виробництві марганцевих феросплавів в якості марганцевмісної сировини або при виплавці сталі.

Під час виробництва металевих марганців залишається значна кількість відвальних шлаків, багатих Mn, з низьким вмістом P. Ці шлаки при охолодженні самочинно руйнуються, і їх надалі не використовують.

Постановка завдання. Завдання роботи – розробити технологію одержання переробного силікомарганцю з використанням у шихті стабілізованого відвального шлаку металевих марганців.

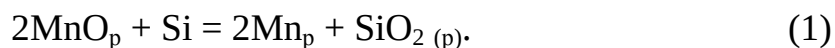
Матеріал та методика досліджень. Дослідження хімічного складу

відвальних шлаків (табл. 1) проводили за допомогою хімічного аналізу. Дослідження фазового складу проводили петрографічним методом, а мінералогічного складу шихти за допомогою мікроскопу МІН-8, мікрорентгеноспектральний метод проводили на обладнанні МС-46 “Камека”. Експериментальні плавки проводили на лабораторній установці дугового переплаву, печі опору Таммана.

Таблиця 1 – Хімічний склад відвальних шлаків за даними петрографічного аналізу

Номер проби	Хімічний склад, %						
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	P
1	15,45	29,30	45,10	3,00	0,15	2,29	0,010
2	16,80	26,82	44,00	2,80	0,15	3,34	0,012
3	15,99	28,82	43,20	3,50	0,10	2,55	0,008
4	14,52	29,88	44,87	2,94	0,41	2,33	0,010
5	14,83	29,86	45,54	2,35	0,20	2,94	0,012
6	15,52	28,80	44,59	2,74	0,22	2,70	0,010
7	15,76	28,88	44,87	1,17	0,24	3,08	0,011
8	16,44	27,06	47,17	2,94	0,40	2,88	0,012
9	13,51	28,48	46,86	2,35	0,40	3,06	0,009
10	15,94	27,86	46,61	1,57	0,35	3,16	0,008

Результати досліджень. Силікотермічні процеси отримання марганцевих феросплавів засновані на реакції відновлення оксиду марганцю кремнієм :



Технологія виробництва силікотермічних марганцевих феросплавів включає три стадії:

- I – стадія дефосфорації марганцеворудної сировини, яка полягає у вуглецевотермічній плавці цієї сировини з отриманням вуглецевого високофосфористого (до 0,7 % фосфору) феромарганцю та низькофосфористого високомарганцевістого (34-39 % марганцю) переробного шлаку;

- II – виплавка переробного феросилікомарганцю;

- III – виплавка безпосередньо силікотермічних марганцевих феросплавів.

Особливість тристадійної технології отримання силікотермічних марганцевих феросплавів полягає в порівняно низькому наскрізному корисному використанні марганцю, що не перевищує 50-52 % від заданого. Це є головною причиною високої питомої витрати електроенергії, шихтових матеріалів і порівняно високу собівартість таких феросплавів. Низькій ступінь вилучення марганцю з концентратів в товарний метал пояснюється великими втратами марганцю з відвальними шлаками, в основному на III стадії процесу. Термодинамічні дослідження та експериментальне вивчення реакції відновлення оксиду марганцю кремнію у присутності CaO, що є основною при

силікотермічному отриманні марганцевих феросплавів, показали, що, якщо забезпечується необхідний стандартом вміст кремнію в металі не більше 0,8-1,8 %, рівноважна концентрація оксиду марганцю у шлаках знаходиться на рівні 15-17 % при основності шлаку 1,5-1,6 і кратності 3,6-3,8. Саме це є однією з головних причин великих втрат марганцю при силікотермічному способі отримання марганцевих феросплавів.

У результаті проведеного аналізу з'ясувалося, що всі десять проб шлаків металевго марганцю в основі своїй мають однорідний мінералогічний склад і не різко відрізняються також і по кількісному співвідношенню мінералів.

Сипучий стан шлаків пояснюється об'ємними змінами, які супроводжують перехід модифікації β -двухкальцієвого силікату (β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) в γ -модифікацію. γ -двухкальцієвий силікат присутній у вигляді безбарвних кристалів (рис. 1) величиною від 15 до 150 мікрон з досконалою спайністю і світлопереломлюванням по $N_g = 1,654$, а $N_p = 1,642$. Манганозит утворює включення в пластинах силікату округлої форми, які ізотропні, зеленого кольору, величиною від 10 до 25 мікрон.

Результати дослідження дозволили встановити, що в шлаку CaO , SiO_2 і MnO утворюється двокальцієвий силікат, який являє собою твердий розчин $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, існуючий в різних модифікаціях, включаючи термодинамічно нестійкі. Важливо відзначити, що MnO кристалізується також у вигляді ізольованих включень манганозиту.

Відзначається, що Ca_2SiO_4 стабілізується іонами, радіус яких менше іонного радіуса кремнію Si^{4+} (0,039 нм). До числа таких стабілізаторів відносяться аніони BO_4^{5-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3+} , SO_4^{2+} та інші. Ортосилікати можна також стабілізувати і катіонами, іонний радіус яких більше іонного радіуса кальцію Ca^{2+} (0,104 нм). Заміна Ca^{2+} катіонами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ і т.д. стабілізують ортосилікати. Стабілізація високотемпературної форми ортосилікату кальцію досягається шляхом добавки оксидів Ba , Mg , Mn і Al , що утворюють з ортосилікатами кальцію тверді розчини, іони яких, проникаючи в кристалічну структуру, виключають можливість її зміни. Стабілізація структури шлаків настає при вмісті оксиду барію в шлаку від 1,2 % до 1,4 %, оксиду магнію від 5 % до 8 %, оксиду марганцю – 26 %. При застосуванні суміші оксидів барію і магнію шлаки не руйнуються при вмісті оксидів барію 0,7 % і 0,8 % та магнію 5 % і 6 % відповідно. Введення до складу сумішей оксиду алюмінію розширює область стійких шлаків. При цьому істотний вплив на стабілізацію надає температура перегріву шлаку, з підвищенням якої стабілізація поліпшується.

Для стабілізації відвального шлаку металевго марганцю використовували боратову руду з вмістом 18 % B_2O_3 (табл. 2). Для лабораторних умов руду дробили до фракції менше 3 мм. Вологість руди – 8 %.

Під час дослідних плавок використовували передільний шлак ШМП наступного складу: 43,0% Mn , 27,5% SiO_2 , 4,3% Al_2O_3 , 2,2% CaO , 0,013% P . Передільний силікомарганець містив 29,7 % кремнію. Вапно металургійне містило до 92 % CaO . Фракція усіх шихтових матеріалів складала (для лабораторних умов) від 2 мм до 7 мм.

Результати дослідних плавів відображені на діаграмі, яка характеризує залежність кількості стабілізованого відвального шлаку від вмісту у ньому B_2O_3 (рис. 1).

Таблиця 2 - Результати дослідних плавів зі стабілізації відвального шлаку металевого марганцю боратом рудою

Показники	Кількість боратової руди, % до маси ШМП					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Вміст B_2O_3 у шлаку, %	0,17	0,21	0,26	0,30	0,32	0,39
Кількість стабільного шлаку, %	15	40	75	100	100	100

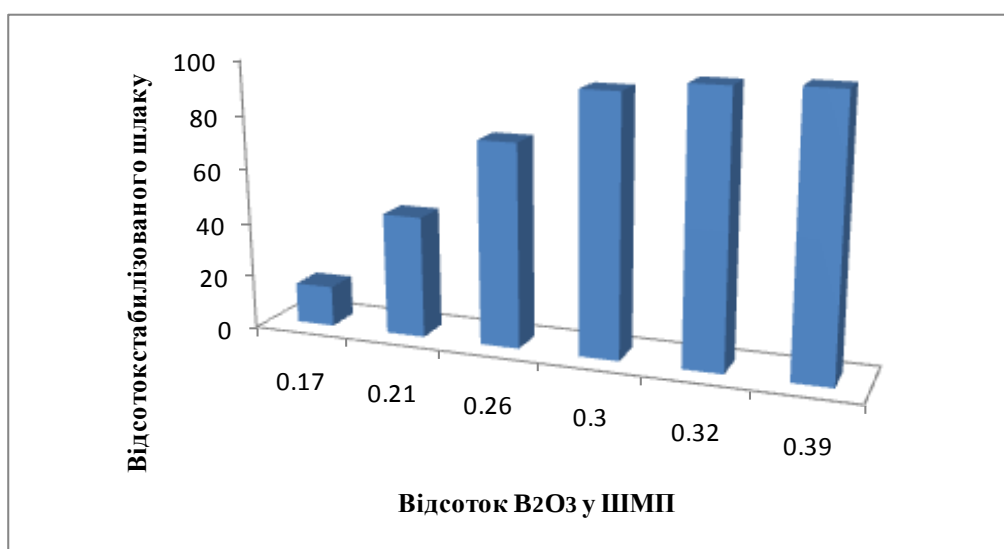


Рисунок 1 – Вплив вмісту B_2O_3 у відвальному шлаку металевого марганцю на його здатність не руйнуватися при кристалізації

Як бачимо з дослідних даних, повна стабілізація відвального шлаку металевого марганцю відбувається при вмісті у ньому B_2O_3 не менше 0,3 %, що відповідає кількості боратової руди 20-25 кг на 1т ШМП. Подальше збільшення кількості боратової руди у шихті є зайвим, так як відвальний шлак вже не піддається руйнуванню під час кристалізації.

Хімічний склад відвального шлаку металевого марганцю, отриманого за запропонованою технологією мав наступний хімічний склад: 14,70% Mn, 28,84% SiO_2 , 44,53% CaO, 4,81 MgO, 2,42% Al_2O_3 , 0,32% B_2O_3 , 0,008% P. Ознак розсіпання шлаку при тривалому зберіганні (3 міс) не виявлено. Міцність стабілізованого шлаку на роздавлювання склала 32 МПа.

Проведені петрографічні дослідження структури стабілізованого за допомогою оксидів бору шлаку металевого марганцю дозволили встановити, що найбільший обсяг (60-65 %) займає двокальцієвий силікат (α - Ca_2SiO_4), який утворює окремі, округлі зерна розміром 50-200 мкм. Зерен γ - Ca_2SiO_4 не

виявлено, що і пояснює те, що шлак не руйнується під час кристалізації. У $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ містилося 5-8% Mn і вона представлена твердим розчином $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$.

Аніон BO_4^{5-} (B_2O_3) також входить в цю фазу, утворюючи стабілізований твердий розчин $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{SiO}_4)_{1-y}(\text{BO}_4)_y$.

Для отримання спеціального переробного шлаку з використанням відвального шлаку металевго марганцю та марганцеворудної сировини були проведені дослідження з визначення впливу основності відвального шлаку металевго марганцю на його характеристики. Основність відвального шлаку (CaO/SiO_2) змінювали в інтервалі від 1,55 до 0,65 шляхом добавки до нього меленого кварциту (табл. 3).

Таблиця 3 - Результати дослідження впливу основності на властивості шлаку металевго марганцю

№ плавки	Кількість відвального шлаку металевго марганцю, г	Кількість кварциту, г	Основність отриманого шлаку (CaO/SiO_2)	Кількість стабілізованого шлаку, %
1	100	3	1,41	0
2	100	5	1,33	5
3	100	9	1,18	35
4	100	12	1,10	60
5	100	15	1,03	90
6	100	20	0,92	93
7	100	25	0,84	97
8	100	30	0,76	100

Як бачимо з дослідних даних, усунення явища саморозсіпання шлаку при охолодженні спостерігалось при основності 0,75 і нижче. Це пов'язано, мабуть, з утворенням силікату кальцію ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) замість двокальцієвого силікату ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Таким чином, була виявлена можливість стабілізації відвального шлаку металевго марганцю шляхом зниження його основності (табл. 4), але при цьому відвальний шлак містив лише 10,3 % марганцю, чим значно зменшується його практична цінність (табл. 5).

Вміст марганцю в цих шлаках досить високий, а вміст фосфору знаходиться в межах 0,05-0,1%. Крім того, заслуговує на увагу і той факт, що в присутності оксидів марганцю відвальний шлак металевго марганцю не розсіпається вже при основності 1,0-1,1, що вказує на позитивний вплив марганцю на стабілізацію шлаку.

Для отримання переробного силікомарганцю з використанням дослідного переробного шлаку використовували шихтові матеріали, які мали наступний хімічний склад:

- ШМП-78: 37,1% Mn; 34,3% SiO_2 ; 7,1% CaO; 0,017% P;
- дослідний шлак: 29,0% Mn; 25,1% SiO_2 ; 27,2% CaO; 0,09% P;

- кварцит: 96% SiO₂;
- вапно: 91% CaO;
- кокс: 86% C_{тв}, 12% золи.

Таблиця 4 - Результати дослідження впливу співвідношення Р/Ш на кількість стабілізованого шлаку металевого марганцю

Руда	Співвідношення Р/Ш	Кількість стабілізованого шлаку, %
Австралійська оксидна руда	0,5	15,7
	1,0	38,5
	1,5	46,2
	2,0	100,0
Марганцевий оксидний концентрат I сорту	0,5	17,6
	1,0	95,0
	1,5	100,0
	2,0	100,0
Марганцевий оксидний концентрат II сорту	0,5	20,0
	1,0	100,0
	1,5	100,0
	2,0	100,0
Карбонатний концентрат I сорту	0,5	12,0
	1,0	82,5
	1,5	97,0
	2,0	25,0

Таблиця 5 - Результати лабораторних плавок з отримання переробного силікомарганцю з використанням дослідного шлаку

Показники	Кількість дослідного шлаку в марганцеворудній суміші, %					
	0	15	20	25	50	100
1. Склад шихти, г:						
- ШМП-78 (37,1% Mn)	300	255	240	225	150	-
- дослідний шлак (29% Mn)	-	45	60	75	150	300
- кварцит	62	62	65	65	70	84
- вапно	10	-	-	-	-	-
- кокс	90	90	90	90	93	95
2. Маса продуктів плавки, г:						
Метал	135	133	131	126	112	92
Шлак	141	142	143	150	185	244
3. Кратність шлаку	1,04	1,06	1,09	1,19	1,65	2,65
4. Хімічний склад металу, %:						
Mn	70,0	68,7	69,1	69,8	71,6	74,3
Si	28,1	28,4	28,7	28,0	25,4	19,1
P	0,04	0,05	0,05	0,07	0,13	0,26
5. Хімічний склад шлаку, %:						
Mn	7,9	7,6	7,5	7,0	6,9	5,3
SiO ₂	51,7	51,0	50,2	50,0	46,4	43,4
CaO	21,5	21,3	23,3	24,3	27,8	33,4
6. Основність шлаку	0,41	0,41	0,46	0,49	0,60	0,77
7. Витяг провідних елементів, %						
Марганець	84,9	85,0	85,0	83,6	81,1	78,7
Кремній	50,0	50,2	50,0	47,1	39,0	24,1

Склад шихти для кожного варіанту розраховували виходячи з наступного теоретичного розподілу провідних елементів між продуктами плавки, %:

	метал	шлак	вигар
Марганець	85	10	5
Кремній	50	45	5

При проведенні розрахунків не враховували основність шлаків. У рамках даного дослідження провели плавки, в шихтовки яких вміст дослідного шлаку в марганцеворудної суміші становило 100 %, 50 %, 25 %, 20 %, 15 % і 0 %.

Результати дослідних плавок представлені в таблиці 5, з якої видно, що із збільшенням кількості дослідженого шлаку в марганцеворудної суміші знижується витяг марганцю.

Досить сильно знижується ступінь вилучення кремнію із збільшенням кількості дослідженого шлаку в марганцеворудної суміші. У дослідному шлаку SiO_2 знаходиться, в основному, у вигляді силікатів кальцію (CaSiO_3). Відновлення кремнію з CaSiO_3 , з точки зору термодинаміки, процес набагато складніший, ніж відновлення кремнію з чистого SiO_2 . Саме цей фактор і обумовлює загальне зниження ступеня відновлення кремнію з матеріалів шихти. Також з літературних даних відомо, що збільшення основності шлаку при виплавці силікомарганцю призводить до зниження вмісту кремнію в сплаві.

При вмісті дослідженого шлаку в марганцеворудної суміші більше 25% не вдається отримати стандартний за вмістом кремнію (більше 28 %) переробний силікомарганець. Також при вмісті дослідженого шлаку понад 20 % вміст фосфору в сплаві перевищує допустиме значення для переробного силікомарганцю - 0,05 %.

Таким чином, аналізуючи результати лабораторних плавок, можна укласти, що отримання переробного силікомарганцю з використанням дослідного шлаку можливо, якщо його кількість в марганцеворудної суміші буде перебувати на рівні 15-20 %. У цьому випадку досягається повне виключення вапна зі складу шихти, не відбувається погіршення основних показників плавки, а отриманий метал за своїм хімічним складом відповідає вимогам, що пред'являються до переробного силікомарганцю.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Підтверджена стабілізація відвального шлаку металевого марганцю боратовою рудою, звідки була виведена залежність кількості стабілізації шлаку від вмісту в ньому B_2O_3 . Повна стабілізація відвального шлаку відбувається при вмісті у ньому B_2O_3 не менше 0,3%.

2. Досліджено новий перспективний напрямок стабілізації шлаку завдяки сплавленню його з рудою марганцю. Проведені лабораторні дослідження показали можливість отримання переробних марганцевих шлаків, які містять до 30 % марганцю і фосфору не більше 0,1 % при основності 1,0.

3. Найекономічнішим (співвідношення руда / шлак - 1:1) стабілізатором виявлений марганцевий концентрат II сорту (Нікополь). У лабораторній електродуговій печі було проведено декілька плавок з використанням відвального шлаку металевого марганцю і марганцевого концентрату II сорту. Був отриманий стабілізований переробний шлак з середнім хімічним складом:

29,0 % Mn, 25,1 % SiO₂, 27,2 % CaO, 0,08 % P.

4. В лабораторних умовах проведена серія плавок отримання переробного силікомарганцю з використанням раніше отриманого стабілізованого переробного шлаку, як часткової заміни ШМП в шихті (від 15 % до 100 %). За результатами плавок проаналізовано різний хімічний склад металу і на основі отриманих даних побудовані графічні залежності зміни основних показників хімічного складу металу від співвідношення в шихті (ШМП / дослідний шлак).

5. Визначено оптимальне співвідношення (ШМП / дослідний шлак), коли не відбувається погіршення основних показників плавки та встановлено, що отримання переробного силікомарганцю з використанням дослідного шлаку можливо, якщо його кількість в марганцеворудної суміші перебуватиме на рівні 15 - 20 %. Показано, що досягається повне виключення вапна зі складу шихти, а отриманий метал за своїм хімічним складом відповідає вимогам, які пред'являються до переробного силікомарганцю.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Паримончик, И.Б.** Стабилизация шлака производства металлического марганца оксидом бора [Текст] / И.Б. Паримончик, О.Я. Мирошниченко, В.П. Кандыбка // Проблемы металлургического производства. – Киев: Техника, 1992. – Вып.108. – С.100-104.

2. **Кривенко, О.И.** Перспективы использования марганцевых шлаков в флюсоплавильном производстве [Текст] / О. И. Кривенко, В.А. Лизогуб, В.П. Кандыбка; под научным руководством Гасика М.И. // Металлургия и коксохимия. – 1984. – Вып. 85 – С.75.

УДК 666.7

Шаповал О.О., ст. гр. МЕТ-17-1мз, Кириченко О.Г., к.т.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДИСКРЕТНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН
НА ВЛАСТИВОСТІ
МАГНЕЗІАЛЬНИХ ПЕРИКЛАЗОВУГЛЕЦЕВИХ ВОГНЕТРИВІВ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра Металургії

Розглянуто процес введення армуючих волокон для зупинення поширення тріщин і підвищення міцності композиційного матеріалу та формування армованої структури матриці периклазовуглецевого вогнетриву.

Рассмотрен процесс ввода армирующих волокон для остановки распространения трещин и повышения прочности композиционного материала и формирования армированной структуры матрицы периклазовуглецевого огнеупора.

Вступ. Основною причиною виведення сталерозливних ковшів з експлуатації в киснево-конверторних цехах є випереджаючий знос шовних поверхонь виробів шлакової і стінової зони (так званий “знос бруківкою”) (рис. 1).



Рисунок 1 - Типовий знос робочої футеровки сталерозливного ковша

Причиною такого руйнування є виникаючі напруги як всередині виробів, так і між формованими вогнетривами викликані високим термічним розширенням виробів. Згадані напруги не компенсуються структурою вогнетриву при високій температурі, і в футеровці з'являються руйнування, а по швах виробів виникає “знос бруківкою”.

Постановка завдання. Завдання роботи – дослідити процеси зупинення

поширення тріщин і підвищення міцності композиційного матеріалу та сформувати армовану структуру матриці периклазовуглецевого вогнетриву шляхом введення армуючих волокон.

Методика досліджень. Мікроармування волокнами матриці виробів і матеріалів розглядається як спосіб створення конструкцій, здатних сприймати тривалі вигинаючі і розтягуючі напруги і динамічні навантаження, ефективно чинити опір утворенню тріщин, як при механічних навантаженнях, так і при термічних. Світовий досвід підтверджує, що перспективним напрямком в індустрії конструкційних і функціональних матеріалів є застосування мікроармування волокном виробів різного призначення.

Крім того, в результаті поєднання мікроармуючого волокна і матриці штучного каменю утворюється додатковий комплекс властивостей композиту, якими ізольовані компоненти не володіють. Зокрема, наявність кордонів розділу між армуючими елементами і матрицею істотно підвищує тріщиностійкість матеріалу. Таким чином, в композитах збільшення статичної міцності призводить не до зниження, а до підвищення характеристик в'язкості руйнування і усадочною деформацією. Об'ємне мікроармування матеріалів дозволяє також значно зменшити загальну масу виробів за рахунок зменшення перетину при незмінних міцнісних показниках, що сприяє економії сировинних, енергетичних і трудових ресурсів. У рідкій мінеральній зв'язці на основі неметалічних матеріалів присутність волокнистого армуючого наповнювача зменшує пластичну усадку, покращує водоутримуючі здатності за рахунок створення тривимірної сітки всередині суміші. В'язкість мікроармованого матеріалу змінює механізм руйнування, яке не відбувається раптово, як в звичайному випадку.

В технології вогнетривких матеріалів є два напрямки використання волокон: армування поліпропіленовими і / або металевими волокнами (фібра) вогнетривких бетонів і волокнистими армуючими матеріалами (ековата, базальтова вата, коалінове волокно) торкрет-бетонів. Тим часом експериментально доведено, що введення армуючого волокна може поліпшити фізико-хімічні властивості і підвищити стійкість вогнетривких виробів, зокрема вуглецю. Одним з традиційних способів збільшення тріщино- і термостійкості вогнетривких виробів є метод армування волокнами. У структурі вогнетриву волокна, з одного боку, є корисними дефектами, які зупиняють поширення тріщин, а з іншого боку - підвищують міцність композиційного матеріалу, запобігаючи катастрофічному руйнуванню футеровки).

Для армування використовують найрізноманітніші види волокон, основні властивості яких наведені в табл. 1.

З усього зазначеного різноманіття найбільш перспективним армуючим матеріалом для периклазовуглецевих та інших вуглецевих вогнетривів є вуглецеві волокна (CNF) [1] з огляду на їх високі механічні властивості і повну сумісність з матеріалами вогнетриву.

Результати досліджень. Введення волокон в вогнетривку шихту забезпечує тривимірне об'ємне зміцнення і підвищення довговічності матеріалу, зниження усадки в процесі термообробки, в результаті чого значно зростають

тріщиностійкість і ударна в'язкість і, як наслідок, збільшується стійкість вогнетривів.

Вуглецеві волокна зазвичай випускаються у вигляді безперервних ниток і для використання в якості армуючих компонентів різних композитів не можуть бути введені в вогнетривку масу без попереднього різання, подрібнення або помелу, при цьому вони “успадковують” більшість цінних властивостей вихідних нескінченних ниток.

Таблиця 1 - Властивості різних видів волокон для виготовлення фібри

Тип волокна	Щільність, г/см ³	Міцність на розтяг, МПа	модуль пружності, МПа	Подовження при розриві, %
поліпропіленове	0,90	400-700	3500-8000	10-25
поліетиленове	0,95	600-720	1400-4200	10-12
нейлонове	1,10	770-840	4200-4500	16-20
акрилове	1,10	210-420	2100-2150	25-45
поліефірне	1,40	730-780	8400-8600	11-13
бавовняна	1,50	420-700	4900-5100	3-10
азбестове	2,60	910-3100	68 000-70 000	0,6-0,7
скляне	2,60	1800-3850	7000-8000	1,5-3,5
сталеве	7,80	600-3150	190 000-210 000	3-4
вуглецеве	2,00	2000-3500	200 000-250 000	1,0-1,6
карбонове	1,63	1200-4000	280 000-380 000	2,0-2,2
поліамідне	0,90	720-750	1900-2000	24-25
віскозне надміцне	1,20	660-700	5600-5800	14-16
базальтове	2,60-2,70	1600-3200	7000-11 000	1,4-3,6

Мелені вуглецеві волокна (УВШМ) отримують в кульовому млині сухого помелу з попередньо подрібнених вуглецевих волокон. Розмір одержуваних мелених волокон не перевищує 350 мкм. Ступінь помелу вуглецевого волокна залежить від тривалості проведення процесу.

Вуглецеві волокна (CNF) застосовуються в вуглецевих вогнетривах в якості ефективної армуючої добавки [2], з огляду на їх високі механічні властивості (табл. 2) і повну сумісність з матеріалами вогнетриву.

Таблиця 2 – Нормативні показники вуглецевих волокон

Найменування показника	Нормативний показник
Тип волокна	вуглецеве
Діаметр волокна, мкм, в межах	6-9
Міцність при розтягуванні одиночного волокна, МПа, не менше	2500
Модуль пружності при розтягуванні одиночного волокна, ГПа, не менше	180
Щільність волокна, г/см ³ , в межах	1,68-1,8
Подовження при розриві одиночного волокна, %, не менше	0,8
Вологість, %, не більше	1

Дискретні вуглецеві волокна являють собою короткі довжиною до 4 мм волокна, хаотично розподілені в обсязі (рис. 2). Гранична температура експлуатації незахищених дискретних волокон в повітряному середовищі

складає 400-500 ° С, в інертному - 2500 ° С.

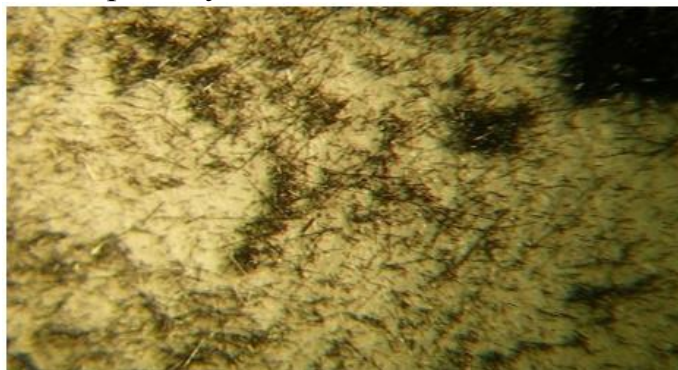


Рисунок 2 – Вуглецеві волокна. Світло косе, відбите, $\times 20$

Для проведення лабораторних досліджень використовували: плавлений периклаз; вуглецеві волокна; графіт; етиленгліколь. Вміст компонентів шихти змінювали відповідно до табл. 3. Довжина вуглецевих волокон перебувала в межах від 0,9 до 4 мм з переважним розміром - 0,92 мм.

Для досліджень були виготовлені зразки діаметром 50 мм і висотою 40 мм. Волокна вводили в шихту в кількості 0,05% і 0,2% двома способами:

- шляхом попереднього перемішування в етиленгліколі з подальшим введенням в периклазографітову шихту (склади 1-8);
- введенням в сухому вигляді в периклаз, зволожений етиленгліколем (склади 9, 10).

Таблиця 3 – Властивості зразків з використанням вуглецевих волокон

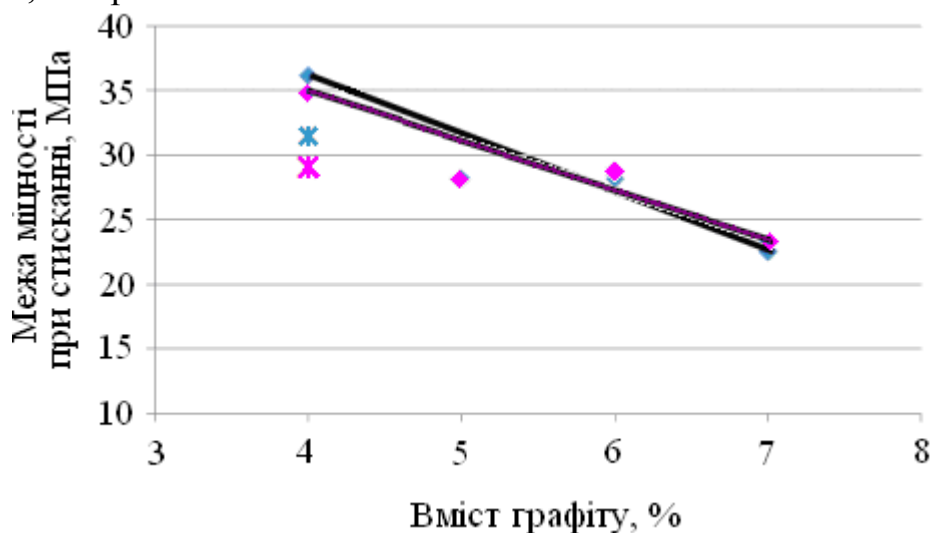
№ складу	Масова частка компонентів у складі шихти, %		термо- стійкість, т/зм	Окисле- ність, %	частка зневугле- цьованого шару, %	властивості виробів					
	волокно	графіт				до коксування			після коксування		
						П _{відкр} , %	Р _{уяв} , г/см ³	σ _{сж} , МПа	П _{відкр} , %	Р _{уяв} , г/см ³	σ _{сж} , МПа
11-К	0,0	7,0	9	7,4	68,4	5,5	2,97	57,5	13,8	2,89	25,9
1	0,05	7,0		8,6	70,1	5,3	2,90	57,5	14,1	2,90	23,3
2	0,20	7,0		9,0	70,8	5,5	2,97	58,3	14,6	2,88	22,5
3	0,05	6,0		7,0	68,5	4,6	3,02	67,4	13,1	2,94	28,7
4	0,20	6,0		7,6	68,5	5,5	2,99	63,7	13,8	2,91	28,2
5	0,05	5,0		7,0	69,7	4,8	3,00	76,0	13,4	2,93	28,2
6	0,20	5,0	12	7,3	68,7	5,2	3,01	73,5	13,9	2,93	28,2
7	0,05	4,0		5,8	70,5	5,3	3,03	80,0	13,1	2,97	34,8
8	0,20	4,0	13	6,2	68,3	5,0	3,03	78,7	13,7	2,95	36,2
9 *	0,05	4,0		6,1	74,2	5,6	3,03	82,6	13,3	2,97	28,9
10 *	0,20	4,0	12	6,4	72,5	5,4	3,03	76,5	13,7	2,95	31,1

Примітка:* добавка волокон в сухому вигляді

Вміст графіту в шихті змінювали від 4,0 до 7,0 мас. %.

Склади шихти і якісні показники лабораторних зразків представлені в

таблиці 3.10, і на рис. 3.



■ - 0,2 % мас.; ■ - 0,05 % мас.

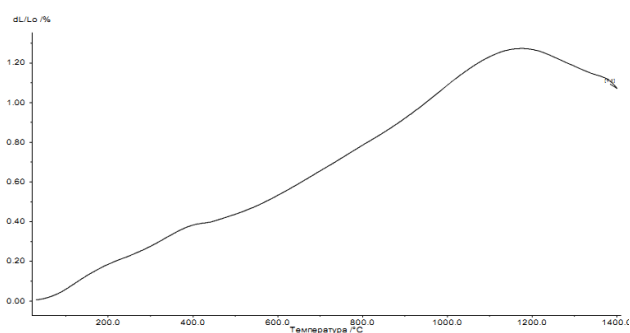
* добавка волокон в сухому вигляді

Рисунок 3 - Зміна межі міцності при стисканні периклазовуглецевих зразків після коксування при введенні волокон

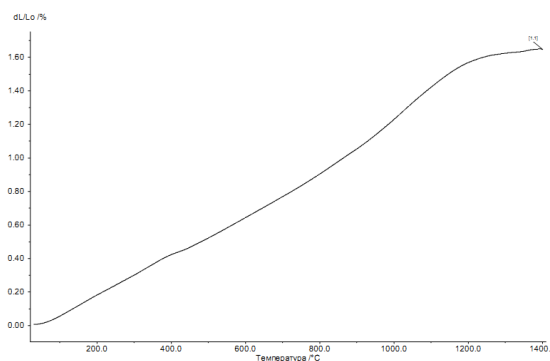
Аналіз отриманих даних показує, що при введенні вуглецевих волокон підвищується межа міцності при стисненні периклазовуглецевих зразків після формування з 57,5 до 80,0 МПа, при цьому вміст графіту в шихті може бути зменшено з 7,0 до 4,0 мас. % - відповідно (склади 1 і 8). Збільшення кількості волокна в шихті з 0,05 до 0,2 мас. % не викликає пропорційного поліпшення показників зразків до і після коксування.

Величина розширення при температурі 1400 °C складає, %: 1,1; 1,7; 1,5 і 1,8, відповідно для зразків складу 1, 4, 8 і 9, при цьому усадка зразків відсутня (рис. 4).

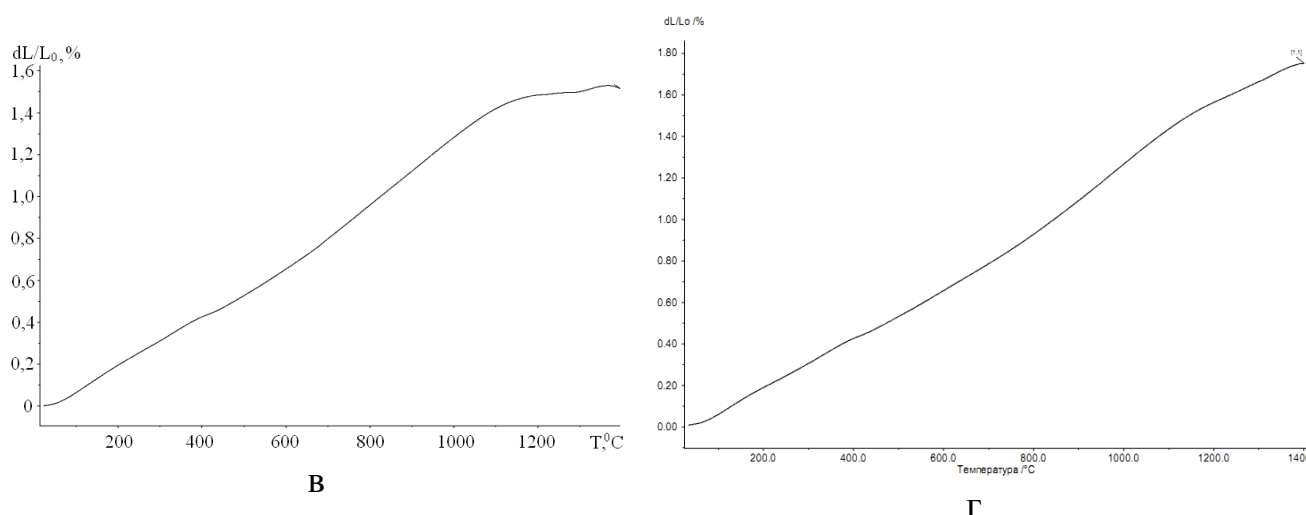
Визначення межі міцності на вигин і на розрив проведено з периклазовуглецевих шихт, що містять вуглецеві волокна. В якості контрольного зразка використовували зразок аналогічного периклазовуглецевого складу, що не містить волокна (табл. 3, зразок № 2).



а



б



а - 11-К; б - 4; в - 8; г - 9

Рисунок 4 – Теплове розширення зразків складів

Таблица 4 – Міцність зразків з добавкою CNF (1) і без (2)

Найменування визначення	зразок №1	зразок №2
Межа міцності на вигин, МПа	16,8 -17,6	13,9 -14,6
	17,1	14,2
Межа міцності на розтягнення, МПа	31,2 - 39,6	27,6 - 33,7
	34,3	30,1

З табл. 4 випливає, що застосування вуглецевих волокон підвищує межу міцності зразків на вигин на 20% і на розтягнення на 13%.

Висновки. Таким чином, вуглецеві волокна, введені до складу периклазовуглецевої шихти:

- запобігають усадці вогнетриву при нагріванні вище 1200 °С;
- підвищують термостійкість з 9 до 13 теплотмін;
- збільшують межу міцності при стисненні після коксівного випалу з 25,9 до 36,2 МПа;
- підвищують межу міцності на вигин з 14,2 до 17,1 МПа і на розтягнення з 30,1 до 34,3 МПа.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Демчук, В.А.** Пористая стеатитовая керамика, армированная углеродным волокном [Текст] / В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Б. Б. Калиниченко // Естественные и технические науки. – 2014. – № 2. – С. 24-27.

2. **Поморцев, С.А.** Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров [Текст] / С. А. Поморцев, И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. А. Ряплова, Ю. А. Борисова // Новые огнеупоры. – 2015. – № 12. – С. 18-20.

УДК 666.7

Гречин В.Г., ст. гр. МЕТ-17-1мз, Кириченко О.Г., к.т.н., доц.,
Воденніков С.А., д.т.н., проф.

ТОПОГРАФУВАННЯ ПОВЕРХНІ ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРА З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПЕРИКЛАЗОВИХ ВОГНЕТРИВІВ

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Розглянуто процес топографування поверхні футеровки конвертера з використанням сканера. Виявлено розташування зон підвищеного зносу вогнетривкої кладки і отримано достовірні дані про поточний профіль робочого простору в різні періоди кампанії агрегату.

Рассмотрен процесс топографирования поверхности футеровки конвертера с использованием сканера. Выявлено расположения зон повышенного износа огнеупорной кладки и получено достоверные данные о текущем профиле рабочего пространства в различные периоды кампании агрегата.

Вступ. Останні роки характеризуються прагненням до перманентного підвищення стійкості футеровки конвертерів, в тому числі за рахунок застосування збалансованої зональної схеми кладки вогнетривких виробів з урахуванням особливостей і факторів зносу окремих зон. В такому випадку в різних зонах футерування конвертера використовуються різні за якістю та складом вироби (т.зв. диференційована кладка), що, в кінцевому рахунку, призводить до відносно рівномірному зносу футеровки.

На підставі промислового досвіду прийнято виділяти такі характерні режими експлуатації кисневого конвертера, футерованого периклазовуглецевими вогнетривами:

- без проведення поточних ремонтів;
- періодичне нанесення кінцевого конвертерного шлаку на футерування роздуванням газовими струменями;
- торкретування і підварювання магнезійальновмісними матеріалами найбільш зношених місць.

Постановка завдання. Завдання роботи – провести топографування поверхні периклазовуглецевого футерування 160-т і 250-т кисневих конвертерів верхнього дуття з використанням лазерної системи вимірювань LaCam M007 з метою підвищення ефективності використання периклазових вогнетривів.

Матеріал і методика дослідження. До сучасних засобів для топографічних досліджень поточного профілю робочого простору і визначення залишкової товщини футеровки конвертера відносять лазерні системи вимірювання (наприклад, Delta RL 2000 (Фінляндія), LaCam-M (фірма Ferrotron Technologies GmbH, Німеччина), CONSCANX2 (фірма RHI, Австрія) і ін.) [1-3].

З метою контролю залишкової товщини футеровки по ходу кампанії,

встановлення зон локального зносу і їх ліквідації на ряді металургійних підприємств України застосовують сканер LaCam M007 (фірми Ferrotec Technologies GmbH, Німеччина) (рис. 1, а).

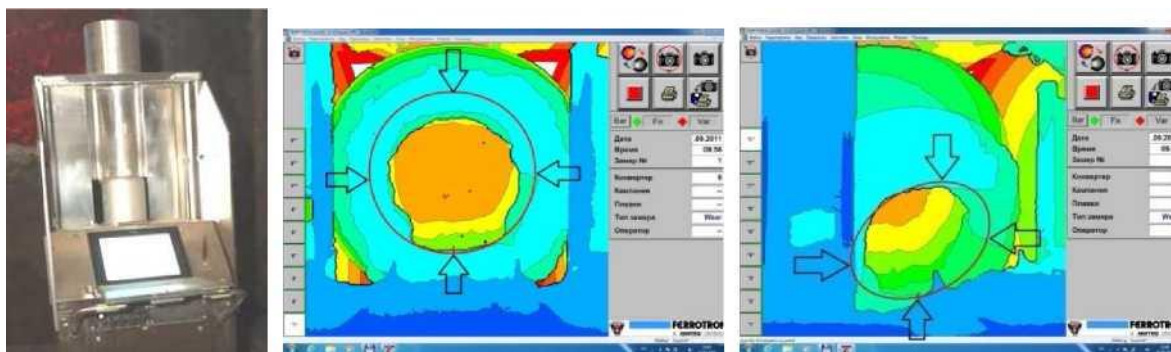


Рисунок 1 - Загальний вид сканера (а) і відображення (б) на екрані монітора контрольованих зон робочого простору конвертера

В цілому, лазерна система вимірювання призначена для топографування поверхні футеровки конвертера з точністю вимірювання її товщини ± 5 мм. Залишкова товщина футерування визначається порівнянням попередніх і поточних результатів вимірів внутрішнього простору агрегату. Результати вимірювання відображаються на екрані монітора і зберігаються в базі даних для оперативного і подальшого детального аналізу. Тривалість одного сканування футерування конвертера становить 20-25 хвилин.

У рекомендованому виробником обладнання варіанті вимір внутрішнього простору агрегату виконують за наведеною в табл. 1 схемою.

Таблиця 1 - Схема топографування робочого простору конвертера

Стійкість футеровки, плавки	Періодичність сканування
20 - 50	перше сканування обов'язково
до 1000	через кожні 500 плавок
1000 - 2000	через кожні 250 плавок
2000 - 3000	через кожні 200 плавок
більше 3000	через кожні 150 плавок

В даній роботі наведені результати топографування поверхні периклазовуглецевого футерування 160-т і 250-т кисневих конвертерів верхнього дуття з використанням лазерної системи вимірювань LaCam M007 по ходу кампанії.

Результати досліджень. Як на 160-т, так і на 250-т конвертерах застосовувалася одношарова схема кладки, при цьому в циліндричній частини 160-т агрегату вогнетриви укладали в один окат товщиною 900 мм, у верхній конічній частини - 650 мм, в 250-т - в один окат товщиною 800 мм і 650 мм у верхній конічній частини відповідно.

Застосовувані для кладки футеровки 160-т і 250-т конвертерів вогнетривки виробу мали відмінності за складом:

-в зоні металу (нижньої сферичної частини) використовували вироби з вмістом $MgO > 84,0\%$, вуглецю не менше $6,0\%$ (160-т конвертер) і $MgO > 71,0\%$ і вуглецю понад $13,0\%$ - в 250 т конвертері відповідно;

-в завантажувальній і зливний зонах (ванна і склепіння) - з вмістом MgO не менше 78% і вмістом вуглецю $> 12,0\%$ для 160-т і не менше 68% і вуглецю $> 15,0\%$ для 250-т відповідно;

-в цапфовій зоні футерування робочого шару було посилене за рахунок використання виробів з підвищеним вмістом вуглецю $> 14,0\%$, при вмісті $MgO > 76,0\%$ в 160-т і вуглецю $> 16,0\%$, при вмісті $MgO > 71,0\%$ - в 250-т конвертері;

-у верхній конічній частині 160-т агрегату використовували вогнетриви з вмістом $MgO > 80,0\%$ і вуглецю не менше $10,0\%$, а в 250-тонному – $MgO > 61,0\%$ і вуглецю не менше $14,0\%$.

Відмінності в хімічному складі вогнетривів кладки 160-т і 250-т конвертерів, умов експлуатації та обслуговування футерування, дуттєвого і шлакового режимів привели до закономірних розбіжностей профілів зносу футеровки агрегатів по ходу кампанії.

З метою визначення найбільш значущих чинників зносу вогнетривів на 160-т конвертерах були проведені кілька дослідних кампаній, відмінності яких від порівняльних полягали в наступному. В ході порівняльної кампанії плавки на конвертері “А” проводили повне поточне обслуговування футерування з дотриманням вимог технологічної інструкції: з нанесенням шлакового гарнісажу, періодичною підваркою, локальним торкретуванням найбільш зношених місць. При цьому присадку спеціальних магнезійних шлакоутворюючих флюсів по ходу плавки не здійснюють.

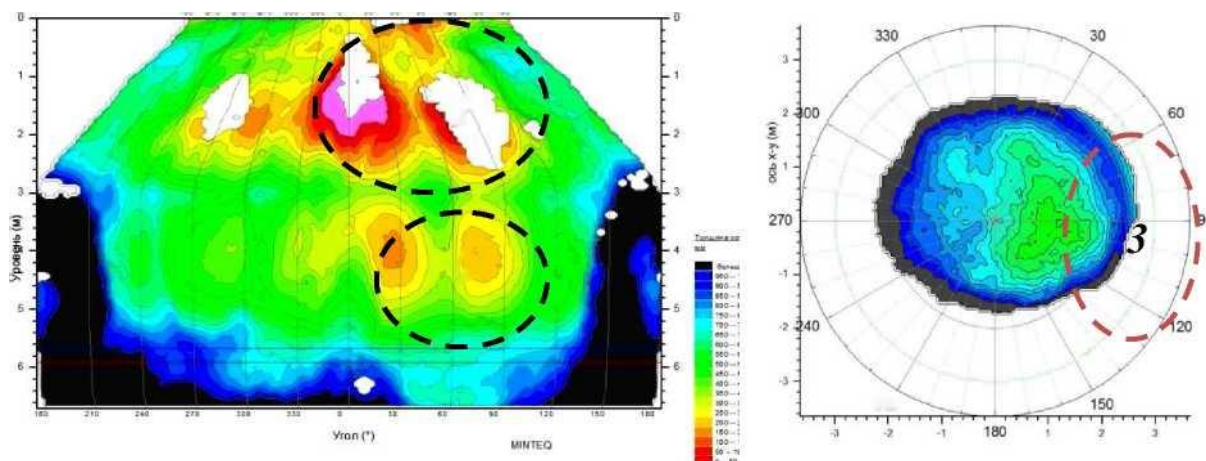


Рисунок 2 - Топограма футерування з виділенням зон підвищеного зносу стін (а) і днища (б) конвертера “Б” (залишкова товщина вогнетривів) після 1400 плавки

В ході дослідних кампаній на конвертерах “Б” і “В” була вивчена можливість використання в існуючих сировинних умовах “європейської” схеми експлуатації агрегату з мінімізацією або повною відсутністю догляду за футеровкою. У такому варіанті нанесення шлакового гарнісажу на футеровку в

перший період кампанії не проводили. У той же час, з метою зниження інтенсивності зносу футеровки, по ходу конвертерної плавки присаджують спеціальні магнезійні шлакоутворюючі флюси з питомою витратою 0,3 кг/т сталі.

Необхідно відзначити, що в зв'язку зі встановленою топографуванням по ходу кампанії підвищеною в порівнянні з конвертером "А" інтенсивністю зносу шару вогнетривів на конвертері "Б" було прийнято рішення про необхідність відновлення операцій по догляду за футеровкою для запобігання передчасного виведення агрегату з експлуатації. При цьому ошлакування футерування конвертера "А" за допомогою роздувки шлаку почали проводити після 150 плавки, на конвертері "Б" - тільки після 830-ї плавки.

Число операцій ошлакування, проведених за технологією коригування вмісту (MgO) шляхом безпосереднього вдування доломіту в шлакову ванну через спеціальну газопорошкову гарнісажну фурму [4], склало 590 на конвертері "А" і 280 операцій на конвертері "Б". На рис. 2 наведені результати сканування футерування конвертера "Б" після 1400-ї плавки.

Місця інтенсивного зносу футеровки розташовані на склепінній 1 (на стороні випуску сталі) і цапфовій 2 (неприводний) зонах (рис. 2, а). В значній мірі це обумовлено зміщенням реакційних підфурмених зон в сторону неприводної цапфи 3 (сегмент 60°-120°), що підтверджується результатами сканування днища конвертера (рис. 2, б).

Відповідно до результатів сканування (в період з 30 по 1600 плавку) середня інтенсивність зносу вогнетривкої кладки конвертера "Б" склала 0,428 мм/плавку, а конвертера "А", при аналогічній стійкості (1600 плавки) - 0,267 мм/плавку, тобто менше на 0,161 мм/плавку. Динаміка інтенсивності зносу футеровки конвертерів "А" і "Б" приведена на рис. 3.

Істотна нерівномірність зносу при виключенні операцій ошлакування підтверджується і динамікою зносу вогнетривкої кладки в двох найбільш схильних до зносу діаметрально протилежних зонах шлакового поясу конвертера (зона приводної і неприводної цапф).

З представлених даних (рис.3) видно, що знос футеровки конвертера "Б" на відміну від конвертера "А" характеризується значним діапазоном коливань (від 1,318 до - 0,25 мм/плавку). Амплітуда зносу вогнетривкої кладки на конвертері "А", особливо після обов'язкового проведення операцій нанесення шлакового гарнісажа на футеровку після кожної плавки (після 460-ї плавки), істотно менше.

Більш широкий діапазон коливань і істотна нерівномірність зносу футеровки конвертера "Б" пояснюється також раннім початком (вже після 490 плавки) і збільшенням числа подварок і локального торкретування, що призвело до відхилення профілю агрегату від необхідного.

Прогнозоване в разі збереження такої динаміки зносу зниження стійкості футеровки конвертера "Б" в порівнянні з конвертером "А" повинне було скласти близько 200-250 плавки. Цей прогноз виправдався, різниця в стійкості футеровки за підсумками кампанії склала 196 плавки з відповідним скороченням обсягу виплавленої сталі. В цілому, за результатами завершених

кампаній середня інтенсивність зносу футеровки конвертера “А” склала 0,280 мм/плавку в порівнянні з 0,373 мм/плавку на конвертері “Б”.

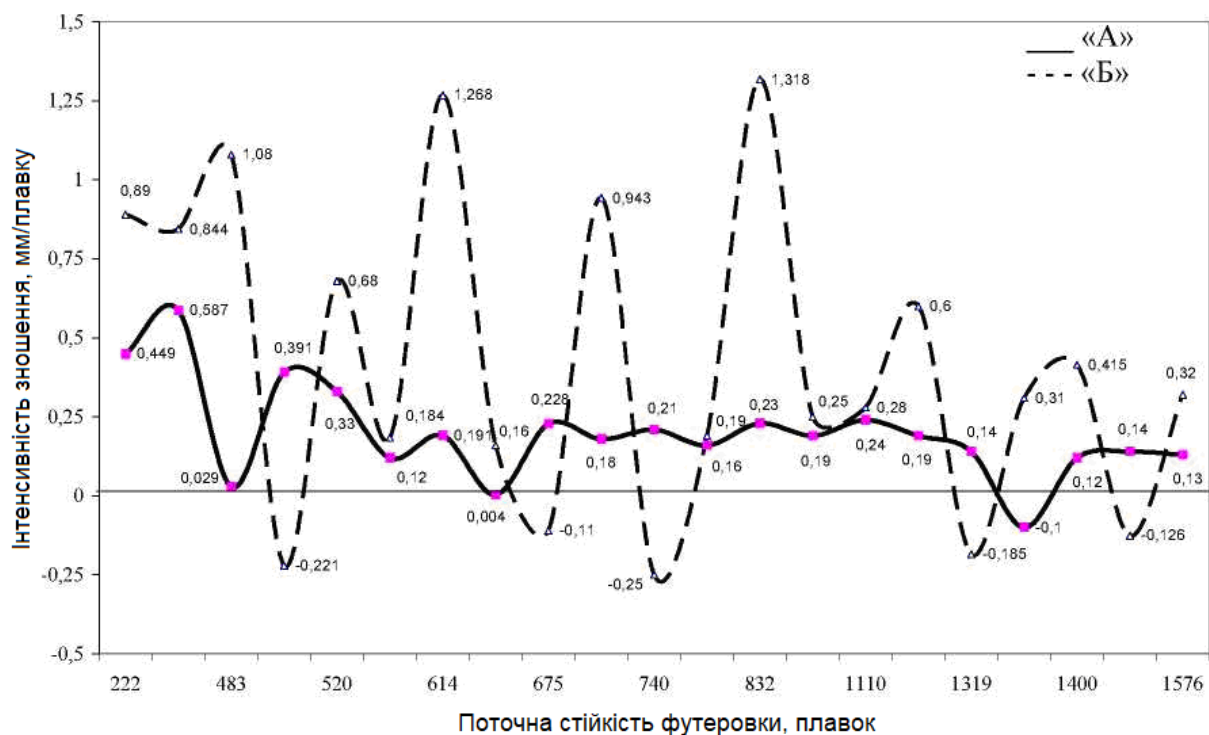


Рисунок 3 - Інтенсивність зносу футеровки конвертерів в перший період порівняльної (конвертер “А”) і дослідної (конвертер “Б”) кампаній

Через несправність обладнання для роздувки кінцевого шлаку на футерування шлаковий гарнісажу на стіни конвертера “В” почали наносити на 760 плавков пізніше, ніж на конвертері “А” (тільки з 912-ї плавки), що призвело до прискореного зносу футеровки (табл. 2).

Таблиця 2 - Показники гарячих ремонтів футерування конвертерів

Найменування показників	Од. вим.	конвертер “А”	конвертер “В”
Період роботи конвертера		лютий-травень	березень-травень
Початкова товщина футерування	мм	900	900
Стійкість футеровки, поточна	пл.	1 626	1084
- торкретування + роздувка шлаку на футерування	поч.пл.	610	1229
	пооперацій	630	0
- роздувка кінцевого шлаку на футерувку	початок	152	912
	пооперацій	1034	118
	% від загального числа плавков	63,7	10,9
- локальне торкретування і підварки	пооперацій	38	25
	% від загального числа плавков	2,3	2,3

В результаті на конвертері “А” після 1626 плавков мінімальна залишкова товщина вогнетривів в циліндричній частини склала 359 мм (рис.4, а; зони 1, 2).

З огляду на те, що початкова товщина робочого шару футеровки 900 мм, середня інтенсивність її зносу з початку кампанії на момент виміру - 0,333 мм/плавку, а прогнозована стійкість робочого шару за умови проведення гарячих ремонтів складе більше 3200 плавок.

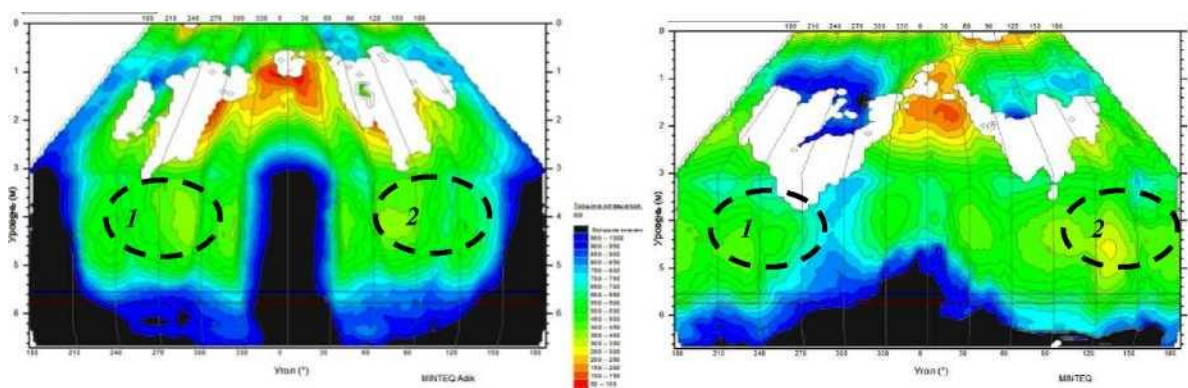


Рисунок 4 - Топограма футерування конвертера “А” на 1626 плавці (а) і конвертера “В” після 1084 плавки (б)

У той же час, на конвертері “В” після 1048 плавок мінімальна залишкова товщина вогнетривів в циліндричній частини склала лише 280 мм (рис. 4, б). Середня інтенсивність її зносу з початку кампанії на момент сканування склала 0,572 мм/плавку, а прогнозована стійкість робочого шару за умови експлуатації без проведення операцій ошлакування футерування не перевищить 1573 плавок.

Таким чином, застосування “європейської” схеми експлуатації футерування (без періодичного нанесення захисного гарнісажного шару шляхом роздувки модифікованого кінцевого шлаку) недоцільно.

Використання сканування для оперативного контролю поточного профілю футерування дозволяє також попередити виникнення аварійних ситуацій, пов'язаних з прогаром броні агрегату внаслідок зменшення вогнетривкового шару менш допустимих меж.

З метою вибору на підставі результатів сканування необхідного способу гарячого ремонту був розроблений комплекс показників, що характеризують відхилення профілю футерування конвертера по ходу кампанії від оптимального [5].

Аналіз запропонованої методики показав, що найбільш інформативним для управління топографією поверхні футеровки конвертера служить $Q_B(i)$ - інтегральний показник динаміки відхилення внутрішньої топографії футерування конвертера від необхідної.

Методика забезпечення необхідної топографії футерування конвертера полягає у виконанні операцій гарячого ремонту (коригування профілю) з використанням результатів сканування:

- якщо $Q_B < 150$ мм, то проводиться роздувкою кінцевого шлаку з добавками розрахункової кількості магнієвмісних матеріалів з подальшим поворотом конвертера на 90 градусів у бік зливу і завантаження;
- якщо $150 \text{ мм} < Q_B < 200$ мм, то проводиться напівсухе торкретування

місць інтенсивного зносу;

- якщо $200 \text{ мм} < Q_B < 300 \text{ мм}$, то проводиться торкретування з нанесенням великих обсягів вогнетривких мас на площу до 50% поверхні футеровки товщиною до 100-150 мм;

- якщо $Q_B > 300 \text{ мм}$, то здійснюється підварювання магнієвмісними матеріалами.

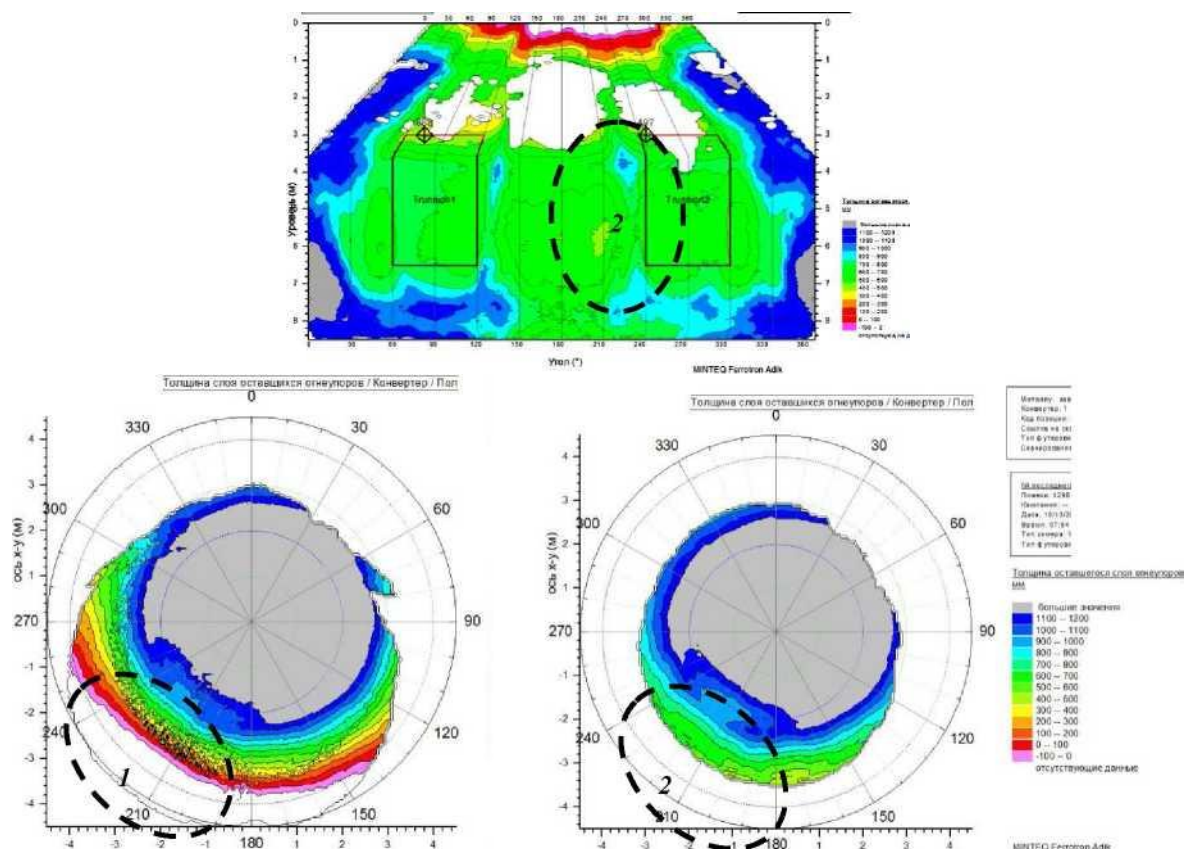
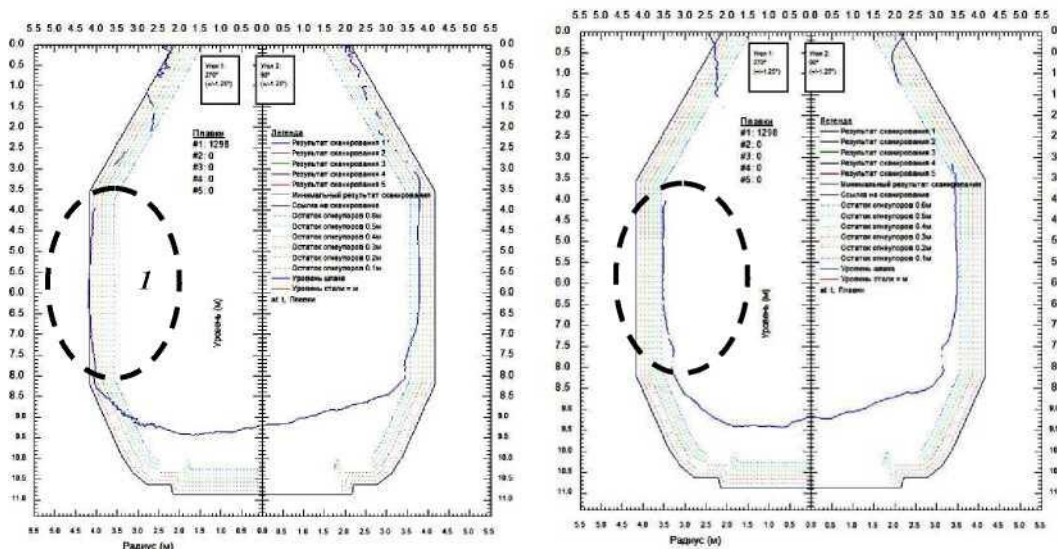


Рисунок 5 – Топограма стін (а), днища (б) 250-т конвертера на 1298 плавці (вертикальний розріз в площині цапфових зон) до (1) і після (2) проведення гарячого ремонту футеровки

Відпрацювання запропонованої комплексної методики проводили на 250-т конвертері. Встановлено зони зносу футеровки до аварійно небезпечних значень (рис.5). Використання результатів сканування футерування і розрахунків забезпечило підвищення ефективності (скорочення тривалості операцій і питомої витрати ремонтних мас) виконання гарячих ремонтів як шляхом підварки і локального торкретування встановлених зон інтенсивного зносу (рис.6), так і наступних операцій торкретування і нанесення модифікованого шлаку на футерування. Необхідна для проведення ошлакування маса магнізійвмісного матеріалу, що присаджують в шлакову ванну, визначалася з урахуванням характеристик кінцевого шлаку, положення гарнісажної фурми по ходу роздувкою шлаку – з урахуванням виявлених відхилень профілю від необхідного.

З урахуванням теоретичного обґрунтування [5] і аналізу результатів

ошлакування раціональним є підтримання поточної товщини футеровки конвертера по ходу кампанії на рівні 350-400 мм (для 160-т) і 300-350 мм (для 250-т агрегату).



1 - зона аварійного зменшення товщини робочого шару;

2 - відновлений шар футеровки

Рисунок 6 - Профіль футерування 250-т конвертера на 1298 плавці (вертикальний розріз в площині цапфових зон) до (1) і після (2) проведення гарячого ремонту

Виявлено ряд факторів, що роблять істотний вплив на інтенсивність зносу футеровки і практично не залежать від садки конвертера:

- вміст $\text{Fe}_{\text{заг}}$ в кінцевому конвертерному шлаку (коефіцієнти кореляції ($K_k = 0,47$ і $0,65$ для 160-т і 250-т конвертера відповідно);
- кількість плавки з початковим вмістом сірки в чавуні більше $0,040\%$ ($K_k = 0,31$ і $0,38$ відповідно);
- кількість плавки з температурою чавуну менше 1320°C ($K_k = 0,33$ і $0,47$ відповідно);
- кількість плавки з температурою сталі на випуск більш 1610°C ($K_k = 0,33$ і $0,29$ відповідно);
- кількість плавки з вмістом вуглецю в сталі на випуску з конвертера менш $0,04\%$ ($K_k = 0,36$ і $0,61$ відповідно).

З метою подальшого зниження питомих витрат на вогнетриви та зменшення амплітуди коливань інтенсивності зносу футеровки, що призводять до зміни профілю робочого простору агрегату, необхідно подальше вдосконалення і відпрацювання раціонального шлакового режиму і схеми введення в шлакову ванну магнезійних добавок. До основних елементів такої схеми можна віднести:

- введення строго визначеної, в залежності від хімічного складу чавуну, частини магнезійних добавок в завалку або в перший період продувки з метою насичення первинного шлаку оксидами магнію і попередження хімічного зносу;
- введення певної частини магнезійних матеріалів в період 80-100% часу продувки для підвищення ступеня їх засвоєння, насичення шлаку MgO і

компенсації підвищення розчинення вогнетривкого шару в окисленому конвертерному шлаку в завершальний період продувки;

- в залежності від стану шлакової ванни введення швидкокорозійних магнезійних флюсів або вдування [6] порошкоподібних магнезійних матеріалів в шлакову ванну безпосередньо по ходу роздувки останньої на стіни конвертера.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Топографування поверхні футеровки конвертера з використанням сканера дозволяє виявити розташування зон підвищеного зносу вогнетривкої кладки і отримати достовірні дані про поточний профілі робочого простору в різні періоди кампанії агрегату.

2. Комплексний аналіз зі спільним використанням інтегрального показника динаміки відхилення внутрішньої топографії футерування конвертера від необхідної і результатів сканування робочого простору дозволить:

- запобігти виникненню аварійних ситуацій при експлуатації агрегату;
- підтримувати необхідні параметри топографії внутрішньої поверхні футеровки по ходу кампанії з обґрунтуванням раціональних способів ремонту.
- скоротити простої агрегату і питому витрату дорогих магнезійних матеріалів і флюсів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Воронина, О.Б.** Совершенствование методов контроля за эксплуатацией футеровки конвертера [Текст] / О.Б. Воронина, В.Г. Овсянников, Э.В. Дюльдина // Известия Челябинского научного центра. – 2003. – Вып. 1 (18). – С.32-38.

2. **Методы исследования** характера износа огнеупорных футеровок конвертеров [Текст] / Х.В.Гуденау, Х.Нефе, Р.Хёффкен [и др.] // Черные металлы. – 1997. – № 5. – С.23-29.

3. **Ламм, Р.** Использование технологии 3-х размерного лазерного сканирования в качестве технологического инструмента в конвертерном цехе [Текст] / Р. Ламм, П. Винтьенс // Труды восьмого конгресса сталеплавыльщиков, г. Нижний Тагил, 18-22 окт. 2004 г. – М: ОАО Черметинформация, 2005. – С.97-102.

4. **Новые технологические режимы** нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертера [Текст] / А.Г.Чернятевич, Е.Н.Сигарев, И.В.Чернятевич [и др.] // Теория и практика металлургии. – 2011. – №5-6. (часть II (83-83)). – С.19-27.

5. **Петрунин, С.М.** О совместном синтезе объектов и управляющих систем [Текст] / С.М.Петрунин, Л.П.Мышляев // Системы управления и информационные технологии. – 2007. – Вып.3(29). – С.185-187.

6. **Суворов, С.А.** Динамика образования гарнисажного слоя на поверхности футеровки конвертера и ресурс эксплуатации [Текст] / С. А. Суворов, В. В. Козлов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – №7-8. – С.3-6.

УДК 669.01/09

Подгатець Д.М., ст. гр. МЕТ-17-1мз, Кириченко О.Г., к.т.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ РУХУ ЧАСТИНКИ ПОРОШКУ
В МЕТАЛІ ПРИ ПРОДУВЦІ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Розглянуто процес продувки металу газопорошковим струменем. Досліджено процеси взаємодії частинки порошку з металом. Розраховано глибину проникнення частинки в метал і швидкість її спливання на підставі закону Стокса.

Рассмотрен процесс продувки металла газопорошковой струей. Исследованы процессы взаимодействия частицы порошка с металлом. Рассчитана глубина проникновения частицы в металл и скорость ее всплытия на основании закона Стокса.

Вступ. Сучасний розвиток металургійного виробництва характеризується бажанням підвищити продуктивність плавильних агрегатів і техніко-економічні показники процесу, поліпшити якість металу, що виплавляється, і полегшити умови праці обслуговуючого персоналу.

Ці завдання значною мірою вирішуються використанням прогресивного методу продувки металу порошкоподібними матеріалами.

Технологічні перевага цього методу полягає в тому що матеріали, які переведені в дрібнодисперсний стан, змінюють свої фізико-хімічні властивості: час плавлення їх зменшується, а активність підвищується. Оскільки багато металургійних реакції протікають на межі розділу метал – матеріал, то і їх інтенсифікація залежить від сумарної поверхні розділу, яка значно зростає при вдування порошкоподібних матеріалів. Збільшення сумарної поверхні реагування сприяє повнішому очищенню металу від домішок і меншій витраті шлакоутворюючих матеріалів.

Таким чином, використання порошкових матеріалів є ефективним як з технологічної, так і з економічної точки зору. Сучасний стан теорії і практики процесу продувки металу порошкоподібними матеріалами дозволяє перейти на якісно новий щабель в розробці цього процесу – розробку оптимальної комплексної технології виплавки сталі з продувкою порошками.

Продувка металу порошкоподібними матеріалами (вдування в сталь порошкоподібних матеріалів) проводиться для забезпечення максимального контакту твердих реагентів з металом, максимальної швидкості взаємодії реагентів зі сталлю і високого ступеня використання реагентів, що вдуваються.

Перевагою цього методу є також те, що реагент в сталь вдувається струменем газу–носія, який надає певний вплив на сталь.

Газом–носієм може бути:

- окислювач (кисень або повітря);

- відновник (природний газ);
- нейтральний газ (аргон).

В якості реагентів, що вдуваються, використовують шлакові суміші, а також метали або сплави металів. Метод вдування порошків використовують для ряду цілей: дефосфорації металу, десульфурзації, розкислення і легування, прискорення шлакоутворення, науглецювання. Метод вдування в сталь в ковші порошків може використовуватися також для отримання сталі з регламентованим вмістом азоту.

В даний час метод вдування в метал порошкоподібних реагентів є одним з ефективних способів підвищення якості сталі. Метод введення вглиб металу різних порошкоподібних реагентів вперше був досліджений, розроблений і широко апробований в промислових умовах в колишньому СРСР [1], [2]. Масштаби використання цього методу в світі в наш час великі, накопичений досвід висвітлений у численних публікаціях. Найбільш відомі публікації праць конференцій, що регулярно проводяться в Швеції. У роботі цих конференцій беруть участь фахівці практично всіх країн з розвинутою металургією [3]–[6]. Знайомство з цими та іншими працями [7], [8] дозволило отримати достатньо повну картину розвитку методів введення різних реагентів в глиб металу, майже у всіх промислово розвинених країнах використовують ті чи інші прийоми, ті або інші способи; найбільше поширення отримала практика використання методу для введення в сталь таких реагентів як кальцій і магній.

В даний час для введення вглиб металу широко використовують в порошкоподібному вигляді різні шлакові суміші, а також магній, барій, рідкоземкельні метали. Способи введення реагентів вглиб металу різноманітні, тому під термінами “вдування порошків”, “інжекційна металургія” розуміють велике число самих різноманітних технологій [9].

Найбільш поширеним реагентом, використовуваним в складі сумішей, що вдуваються, є кальцій. Кальцій робить позитивний вплив, як реагент, істотним чином впливає на швидкість видалення включень, оскільки наявність кальцію сприяє переведенню включень глинозему в рідкі алюмінати кальцію, що у свою чергу сприяє прискоренню видалення включень з металу.

Постанова завдання. Завдання роботи - узагальнення досвіду вітчизняних і зарубіжних металургів у розвитку теорії і практики процесу продувки металу порошками, а також проведення досліджень, спрямованих на поглиблення і розширення наукових і практичних навичок використання порошкоподібних матеріалів в металургії.

Результати досліджень. У дослідженнях процесу продувки металу газопорошковим струменем про взаємодію частинки порошку з металом судять за глибиною проникнення частинки в метал і швидкості її спливання. Глибину проникнення частинки в метал оцінюють за формулою Л. М. Єфімова [10]. Швидкість спливання частинки зазвичай визначають на підставі закону Стокса.

При деяких припущеннях, що не носять істотних похибок, задачу про рух частинки порошку можна вирішити аналітично. Розглянемо кулясту частинку порошку, що занурюється в метал під кутом φ до поверхні при початковій швидкості w_0 .

Припустимо, що діаметр частинки 1 мм. Кут φ , під яким частинка впроваджується в метал, становить $30\text{--}45^\circ$. При цих умовах втрати кінетичної енергії на подолання сил поверхневого натягу незначні і ними можна знехтувати.

На частку, що рухається в металі, діють сила інерції, сила опору і виштовхуюча сила. Виштовхуюча сила не залежить від швидкості руху частинки і визначається тільки обсягом і її щільністю.

Залежно від швидкості руху частки сила опору пропорційна або швидкості руху, або квадрату швидкості руху. Характер цієї залежності визначається значенням числа Рейнольдса:

$$Re = \frac{wd}{\nu}, \quad (1)$$

де w – швидкість руху частинки; d – діаметр частинки;
 ν – кінематичний коефіцієнт в'язкості металу.

При числах $Re > 2$ сила опору може бути оцінена наступним чином:

$$F_c = -kS\rho_m \frac{w^2}{2}, \quad (2)$$

де $k = 1\text{--}1,5$ для погано обтічних тіл;
 S – миделевий перетин частинки;
 ρ_m – щільність рідини;
 w – швидкість руху частинки.

Складемо рівняння руху частки порошку в металі. Початкову швидкість частки розкладемо на складові:

$$\begin{aligned} w_x &= w_0 \cos \varphi, \\ w_y &= w_0 \sin \varphi. \end{aligned} \quad (3)$$

Рівняння руху частки уздовж осей x і y матимуть вигляд:

$$\begin{aligned} m \frac{dw_x}{dt} &= -kS\rho_m \frac{w_x^2}{2}, \\ m \frac{dw_y}{dt} &= -kS\rho_m \frac{w_y^2}{2} - \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho), \end{aligned} \quad (4)$$

де m – маса частинки;
 r – радіус частинки;
 ρ, ρ_m – щільність рідини і металу;

g – прискорення сили тяжіння.

Розділивши ці рівняння на масу частинки, отримаємо:

$$\begin{aligned}\frac{dw_x}{dt} &= -\frac{3}{8}k \frac{\rho_m}{r\rho} w_x^2 \\ \frac{dw_y}{dt} &= -\frac{3}{8}k \frac{\rho_m}{r\rho} w_y^2 - g \frac{\rho_m - \rho}{\rho}.\end{aligned}\quad (5)$$

Позначимо:

$$\begin{aligned}\frac{3}{8}k \frac{\rho_m}{r\rho} &= \alpha \\ g \frac{\rho_m - \rho}{\rho} &= \beta.\end{aligned}\quad (6)$$

Тоді:

$$\begin{aligned}\frac{dw_x}{dt} &= -\alpha w_x^2 \\ \frac{dw_y}{dt} &= -\alpha w_y^2 - \beta.\end{aligned}\quad (7)$$

Рішення цих рівнянь при початкових умовах мають вигляд:

$$\begin{aligned}w_x &= \frac{w_0 \cos \varphi}{1 + \alpha w_0 t \cos \varphi}, \\ w_y &= \frac{w_0 \sin \varphi - \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \operatorname{tg} \sqrt{\alpha \beta} t}{1 + \frac{w_0 \sin \varphi}{\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \operatorname{tg} \sqrt{\alpha \beta} t}}.\end{aligned}\quad (8)$$

При визначенні умов траєкторії частинки необхідно при тих же початкових умовах проінтегрувати рівняння:

$$\begin{aligned}dx &= w_x dt, \\ dy &= w_y dt.\end{aligned}\quad (9)$$

У результаті інтегрування виходять рівняння переміщень, що втрачають фізичний зміст при великих значеннях t . Це відбувається тому, що при певному

значенні швидкості частинки сила опору буде визначатися законом:

$$F_c = -6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot w. \quad (10)$$

Значення швидкості, за якої змінюється закон опору, визначається з умови $Re = 2$, тобто:

$$w_1 = \frac{v}{r}. \quad (11)$$

Загасання початкової швидкості до значення $w = w_1$, відбувається за дуже короткі проміжки часу (близько 0,001–0,01 с). Тому розрахунок переміщень частинки зручніше виконувати чисельно, визначати паралельно значення числа Re . Після того як швидкість частинки досягне значення w_1 , рівняння руху будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} m \frac{dw_x}{dt} &= -6\pi r \eta w_x, \\ m \frac{dw_y}{dt} &= -6\pi r \eta w_y - \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_m - \rho). \end{aligned} \quad (12)$$

Після спрощень має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{dw_x}{dt} &= -c w_x, \\ \frac{dw_y}{dt} &= -c w_y - \beta. \end{aligned} \quad (13)$$

де η – в'язкість сталі.

$$c = \frac{9\eta}{2r^2\rho} \quad \text{та} \quad \beta = g \frac{\rho_m - \rho}{\rho}. \quad (14)$$

Початкові умови мають вигляд: $t = t_1$, $w = w_1$, де під t_1 і w_1 розуміють той час і швидкість, коли для рухомої частинки змінюється закон опору.

Рішення рівнянь при цих початкових умовах мають вигляд:

$$\begin{aligned} w_x &= w_1 e^{-c(t-t_1)}, \\ w_y &= (w_1 + \beta/c) e^{-c(t-t_1)} - \beta/c. \end{aligned} \quad (15)$$

Якщо прийняти час переходу до нового закону опору за початок нової системи відліку, то переміщення частинки уздовж осей x і y будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} x &= \frac{w_1}{c} [1 - e^{-c(t-t_1)}], \\ y &= \frac{w_1 + \beta/c}{c} [1 - e^{-c(t-t_1)}] - \beta/ct. \end{aligned} \quad (16)$$

Отримане рівняння являє собою траєкторію частинки порошку в параметричній формі.

Час, протягом якого відбувається занурення частинки в металі, визначається з умови $dy/dt = 0$ або $w = 0$. Це час складає:

$$t = t_1 + \frac{1}{c} \ln \frac{w_1 + \beta/c}{\beta/c}. \quad (17)$$

Після закінчення цього часу починається спливання частинки. Рівняння руху частинки уздовж осі Y має вигляд:

$$m \frac{dw_y}{dt} = -6\pi\eta w_y + \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho). \quad (18)$$

або при прийнятих вище позначеннях:

$$\frac{dw_y}{dt} = -cw_y + \beta = -c(w_y - \beta/c). \quad (19)$$

Внаслідок протилежного напрямку сили, що виштовхує, і сили спротиву в певний момент часу повинна встановитися рівномірна швидкість спливання, тобто $dw_y/dt = 0$. Тоді останнє рівняння дає вираз цієї швидкості у вигляді:

$$w_y = \beta/c = \frac{2gr^2(\rho_m - \rho)}{9\eta}. \quad (20)$$

Це рівняння являє собою вираз закону Стокса. Таким чином, розрахунки швидкості руху частки в металі за формулою Стокса можливі лише на ділянці рівномірного руху частинки, який становить лише частину траєкторії останньої.

В разі заглибленої продувки в усі рівняння, що описують рух частинки уздовж осі x , вводиться додатковий член, рівний $\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho)$. Він враховує

виштовхуючу силу. Час перебування частинки в металі збільшується на час проходження шару металу, рівного глибині занурення фурми.

Розглянемо як приклад рух частинки вапна діаметром 1 мм при $W_0 = 80$ м/с, $\varphi = 30^\circ$. Для визначення необхідних при розрахунках інтервалів часу оцінимо час, протягом якого відбувається занурення частинки в метал.

З рівняння випливає, що вертикальна швидкість звертається в нуль при:

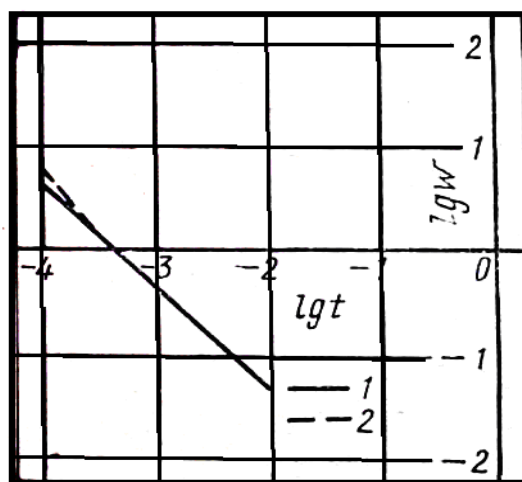
$$w_0 \sin \varphi = \sqrt{\beta/\alpha} \operatorname{tg} \sqrt{\alpha\beta} t. \quad (21)$$

Звідси:

$$t = \frac{\operatorname{arctg} \frac{w_0 \sin \varphi}{\sqrt{\beta/\alpha}}}{\sqrt{\alpha\beta}}. \quad (22)$$

В умовах нашої задачі значення часу склад $t = 0,0076$ с. Таким чином, відрізки часу для розрахунків повинні бути пропорційні 0,001 с.

На рис. 1 наведено залежності складових швидкості частинки від часу руху. Розрахунки показують, що вже через 0,0001 с складові швидкості рівні: $w_x = 4,3$; $w_y = 5,2$ м/с. Через 0,005 с вони дорівнюють 9 см/с.



1 – w_x , 2 – w_y

Рисунок 1 – Зміна швидкості частинки під час занурення

За час $t = 0,0076$ с частинка занурюється в метал на 26 мм і вздовж осі x проходить відстань 34 мм. З цього моменту частинка починає спливати. Швидкість спливання визначається рівнянням (20). Переміщення частинки уздовж осі Y :

$$y = \beta/\alpha \left[t + \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha t} \right]. \quad (23)$$

Для наших умов спливання визначається рівністю

$$0,026 = \beta / c \left[t + \frac{1}{c} e^{-ct} \right]. \quad (24)$$

Час спливання, визначене з цього рівняння, становить 0,11 с.

Таким чином, сумарний час перебування частинки в металі становить 0,1176 сек.

При в'язкості сталі 0,0215 пз швидкість, з якою частка виходить на поверхню металу, становить 1,4 м/с.

На рис. 2 наведені криві зміни швидкості спливання частинок в часі залежно від їх діаметру. З рис. 2 випливає, що для частинок діаметром 1 мм і більше розрахунок швидкості спливання за формулою Стокса дає завищені результати. Частинки діаметром 1 мм практично миттєво після гальмування починають рухатися рівномірно.

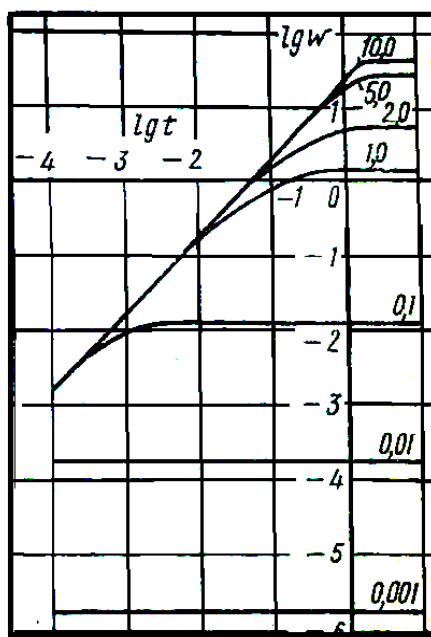


Рисунок 2 – Зміна швидкості частинок під час спливання при різному їх діаметрі, мм (цифри у кривих)

Висновки. Таким чином, отримані рівняння дозволяють оцінити правомірність застосування формули Стокса і розрахувати траєкторію і швидкості руху частинок в металі. Розрахунки швидкості руху частки в металі за формулою Стокса можливі лише на ділянці рівномірного руху частинки, який становить лише частину траєкторії останньої.

В разі заглибленої продувки в усі рівняння, що описують рух частинки уздовж осі x , вводиться додатковий член, рівний $\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho)$. Він враховує виштовхуючу силу. Час перебування частинки в металі збільшується на час проходження шару металу, рівного глибині занурення фурми.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Применение** порошкообразных материалов в сталеплавильных процессах. Науч. тр. ЦНИИТМАШ [Текст] / М.: НИИинформтяжмаш. - 1968. - № 6. - 235 с.
2. **Интенсификация** металлургических процессов вдуванием порошкообразных материалов: Науч. тр. МВМИ [Текст] / М.: Металлургия, 1972. – 327 с.
3. **Инжекционная металлургия**: Труды конференции. Лулеа, Швеция / Пер. с англ. [Текст] // М.: Металлургия, 1981. – 232 с.
4. **Инжекционная металлургия**: Труды конференции. Лулеа, Швеция / Пер. с англ. [Текст] // М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
5. **Инжекционная металлургия**: Труды конференции. Лулеа, Швеция / Пер. с англ. [Текст] // М.: Металлургия, 1986. – 388 с.
6. **Инжекционная металлургия**: Труды конференции. Лулеа, Швеция / Пер. с англ. [Текст] // М.: Металлургия, 1989. – 250 с.
7. **Сидоренко, М.Ф.** Теория и практика продувки металла порошками. Под науч. ред. Кудрина В.А. [Текст] / М.Ф. Сидоренко. -М.: Металлургия, 1973. – 304 с.
8. **Смирнов, Н.А.** Рафинирование стали продувкой порошками в печи и ковше [Текст] / Н.А. Смирнов, В.А. Кудрин. -М.: Металлургия, 1986. – 168 с.
9. **Кудрин, В.А.** Металлургия стали [Текст] / В.А. Кудрин.- М.: Металлургия, 1989. – 356 с.
10. **Гасик, М.И.** Электрометаллургия ферросплавов [Текст] / М.И. Гасик, Б.И. Емлин.- Киев - Донецк: Вища школа, 1983. - 376 с.

УДК 669.782

Лобіков Д.В., ст. гр.МЕТ-17-2мз, Нестеренко Т.М., к.т.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ РАФІНУВАННЯ ТЕХНІЧНОГО СИЛІЦІЮ
ГАЗОВИМИ СУМІШАМИ ТА ФЛЮСОМ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Наведено результати дослідження впливу складу газових сумішей, витрати стисненого повітря та флюсу, технологічних умов рафінування на ступінь очищення технічного силіцію від алюмінію, кальцію, феруму. Запропоновано технологічні умови ковшового рафінування технічного силіцію, які дозволяють знизити вміст основних металів-домішок.

Приведены результаты исследования влияния состава газовых смесей, расхода сжатого воздуха и флюса, технологических условий рафинирования на степень очистки технического кремния от алюминия, кальция, железа. Выбраны технологические условия ковшевого рафинирования технического кремния, позволяющие снизить содержание основных металлов-примесей.

Вступ. Силіцій технічної чистоти (далі технічний силіцій) застосовують в металургії як розкислювач і модифікатор, а також як легуючий компонент під час виплавки чавуну, сталей, бронз, силуміну та інші. Для забезпечення потреб напівпровідникової промисловості наявних потужностей силіцію недостатньо, незважаючи на щорічне зростання на світовому ринку обсягів його виробництва. Серед альтернативних технологій отримання силіцію “сонячного” сорту особливе місце займає карботермічна технологія з отриманням технічного силіцію, з якого після проведення рафінування методом спрямованої кристалізації можливе отримання силіцію високої чистоти.

Постановка завдання. У технічному силіції, який ще називають відповідно до ГОСТ 2169-69 “кристалічним”, лімітується вміст лише основних металів-домішок (Al, Ca, Fe). Споживачі в останні роки висувають підвищені вимоги до вмісту в силіції інших домішок. Тому на підприємствах, які виготовляють технічний силіцій, впроваджують нові та вдосконалюють існуючі способи його рафінування: обробка газами або окислювальним полум’ям; флюсами, що містять кремнезем; флюсами у присутності кисню; сухою або вологою плазмою; електронним променем у вакуумі та ін.

Завдання роботи – проаналізувати основні джерела надходження основних металів-домішок в розплавлений силіцій, дослідити ковшове рафінування технічного силіцію вдуванням газових сумішей та з додаванням флюсу.

Результати досліджень. Основним промисловим способом виготовлення силіцію є пряме відновлення високоякісної кремнеземвмісної сировини вуглецевим відновником у руднотермічних печах з отриманням металургійного силіцію технічної чистоти. Проте дотепер не опрацьовано науково

обґрунтованого режиму виплавлення силіцію, а саме режими завантаження шихти і плавлення. Через необхідність систематичної «опіковки» шихти, яка спікається та зависає на колошнику, складно здійснити безперервне, рівномірне і дозоване завантаження шихти у горно печі. Нерівномірність завантаження шихти і невірне дозування відновника-вуглецю порушують рівновагу надходження та витрачання теплоти під час високотемпературного безперервного процесу відновлення. Внаслідок таких явищ відновлення шихти відбувається за неоптимальних температурних умов з надмірною витратою теплоти і зменшеним вилученням силіцію в товарний продукт. Отже, процеси відновлення кремнезему в руднотермічних печах є складними, не дозволяють досягти повного вилучення силіцію з його оксиду. Цільовий продукт забруднюється недовідновленими оксидами, що потрапляють в процес з сировинними матеріалами, а також з новими комплексними сполуками, що утворюються під час плавлення.

Домішки потрапляють в силіцій під час відновлення металів-домішок із кварциту, відновлення домішок із золи вуглецевих відновників і вугільних електродів, також під час обслуговування електропечі залізним інструментом.

За даними робіт [1-3] вилучення алюмінію із шихти в силіцій становить 50-85 %, а за останніми публікаціями даний показник приймається рівним 89 % [4,5]. Тому для зниження вмісту алюмінію в товарному продукті необхідно максимально переводити його в газоподібний стан і не допускати потрапляння в процес плавлення складних силікатів, таких як каолініт і муліт.

Домішки феруму можуть надходити в руднотермічну піч з сировиною у вигляді гематиту Fe_2O_3 . Ферум практично не видаляється з процесу у вигляді газоподібних продуктів, вилучення його в силіцій приймають рівним 90–100 % [4,5]. Наявність феруму впливає на перебіг відновлення кремнезему. Позитивний вплив наявності феруму пов'язано з тим, що він легко руйнує карбіди і оксиди силіцію, які є проміжними продуктами відновлення кремнезему, сприяє підвищенню вилучення металевого силіцію. Проте при великому вмісті феруму в шихті випереджальний розвиток набувають процеси плавлення шихти, що призводить до недовідновлення кремнезему [4], тому слід уникати використання сировини зі значною кількістю ферумвмісних мінералів.

Кальцій надходить в процес виплавки силіцію з кварцитами, вапняком, а також з вуглецевими відновниками. Вилучення його в розплав коливається від 36 % до 84 %, залежить від складу шихтових матеріалів і умов проведення процесу [6]. Недовідновлений оксид кальцію спільно з глиноземом і кремнеземом утворює складні, тугоплавкі оксиди (шлакову фазу), які погіршують сортність виплавленого силіцію.

Питанням підвищення якості технічного силіцію необхідно приділяти особливу увагу під час його виробництва. Тому розширення сфери використання металургійного силіцію пов'язане з підвищенням його якості шляхом вдосконалення технології виробництва і рафінування технічного силіцію після випускання з печі. Інтенсифікація технології виробництва технічного силіцію пов'язана з удосконаленням конструкцій дугових електропечей, використанням сировини з мінімальною кількістю домішок,

проведенням процесу без технологічних порушень, з підтриманням оптимальних параметрів роботи обладнання.

Для експериментального дослідження ковшового рафінування рідкий силіцій після випускання з руднотермічної печі у ковші продували газовою сумішшю певного складу або додавали кварцовий флюс у заданій кількості. Рафінування відбувалося в типовому ковші місткістю 950 кг силіцію. Ківш футеровано жаростійким бетоном фірми LAFARGE REFRACIORIES. В днищі ковша вмонтовано продувочну фурму. Заповнення ковша силіцієм відбувалося нижче верхнього рівня носка не менше, ніж на 0,2 м. Як рафінувальний флюс використано кварцовий пісок марки 2K2O3O3, що містив 0,38 % Fe_2O_3 , 0,31% Al_2O_3 , 0,02 % CaO , решта SiO_2 . Масові частки основних металів-домішок (алюмінію, кальцію, феруму) у силіції визначали спектральним аналізом за допомогою кварцового спектрометра ИСП-28.

Експериментально досліджувався вплив складу газоповітряної суміші, витрати стисненого повітря, кількості флюсу, технологічних умов ковшового рафінування силіцію на якість отриманого металу. За ступінь очищення рідкого силіцію приймали результати рафінування силіцію за однакових умов у трьох ковшах, тобто визначали як середнє арифметичне трьох паралельних дослідів.

В першій серії дослідів для окислювального рафінування від металів-домішок (Al, Ca, Fe) ківш з рідким силіцієм, вилитим з руднотермічної печі, обробляли газоповітряною сумішшю. Газоповітряні суміші склалися з кисню та стисненого повітря, які надходили у процес під тиском в обох лініях 0,5 МПа. Температура ковша під час виливання в нього силіцію становила близько 1150 °С. Тиск на пробці під час донного продування ковша складав 0,34 МПа. За результатами рафінування в ковшах технічного силіцію продуванням газовою сумішшю встановлено, що ступінь очищення металу становила 70 % від алюмінію, 94,1–95,8 % від кальцію, близько 10 % від феруму (рис.1, а).

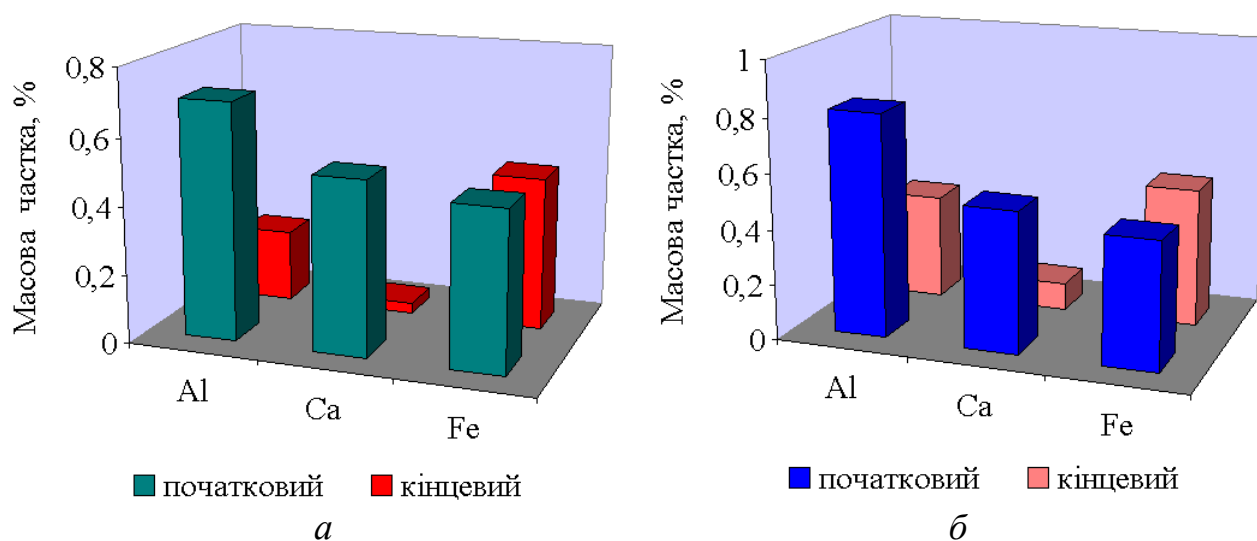


Рисунок 1 – Рафінування технічного силіцію газовою сумішшю (а) та стисненим повітрям (б)

Встановлено, що використання газоповітряної суміші з підвищеним вмістом кисню призводить до прискореного утворення оксидів металів над пробкою в донній частині ковша у формі «гриба».

В другій серії дослідів вивчено вплив стисненого повітря на якість очищення технічного силіцію при видатковій величині стисненого повітря 30 м³/год. За результатами рафінування рідкого силіцію продуванням стисненим повітрям встановлено, що ступінь очищення початкового силіцію знизилася для всіх металів-домішок порівняно з першою серією дослідів. Середня ступінь рафінування силіцію становила відповідно 46,7 % від алюмінію та 80,5 % від кальцію, проте масова частка феруму в силіції збільшилася у всіх дослідах (рис.1, б). Під час дослідження спостерігали погане розшаровування і відокремлення шлаку, що утворюється, від розплавленого силіцію через приблизно однакову їхню щільність і низьку температуру плавлення шлаку (близько 1400–1418 °С).

Для визначення витрати флюсу та стисненого повітря на очищення технічного силіцію від алюмінію, кальцію, феруму проведена третя серія дослідів з варіюванням витрати флюсу в межах від 0 кг/т до 60 кг/т силіцію та витрати стисненого повітря в межах від 30 м³/год до 48 м³/год. Результати рафінування силіцію за температури 1500 °С наведено на рис.2. Оскільки процес окислення металів-домішок відбувається на поверхні поділу твердої і рідкої фаз, внаслідок чого можливо утворення дифузійного шару з оксидів металів-домішок, взаємодії уповільнюються. Тому рафінування проводили при інтенсивному перемішуванні рідкого силіцію шляхом безперервного продування стисненого повітря в ковші протягом тривалого часу.

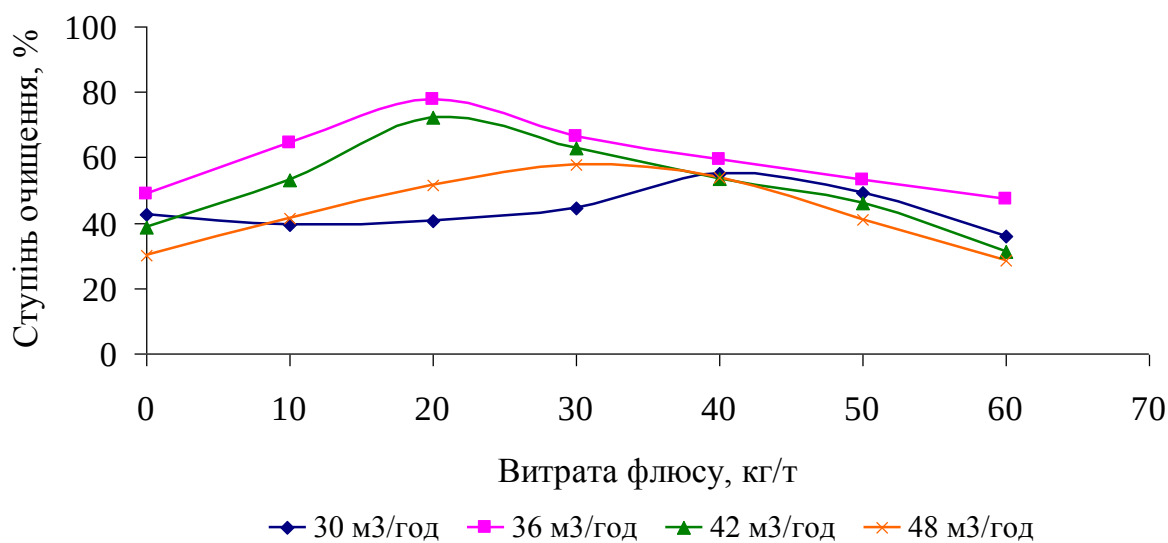
На ступінь очищення силіцію від алюмінію та кальцію суттєво впливають витрата флюсу та стисненого повітря. Встановлено, що повнота очищення технічного силіцію від алюмінію та кальцію залежить від певного співвідношення між витратами флюсу і стисненого повітря. Так, найбільш повно очистити технічний силіцій від алюмінію (77,6 %) і кальцію (92,8 %) можливо при витраті флюсу 20 кг/т та витраті стисненого повітря 36 м³/год. Проте підвищена витрата флюсу спричинює ошлаковування ковша.

Очищення технічного силіцію від феруму під час рафінування шляхом продування стисненим повітрям та з додаванням флюсу не відбувається.

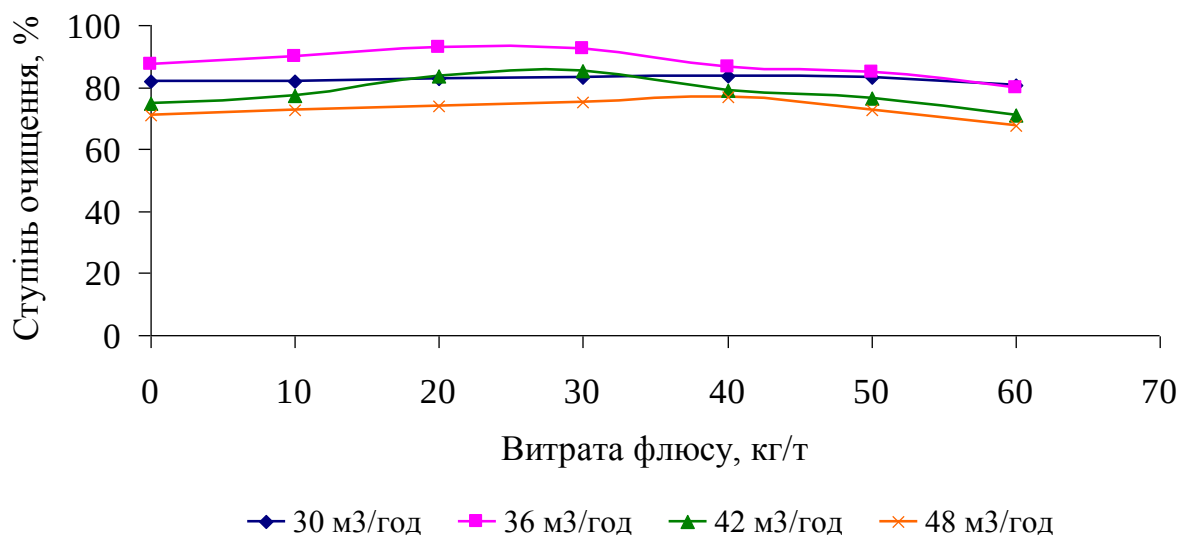
Під час дослідження також вивчено змінення вмісту алюмінію та кальцію у силіції (тобто повноти очищення) і тривалості процесу рафінування силіцію в інтервалі температур від 1450 °С до 1550 °С протягом 120 хв. Встановлено, що температура рафінування істотно не впливає на тривалість процесу. В дослідженому інтервалі температур мінімальна тривалість ковшового рафінування силіцію від алюмінію становить 35 хв, від кальцію – 25 хв.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Процеси карботермічного відновлення кремнезему є складними, не дозволяють досягти повного вилучення силіцію з його оксиду. Цільовий продукт забруднюється недовідновленими оксидами, що потрапляють в процес з сировинними матеріалами та комплексними сполуками, що утворюються під час плавлення.



а



б

Рисунок 2 – Вплив витрати флюсу та стисненого повітря на ступінь очищення силіцію від алюмінію (а) та кальцію (б)

2. Проведення технологічних процесів виплавлення та виливання силіцію без технологічних порушень, підтримання оптимальних параметрів роботи обладнання, застосування ефективних методів ковшового рафінування забезпечують зниження вмісту домішок в технічному силіції.

3. Досліджено вплив складу газоповітряної суміші, витрати стисненого повітря, витрати флюсу, температури і тривалості рафінування рідкого силіцію у ковші на ступінь очищення. Запропоновано технологічні умови ковшового рафінування технічного силіцію, які дозволяють знизити вміст кальцію до 0,01-0,34 % і алюмінію до 0,13-0,50 %.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Рагулина, Р. И.** Электротермия кремния и силумина [Текст] / Р. И. Рагулина, Б. И. Емлин. – М.: Металлургия, 1972. – 240 с.
2. **Венгин, С. И.** Технический кремний [Текст] / С. И. Венгин, А. Р. Чистяков. – М.: Металлургия, 1972. – 206 с.
3. **Казенас, Е. К.** Термодинамика процессов сублимации, диссоциации и газофазных реакций в парах над кремнеземом [Текст] / Е. К. Казенас, Г. Н. Звиададзе, М. А. Больших // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – №1. – С.46–48.
4. **Гасик, М. И.** Электротермия кремния [Текст] / М. И. Гасик, М. М. Гасик. – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 487 с. – ISBN 978-966-2596-00-7.
5. **Немчинова, Н. В.** Оптимизация карботермического процесса получения кремния в электродуговых печах / Н. В. Немчинова, В. Э. Клёц // Цветные металлы. – 2010. – № 3. – С.98-102.
6. **Якушевич, Н. Ф.** Физико-химические взаимодействия в руднотермических печах при выплавке кремния [Текст] / Н. Ф. Якушевич, О. А. Коврова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1997. – №8. – С.3–8. – ISBN 0368-0797.

УДК 669.71:669.054.8

Кисельов В.Є., ст. гр.МЕТ-17-2м, Нестеренко Т.М., к.т.н., доц.
**ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ
АЛЮМІНІЄВИХ ШЛАКІВ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проаналізовано основні способів переробки алюмінієвих шлаків. Для переробки сольових шлаків з низьким вмістом алюмінію вибрано гідрометалургійний спосіб. Наведено результати дослідження впливу температури та тривалості вилуговування шлаку, швидкості перемішування пульпи, співвідношення кількостей води і шлаку на ступінь вилучення солей. Запропоновано технологічні умови вилуговування водою шлаків з низьким вмістом алюмінію, які дозволяють найбільш повно розділити складові шлаку, очистити оксидну складову шлаку від солей для її подальшої утилізації.

Проанализированы основные способы переработки алюминиевых шлаков. Для переработки солевых шлаков с низким содержанием алюминия выбран гидрометаллургический способ. Приведены результаты исследования влияния температуры и длительности выщелачивания шлака, скорости перемешивания пульпы, соотношения количеств воды и шлака на степень извлечения солей. Предложены технологические условия выщелачивания водой шлаков с низким содержанием алюминия, позволяющие наиболее полно разделить составляющие шлака, очистить оксидную составляющую шлака от солей для её последующей утилизации.

Вступ. В умовах подорожчення сировини та енергоносіїв виробники алюмінієвих сплавів змушені залучати до шихти дешеву сировину, в тому числі алюмінієві шлаки. За статистикою в світі щорічно утворюється близько чотирьох мільйонів тонн “первинних” та “вторинних” алюмінієвих шлаків. Для переробки шлаків на метал витрачається близько 5 % енергії від її кількості, потрібної для виробництва первинного алюмінію.

При збереженні алюмінієвих шлаків на відкритих майданчиках, через їх зволоження, відбувається інтенсивне виділення газів, по-перше, сірководню, аміаку та метану, що супроводжується сильним запахом. Тому повітря навколо промислових майданчиків і населених пунктів, розташованих поряд з ними, забруднено викидами шкідливих газів. Шлакові відвали засолюють ґрунт і ґрунтові води. Тому переробка відвальних алюмінієвих шлаків для вилучення металу та утилізації всіх його складових має не тільки економічне, але й екологічне значення.

Постановка завдання. Алюмінієві шлаки утворюються під час виробництва первинного алюмінію, алюмінієвих сплавів і виробів з них, а також під час плавлення алюмінієвого брухту та відходів. Розплавлений алюміній активно вступає у взаємодію з киснем, повітрям, парами води, тому

його поверхня завжди вкрита оксидом алюмінію [1-3]. Оксид алюмінію, що утворюється, як тонка плівка вкриває поверхню окремих крапель розплавленого металу, перешкоджає їхньому злиттю та спричинює перетворення на зйоми, шлак.

Виробничим досвідом встановлено, що втрати алюмінію від окислення під час плавлення без флюсу перевищують сумарні втрати металу зі шлаком під час плавлення сировини з використанням флюсу. Отримані під час безфлюсового плавлення, алюмінієві сплави насичено газами, містять більшу кількість оксидів, інших механічних домішок. Тому застосування флюсів з одночасним утворенням алюмінієвих шлаків є неминучим.

Завдання роботи – проаналізувати основні способів переробки алюмінієвих шлаків, дослідити технологічні особливості вилуговування під час гідрометалургійної переробки сольових шлаків з низьким вмістом алюмінію.

Результати досліджень. Алюмінієвий шлак є механічною сумішшю, що разом з алюмінієм містить оксиди, хлориди, фториди, нітриди алюмінію, бруд шихти, компоненти флюсів, часточки футеровки плавильного устаткування та ін. Отриманий на різних виробництвах і підприємствах, шлак відрізняється за вмістом металевої, оксидної і сольової частин. Так, технологічне переливання алюмінієвих розплавів супроводжуються утворенням ливарних металізованих шлаків, що містять до 80 % металу, кількість таких шлаків становить до 5 % від маси виготовленого сплаву. Плавлення вторинної алюмінієвої сировини під флюсом в роторних печах супроводжується утворенням «вторинних» сольових шлаків, що містять 5–12 % металу [4].

Для вилучення металу з алюмінієвих шлаків розроблено багато способів їх переробки, які поділяють на сухі (механічна переробка охолоджених шлаків), термічні та гідрометалургійні [1]-[3].

Сухі способи (механічна переробка охолоджених шлаків з відокремленням корольків металу) є найпоширенішими для переробки алюмінієвих шлаків. Ці дуже прості методи мають істотні недоліки: порівняно низьке видобування металу, оскільки вилучають лише великі за розміром корольки, також повністю втрачаються флюсові солі [5]. Механічним способом переробляти сольові шлаки з вмістом до 7-10 % металу економічно недоцільно.

Термічні способи переробки шлаків полягають у вилученні металу з вихідних або попередньо збагачених шлаків у гарячому або розплавленому стані під дією гравітаційних сил. Для інтенсифікації процесу розділення шлаків на сольову, металеву й оксидну складові додатково впливають на них вакуумом, вібрацією, відцентровими, електромагнітними силами тощо. На практиці поширення набули плавлення алюмінієвого шлаку в роторних печах і пресування гарячого шлаку. Термічна переробка алюмінієвих шлаків пов'язана з технологічними та екологічними труднощами.

Під час пресування гарячого шлаку пуансон стискає шлак і витискає рідкий метал у виливницю. Отриманий після пресування, шлак подрібнюють і розсівають для довилучення алюмінію, який повертають на виплавлення алюмінієвих сплавів [6]. Спосіб пресування–механічна переробка шлаків забезпечує вилучення витягувати до 60 % рідкого алюмінію, що міститься в

них, проте не дозволяє комплексно утилізувати всі складові алюмінієвого шлаку і ліквідувати шлакові відвали.

Водне вилуговування подрібненого алюмінієвого шлаку дозволяє отримати алюмінієвий концентрат, який повертають на приготування алюмінієвих сплавів, і гранульований сольовий флюс, отриманий шляхом випарювання розчинів від вилуговування. Нерозчинний залишок від вилуговування придатний для використання як напівпродукт при виробництві алюмінієвих сплавів електротермічним способом, газоутворювач при виробництві бетону, для лиття футерувальних плит, виробництва глинозему, цементу, гранульованого сульфату алюмінію, самоплавких екзотермічних сумішей та інші. Гідрометалургійний спосіб дозволяє комплексно утилізувати всі складові алюмінієвого шлаку та є перспективним [7].

Гідрометалургійна переробка відвалів алюмінієвих шлаків на Україні стримується через широкий інтервал варіювання їхнього хімічного та мінералогічного складу, недосконалість технологічних рішень, енергоємність процесів випарювання сольових розчинів та ін. Тому дослідження для визначення оптимальних умов вилуговування сольових шлаків з низьким вмістом алюмінію, які утворюються у певних виробників алюмінієвих сплавів і виробів, продовжуються.

Для експериментального дослідження як сировину використано сольові шлаки постійного складу, які містили 5 % алюмінію. Алюмінієві шлаки готували в електропечі шляхом сплавлення в заданому співвідношенні основних компонентів: NaCl , KCl , CaCl_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 . Готовий шлак відокремлювали від тигля після охолодження, подрібнювали, розсівали на ситах для відокремлення часточок розміром до 2 мм. Підготовлений шлак вилуговували в реакційному стакані, що термостатується, при заданій температурі. Реакційний стакан встановлено на електропечі. Температуру підтримували в автоматичному режимі за допомогою контактного термометра, який занурено у рідину. Пульпу перемішували скляною мішалкою пропелерного типу протягом встановленого часу. Після вилуговування пульпу відстоювали та фільтрували для відокремлення кеку (нерозчинного залишку), який після сушіння зважували. Освітлений розчин (фільтрат) випарювали. Отриману сіль зважували, визначали ступінь вилучення солі в розчин.

Для визначення технологічних особливостей вилуговування досліджено вплив основних чинників (температури та тривалості вилуговування шлаку, швидкості перемішування пульпи) на ступінь вилучення солі зі шлаку у розчин.

В першій серії дослідів вивчено вплив співвідношення кількості води, що надходить на вилуговування, до кількості шлаку (р:т) на ступінь вилучення солі при постійних інших умовах процесу вилуговування. Встановлено, що збільшення співвідношення р:т в певних межах (від 1:1 до 4:1) дозволяє збільшити швидкість процесу, скоротити його тривалість. Для подальших досліджень вибрано співвідношення р:т=3:1.

В другій серії дослідів досліджено вплив тривалості вилуговування шлаку на ступінь вилучення солей при різних температурах в межах від 30 °С до 70 °С при постійній швидкості перемішування пульпи, що дорівнювала 240 об/хв.

(рис.1).

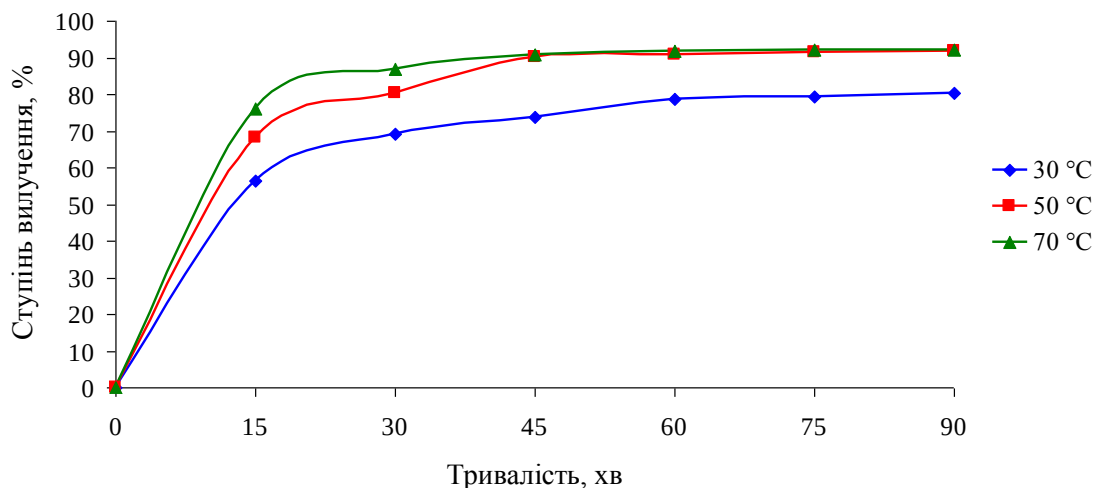


Рисунок 1 – Вплив тривалості вилуговування шлаку на ступінь вилучення солей при різних температурах

За даними рис.1 видно, що збільшення тривалості процесу поступово підвищує ступінь вилучення солей до максимальної величини при всіх досліджених температурах. Тривалість вилуговування для досягнення максимального ступеня вилучення солей скорочується з підвищенням температури. Підвищення температури вилуговування з 30 °C до 50 °C істотно скорочує час досягнення максимального ступеня вилучення солей. Проте подальше підвищення температури процесу до 70 °C не змінює час досягнення максимального ступеня вилучення солей. За температури 50 °C максимальна ступінь вилучення солей досягає 90,1 % через 45 хв., яка майже не змінюється зі збільшенням тривалості вилуговування.

В третій серії дослідів досліджено вплив швидкості перемішування на ступінь вилучення солей при різних тривалостях вилуговування в межах від 30 хв. до 60 хв. при постійній температурі процесу, що дорівнювала 50 °C (рис.2). Збільшення швидкості перемішування поступово підвищує ступінь вилучення солей до максимальної величини при всіх досліджених тривалостях процесу. При швидкості перемішування 240 об/хв. найбільша ступінь вилучення солей зі шлаку у розчин досягає 90,1 % та 90,7 % при тривалості процесу 45 хв. та 60 хв. відповідно. Подальше збільшення швидкості перемішування до 360 об/хв. недоцільно, оскільки ступінь вилучення солей не підвищується.

Для концентрування сольових розчинів, які надходять на випарювання, запропоновано їх циркуляцію шляхом повернення частини освітленого розчину на попередню стадію вилуговування сольових шлаків з низьким вмістом алюмінію. В четвертій серії дослідів в лабораторних умовах проведено протитечійне багатостадійне вилуговування вихідного шлаку за вибраних оптимальних технологічних умов. Сумарна ступінь вилучення солей становить близько 97 %, що відповідає остаточному вмісту солей у відмитому кеку (оксидному залишку) до 1 %.

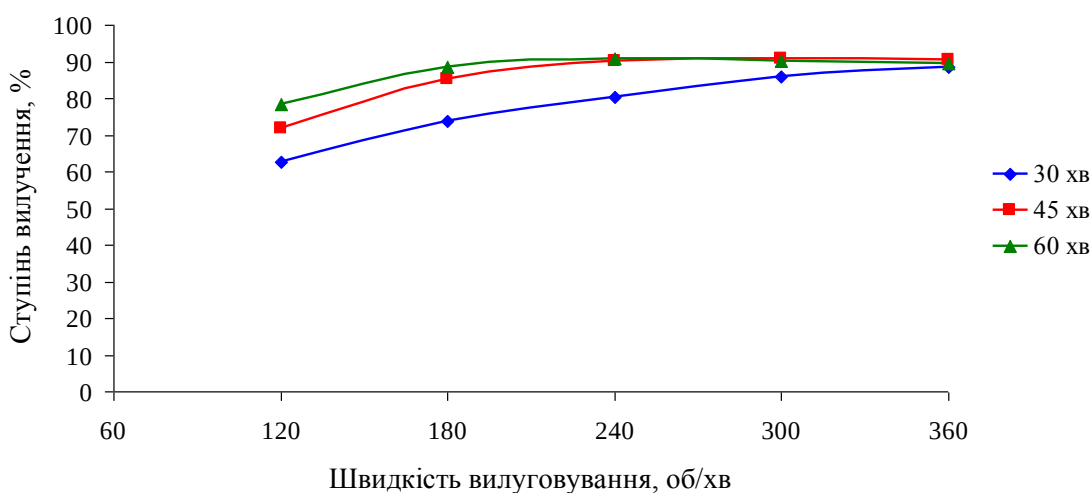


Рисунок 2 – Вплив швидкості перемішування на ступінь вилучення солей при різних тривалостях вилуговування шлаку

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Механічні, термічні, гідрометалургійні способи та їх різновиди є основними способами переробки алюмінієвих шлаків. Гідрометалургійний спосіб дозволяє комплексно утилізувати всі складові алюмінієвого шлаку, є перспективним в Україні для вирішення економічних і екологічних питань у виробників алюмінієвих сплавів та виробів з них.

2. Для переробки сольових шлаків з низьким вмістом алюмінію досліджено вплив температури та тривалості вилуговування шлаку, швидкості перемішування пульпи, співвідношення кількостей води і шлаку на ступінь вилучення солей. Для вилуговування таких сольових шлаків водою вибрано оптимальні технологічні умови, які дозволяють вилучити 91 % солей.

3. Запропоновано технологічну схему протитечійного вилуговування сольових шлаків з низьким вмістом алюмінію, яка рекомендується для крупно-лабораторних випробувань.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Ларионов, Г. В.** Вторичный алюминий [Текст] / Г. В. Ларионов. – М.: Металлургия, 1967. – 271 с.

2. **Галевский, Г. В.** Металлургия вторичного алюминия [Текст] / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис. – Новосибирск: Наука, 1998. – 289 с.

3. **Нестеренко, Т. М.** Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини [Текст] / Т. М. Нестеренко, О. М. Нестеренко, Г. О. Колобов, В. П. Грицай. – К.: Вища шк., 2007. – 207 с.

4. **Королев, С. П.** Технологические аспекты рециклинга в роторных печах алюминийсодержащих отходов [Текст] / С. П. Королев, В. М. Михайловский, А. Г. Шешко // Металлургия машиностроения. – 2008. –

№5. – С.6-8.

5. **Wilhelm, M.** Powerful densifiers for all collectors of aluminum cans [Text] / M. Wilhelm // Metallurgical Research & Technology. – 1984. – Vol.81. – №10. – P.762–765.

6. **Smith, T.** Alumox and Reox: The treatment of dross and salk cake [Text] / T. Smith // Aluminium International Today. – 2008. – Vol.20. – №2. – P.18-22.

7. **Доценко, Ю. В.** Применение шлаков при получении алюминиевых сплавов [Текст] / Ю. В. Доценко, В. Ю. Селиверстов, В. Ю. Мазорчук // Metallurgical and Mining Industry. – 2003. – №3. – С.38-40.

УДК 621.315

Азаев Р.А, ст. гр. МЕТ-17-2 мд, Шаповал К.Г. ст. гр. МЕТ-17-2 мз,
Воляр Р.М, к.т.н., доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ДОМІШКИ КИСНЮ У МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ, ВИРОЩЕНИХ ЗА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Розглядається поведінка фонові домішки кисень по довжині монокристала кремнію вирощених за методу Чохральського. Показано перехід домішки з матеріалу кварцевого контейнера в розплав і зростаючий монокристал кремнію при вирощуванні. Наведено залежність розподілу концентрації приміси кисень по довжині монокристала.

Рассматривается поведение фоновой примеси кислород по длине монокристалла кремния выращенных по методу Чохральского. Показано переход примеси из материала кварцевого контейнера в расплав и растущий монокристалл кремния при выращивании. Приведено зависимость по распределению концентрации примеси кислород по длине монокристалла.

Вступ. Завдяки своїм унікальним властивостям, необмеженим природним запасам початкової сировини, комерційній доступності, технологічності процесів вирощування механічній переробці на пластини монокристалічний кремній залишається головним і переважаючим серед усіх напівпровідникових матеріалів в приладобудуванні і електронній техніці [1].

Процес виробництва напівпровідникового кремнію можна розділити на три етапи. Перший етап передбачає карботермічну переробку кварцевої сировини з виправкою технічного кремнію. Другий етап – це отримання полікристалічного кремнію напівпровідникової якості. Третій етап включає вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського із заданою структурою і розподілом домішок.

Виробництво напівпровідникового кремнію є надзвичайно рентабельною галуззю промисловості, оскільки дозволяє отримувати високі прибутки при випуску кінцевої продукції. Цей відносно дешевий матеріал по відношенню до інших матеріалів займає лідируюче місце по багатьох параметрах особливо, таким як коефіцієнт корисної дії отриманого сонячного елемента до його собівартості [2].

Можливість отримання практично усіх марок монокристалічного кремнію методом Чохральського залишає за цим методом перевагу виробництва монокристалів для виготовлення сонячних елементів. Створюючи нові установки для вирощування монокристалів не лише великих розмірів (діаметр, довжина), але і покращуючи їх якість залишає за цим методом перше місце по виробництву напівпровідникових матеріалів [3].

Постановка завдання. Завдання роботи - дослідити розподіл домішки кисень у монокристалах кремнію, що вирощуються за методом Чохральського.

Матеріал та методика дослідження. Вирощування монокристалів кремнію виконувалося в промислових умовах по методу Чохральського в установках типу “Редмет-30” у вакуумі в потоці аргону. Швидкість вирощування складала 1,8 мм/хв. на початку процесу і 0,7 мм/хв. у кінці процесу, швидкість обертання тигля 5 об/хв., швидкість обертання монокристалу 15 об/хв, витрата аргону складала 30 л/хв, діаметр кварцевого тигля 356 мм, маса завантаженої сировини 40 кг, вміст домішок в початковому кремнієвому сировині складала $5 \cdot 10^{17}$ ат/см³.

Монокристали кремнію вирощувалися діаметром 150 мм і завдовжки до 800 мм з кристалографічною орієнтацією [100], мали р-тип електропровідності, легувалися бором з питомим електричним опором (0,5...1,7) Ом·см (концентрація бору від $7 \cdot 10^{15}$ до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³). Концентрацію кисню в монокристалах вимірювали методом ІЧ-поглинання з використанням інфрачервоного спектрофотометра типу VEKTOR 22 [4].

Результати досліджень. Кисень в кремнії, оказує як позитивну, так і негативну дію на якість монокристалів кремнію. Позитивна дія полягає в підвищенні міцностних характеристик монокристала, негативне – в погіршенні електрофізичних властивостей кремнію, а також в активному впливі на дефектоутворення. Кисень може знаходитися в кристалах кремнію як в електрично нейтральному стані, так і утворювати електрично активні донорні і акцепторні комплекси.

Концентрація кисню в монокристалах кремнію змінюється від умов вирощування: швидкості обертання тигля і кристала, швидкості вирощування, атмосфери вирощування і складу розплаву. У цьому дослідженні прагнули підтримувати ці умови постійними для усіх процесів вирощування.

Джерелом забруднення монокристала кремнію киснем є кварцовий тигель, стінки якого реагують з розплавом кремнію в процесі вирощування з освітою атомарно вільного кисню, який переходить в монокристал. Інтенсивність розчинення тигля і переходу кисню в розплав залежить від площі зіткнення поверхні тигля і розплаву, від стану внутрішньої поверхні тигля і змісту домішок в кварці, а також від конвекційних потоків в розплаві.

Максимальна розчинність кисню в кремнії досягає $1,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при температурі плавлення. У кристалічній решітці кремнію атоми кисню займають міжвузольне положення, утворюючи з найближчими атомами кремнію ланцюжок Si - O - Si. Розчинення кварцу в розплаві кремнію відбувається з утворенням SiO за реакцією [5]:



Сучасна технологія виробництва монокристалів кремнію методом Чохральського з кварцевого тигля забезпечує діапазон концентрації кисню в межах $(2-9) \times 10^{17}$ см⁻³ [6].

В процесі кристалізації атоми кисню перерозподіляються між рідкою,

газовою і твердою фазами, тобто між розплавленим кремнієм, атмосферою робочої камери печі і зростаючим кристалом. У атмосферу робочої камери кисень потрапляє у вигляді монооксиду кремнію, який випаровується з поверхні розплаву. Частина монооксиду кремнію конденсується і осідає у вигляді твердого осаду на менш нагрітих деталях робочої камери печі і екрануванні, інша частина в газоподібному стані відноситься інертним газом у вакуумну систему і уловлюється фільтром.

Частина кисню, розчиненого в розплаві конвекційними потоками переноситься до фронту кристалізації і разом з атомами кремнію вбудовується в кристалічну решітку.

При обертанні тигля і кристала затравки в об'ємі розплаву створюються потоки, які змінюють форму конвекційних потоків. У областях прилеглих до тигля створюються однорідні потоки, що займають велику частину розплаву. У центрі (по осі розплаву) створюється вихреподібні, спіральні, потоки висхідні від дна тигля. При розчиненні матеріалу тигля атоми кисню захоплюються потоками і переносяться до поверхні розплаву, звідки вони випаровуються в атмосферу камери вирощування. Частина атомів кремнію захоплюється вихреподібними потоками і переноситься до фронту кристалізації.

Як уже згадувалося, на фронті кристалізації атоми кисню впроваджуються в кристалічну решітку, насичуючи при цьому вирощуваний монокристал. Частина атомів кисню поступає до поверхні розплаву випаровується і відноситься низхідними потоками аргону у вакуумну систему. Таке віднесення монооксиду кремнію забезпечує мінімальну його конденсацію на графітовому оснащенні (нагрівачі, екрануванні) і стійкіше зростання бездислокаційних монокристалів кремнію.

Для дослідження розподілу домішки кисню по довжині вирощувалися монокристали кремнію діаметром 150 мм і завдовжки до 800 мм з різною концентрацією і розподілом кисню. Легування монокристалів кремнію домішкою кисню в процесі вирощування здійснювалося двома варіантами. У першому варіанті використовувалася початкова сировина з різною концентрацією кисню, що забезпечувало вирощування монокристала з регульованою концентрацією кисню. У другому варіанті застосовувалися технологічні прийоми – зміна швидкостей обертання і переміщення кварцевого тигля з розплавом і вирощуваного монокристала, що дозволяло отримувати монокристали кремнію з регульованою концентрацією домішки кисню і її розподілом по довжині.

Після закінчення вирощування монокристала кремнію виконувався його відрив від розплаву переміщенням верхнього штока і на швидкості, рівній швидкості процесу вирощування, виводили монокристал для охолодження у верхню частину камери установки. При цьому потужність на нагрівачі відключали. Вирощений монокристал охолоджували у верхній камері протягом 2-3 годин залежно від маси вирощеного монокристала.

Після повного охолодження монокристал прямував на контроль і вимір електрофізичних параметрів. Для дослідження електрофізичних параметрів від монокристала кремнію відрізувалися шайби завтовшки 8-10 мм з кроком 50 мм.

На цих шайбах виконувався вимір електрофізичних параметрів серед яких концентрація електрично активного кисню, а також досліджувалася структурна досконалість монокристала кремнію.

Для контролю концентрації кисню з середньої частини шайби виготовлялася пластина шириною 20 мм, завдовжки 50 мм і завтовшки 2 мм. Для цього вирізувалася пластина завтовшки 2,1 мм і механічною обробкою доводилася до товщини, рівної 2 мм. Після цього пластина піддавалася механічній поліровці з використанням алмазного порошку M14 і алмазної пасти.

На підготовлених зразках кремнію виконувався автоматичний вимір концентрації кисню методом ІЧ-поглинання з використанням інфрачервоного спектрофотометра VEKTOR 22. За результатами вимірів параметрів монокристалів були побудовані криві розподіли концентрації кисню по довжині вирощених монокристалів, рис. 1.

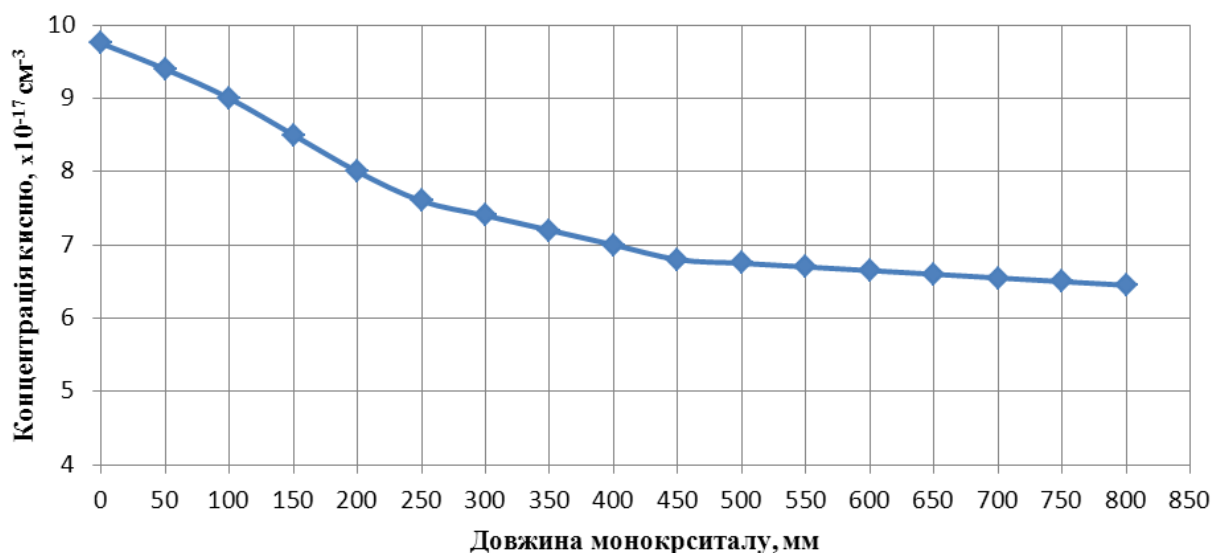


Рисунок 1 – Розподіл концентрації кисню по довжині монокристала.

Як видно на рис. 1, концентрація кисню зменшується нерівномірно по довжині монокристала, (від $9,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на верхньому торці монокристала до $6,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на нижньому торці монокристала), що дало можливість припустити, що процес легування монокристала киснем відбувається нерівномірно і увесь процес можна розділити на три етапи (ділянки I від 0 до 250 мм, II від 250 до 420 мм, III від 420 до 800 мм (рис. 1)).

На першому етапі йде інтенсивне розчинення кварцу тигля (швидкість розчинення кварцу в розплаві кремнію складає $\sim 6 \text{ міліграм}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$), насичення розплаву киснем і починає утворюватися дифузійний бар'єр між матеріалом тигля і розплавленим кремнієм за рахунок утворення дифузійного шару у вигляді оксидної плівки SiO.

Частина кисню впроваджується в зростаючий кристал, а інша частина випаровується у вигляді монооксиду кремнію, при цьому інтенсивні конвекційні потоки сприяють розмиванню оксидної плівки, що утворюється, і тим самим прискорюють перехід кисню в розплав.

Вимушений рух розплаву в результаті обертання кристала і тигля призводить до інтенсивнішого перенесення кисню і до перерозподілу його змісту в розплаві. Концентрація кисню тепер визначається структурою течії в об'ємі розплаву і залежить не лише від числа Рейнольдса, але і від значення параметра Россби, що у свою чергу позначається на розподілі домішки і якості вирощуваного монокристала.

При невеликих швидкостях обертання тигля ($w_T \leq 5$ об./хв.) концентрація домішки досягає свого максимуму на периферії фронту кристалізації. Якщо $w_T = 10$ об./хв., то відбувається різка зміна характеру потоків і пік концентрації домішки доводиться на центр фронту кристалізації. У режимі вирощування при $w_T/w_K \approx 0,67$ спостерігається мінімальна концентрація домішки в периферійній області. При подальшому збільшенні швидкості обертання тигля до 15 об./хв пік концентрації домішки на фронті кристалізації не міняє свого положення. Проте зростання w_T призводить до монотоннішого зменшення концентрації домішки.

На другому етапі помітне зниження концентрації кисню. Це можна пояснити тим, що у міру зростання кристала площа розплаву, що стикається з поверхнею тигля, зменшується, через що відбувається зниження розчинення поверхні тигля, і, таким чином, в розплав переходить менша кількість кисню, а площа вільної поверхні розплаву, з якою кисень випаровується протягом процесу вирощування, практично не змінюється. Одночасно відбувається зменшення конвекційних потоків, зміцнення оксидного шару між кварцем і розплавленим кремнієм, що сприяє зменшенню переходу кисню в розплав.

На третьому етапі відбувається стабілізація процесу вирощування, впорядковування і стабілізація конвекційних потоків і закріплення оксидного шару між кварцем і розплавленим кремнієм. Це забезпечує зниження концентрації кисню в розплаві і, отже, зменшення міри легування ним кристала. При цьому, як видно з рисунку 1, градієнт концентрації кисню на цій ділянці невеликий.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Проведено дослідження по вивченню поведінки домішки кисень у монокристалах кремнію вирощених за методом Чохральського.
2. Встановлено що легування домішкою кисень відбувається нерівномірно, що дало можливість припустити, що процес легування монокристала киснем відбувається нерівномірно і увесь процес можна розділити на три етапи. На першому йде інтенсивне розчинення кварцового тиглю і насичення монокристалу кремнію киснем. На другому етапі відбувається зниження концентрації кисню, а на третьому етапі відбувається стабілізація процесу вирощування, впорядковування конвекційних потоків, що забезпечує невеликий градієнт концентрації кисню.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Червоний, І.Ф.** Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва : монографія [Текст] / І.Ф. Червоний, В.З. Куцова, В.І. Пожуев, Є.Я. Швець, О.А. Носко, С.Г. Єгоров, Р.М. Воляр ; під. заг. ред. І. Ф. Червоного. - Вид. 2-е, допр. і перер. - Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. - 488 с.

2. **Гасик, М.И.** Электротермия кремния (физикохимия, технология) [Текст] / М. И. Гасик, М. М. Гасик. - Днепропетровск : Нац. металлург. акад. Украины, 2011. - 486 с.
3. **Батенков, В.А.** Электрохимия полупроводников [Текст] : учеб. пособие; изд. 2-е, допол. / В. А. Батенков.-Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002, - 162 с
4. **ГОСТ 19658-81.** Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия. – [Изменения №1 и №2; введ. 01.01.93.] – М.: Изд-во стандартов. – 1990. – 71 с.
5. **Фалькевич, Э. С.** Технология полупроводникового кремния [Текст] : монография / [Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червонный, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркин, И. В. Салли ; под ред. Э. С. Фалькевича. – М. : Металлургия, 1992. – 407 с.
6. **Бабич, В. М.** Кислород в монокристаллах кремния [Текст] : монография / В.М.Бабич,Н.И.Блецкан,Е.Ф.Венгер. - Київ : Інтерпрес ЛТД, 1997. - 239 с.

УДК 669.184:658.011

Лобань С.І., ст. гр. МЕТ-17-1мд, Скачков В.О., д.т.н., проф.,
Бережна О.Р., к.т.н., доц., Морозов А.А. ст. гр. МЕТ-18-1мд

ОСОБЛИВОСТІ ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ СТАЛІ

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проведено аналіз фізико-хімічних процесів, які реалізовано в установках ківш-піч, визначено раціональні методи, засоби та умови реалізації позапічних режимів та їх вплив на якість сталі.

Проведен анализ физико-химических процессов в установках ковш-печь, определены рациональные методы, средства и условия реализации внепечных режимов и их влияние на качество стали.

Вступ. Основною метою позапічної обробки металу є підвищення чистоти сталі по розчинених і зважених домішках, у тому числі таких, які дуже важко видаляти в сталеплавильних агрегатах (сірка, водень, азот та ін.). Крім того, винесення частини технологічних операцій з робочого простору плавильного агрегату може істотно підвищити його продуктивність [1]-[3].

Технологічний процес позапічної обробки металу на установці піч-ківш характеризується підігріванням електродуги металу в ковші з одночасним перемішуванням його аргонном через пористі пробки в днищі ковша і поданням в ківш феросплавів, легуючих і шлакотворних матеріалів у вигляді кускових присадок [4]-[6].

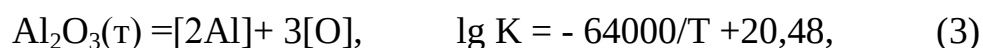
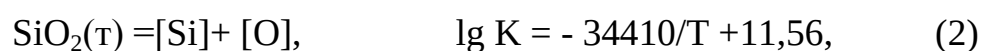
Процес забезпечує не лише отримання заданого хімічного складу і температури металу, але й зниження кількості неметалевих включень в результаті видалення сірки і кисню [7], [8], [11].

У зв'язку з цим підвищення якості сталі є однією з найважливіших проблем сучасного машинобудування, так як на ряду із збільшенням питомої потужності електродвигунів та економії металу досягається значна економія електроенергії [9], [10].

Постановка завдання. Завдання роботи - проаналізувати сучасні методи позапічної обробки сталі та встановити її переваги та недоліки.

Основна частина. У сучасному виробництві сталі застосовуються 3 способи розкислювання що осаджує, дифузійне і у вакуумі.

При осаджуючому розкислюванні розчинений в металі кисень зв'язують у вигляді нерозчинних в металі хімічних сполучень:



Дифузійне розкислювання ґрунтоване на тому, що при контакті двох фаз, що не змішуються, в якому розчинене та або інша речовина, його хімічний потенціал прагне вирівнятися в обох фазах відповідно до закону розподілу Нернсту. Розкислювальна здатність шлаку оцінюється константою розподілу кисню.

Дифузійне розкислювання складається з трьох стадій: конвективного перенесення атомів О в об'ємі металу до поверхні його контакту з шлаком; переходу атомів О і Fe через кордон розділу фаз метал-шлак і перетворення їх в іони О і Fe; конвективного перенесення іонів Fe і О в об'єм шлаку поверхні контакту метал-шлак.

Під час дифузійного розкислювання в печі в металі і шлаку має місце тільки перемішування, що викликається нерівномірністю температурного поля усередині обох фаз.

Основною перевагою дифузійного розкислювання є те, що розкислювання не супроводжується утворенням ендогенних неметалічних включень і забрудненням ними металу. Основним його недоліком є те, що цей процес, при проведенні його в печах, вимагає тривалого часу.

Зі всіх сучасних методів вакуумування (дегазація струменя, порційне і циркуляційне та інші) найбільш ефективним вакуумування у вакуум-камері, оскільки в ній одночасно поєднуються процеси дегазації і десульфуратії.

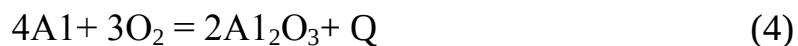
Вакуумна обробка сталі дозволяє вирішувати:

- зниження вмісту в металі [H] і [N];
- вакуумного розкислювання (видалення [O]);
- видалення неметалічних включень;
- десульфуратії (до [S] 0,005% і менш);
- підвищення пластичних властивостей металу;
- зниження різниці механічних властивостей металу в подовжньому і поперечному перетині.

Оптимальний склад шлаку, що забезпечує найбільшу десульфуратію металу, повинен містити: CaO 60-65%, SiO₂ 5-10%, Al₂O₃ 30%. Процес десульфуратії $[FeS] + (CaO) > (CaS) + [FeO]$ при цьому може бути закінчений, на відміну від електропечі та установки піч-ківш, протягом 15 хв.

Під час нагріву додаються шлакотворні матеріали, наводиться шлак, починається розкислювання і легування, а саме подається, силікокальцій, силікомарганець, феромарганець і алюміній, усереднюється хімічний склад і температура металу. Після досягнення заданого хімічного складу і температури металу процес обробки закінчують: припиняється подання електроенергії і аргону, електроди піднімають, відключається система аспірації, на поверхню металу подається теплоізолююча суміш.

Початковим етапом ускладнення процесу стало додаткове введення кисню у вакуумну камеру з метою інтенсифікації зневуглюцювання і додаткового підігрівання металу. Далі для підігрівання металу в процесі його обробки почали використати метод подання у вакуум-камеру алюмінію (у вигляді дроту або гранул) з подальшим окисленням його вдуванням кисню при протіканні реакції:



виділяється велика кількість тепла). Подальше ускладнення – подання згори з бункера безпосередньо у вакуум-камеру або знизу в подавальний патрубок шлакотворних матеріалів (зазвичай десульфурувальних сумішей на базі CaO - CaF_2); варіант такої технології отримав найменування VOF-процес.

Застосовується схема додаткового подання кисню і аргону безпосередньо в камеру вакууматора. Така схема забезпечує ефективне використання алюмінію, що вводиться в камеру, для підігрівання власне металу, контроль і регулювання температури металу (змінюю в співвідношення $\text{O}_2:\text{Ar}$), а також освіта в камері зони інтенсивного кипіння і перемішування металу. Це дасть можливість, міняючи витрату алюмінію і співвідношення $\text{O}_2:\text{Ar}$, управляти процесами окислення вуглецю, кремнію, марганцю, хрому.

При такій технології отримують сталь, що містить не більше: $[\text{S}]$ - 0,002%; $[\text{P}]$ - 0,015%; $[\text{O}]$ - 0,002%; $[\text{H}]$ - 0,00015%.

Наведені приклади показують, що за допомогою агрегату циркуляційного вакуумування можна проводити наступні операції:

- дегазацію;
- підігрів (за рахунок окислення киснем алюмінію, що вводиться);
- десульфурацію (обробка флюсів);
- розкислювання (введення розкислювачів);
- легування (введення легуючих добавок);
- науглецювання;
- глибоке знеуглецювання.

Робочий режим вакуумування плавки: залишковий тиск у вакуум-камері 1,0-1,5 Мбар; витрата Ar не менше 150л/хв.

При необхідності коректування хімічного складу сталі присадка легуючих добавок проводиться як під час вакуумування через шлюзовий пристрій так і після його закінчення. При присадці легуючих добавок після вакуумування більш 150 кг, проводиться повторне вакуумування плавки протягом 5-7 хв. Інакше плавка без повторного вакуумування передається на УПК.

Хімічний склад шлаку після вакуумування плавки CaO не менше 55 %, MgO не більше 15 %, FeO не більше 0,5 %.

В разі зниження температури металу нижче за температуру розливання плавка передається на установку піч-ківш (УПК) для металу, після чого плавка повторно вакуумувалася в перебігу 5-7 хв.

Температура металу перед розливанням після обробки металу на УПК або на УПК з вакууматором повинна бути на 10°C нижче в порівнянні з плавками без обробки металу на позапічних установках.

Однак при дії вакууму операції знеуглецювання, розкислення, дегазації і легування протікають з більшою швидкістю і повніше. Найважливіша особливість такого процесу - можливість здійснити при неглибокому вакуумі вельми глибоке розкислення міститься в металі вуглецем, при якому одночасно видаляються і розчинені в ньому газу. Це дозволяє відмовитися від

застосування як розкислювачів марганцю, кремнію і в ряді випадків алюмінію і вирішити, таким чином, найбільш складну проблему сталеплавильного виробництва, якою є отримання більш чистої сталі за змістом неметалічних включень і газів, а також сірки при наведенні десульфуруючого шлаку [11]. При цьому вводяться в попередньо розкислений метал необхідні легуючі елементи, з підвищеним спорідненістю до кисню, не будуть окислюватися і переходити в розчин, що дозволить скоротити витрату вводяться феросплавів на 30-40 %, а алюмінію в 2-3 рази і зробити процес виробництва сталі більш економічним [2].

Висновки. Досвід активного застосування методів позапічної обробки дозволяє підвищити продуктивність на 20-30 %, скоротити брак по неметалічним включенням і несутцільностям на 30-50 %, скоротити брак по хімічному складу на 50-70 %, забезпечити виробництво сталей з вузькими межами коливання вмісту елементів ($\pm 0,015$ % вуглецю, $\pm 0,075$ % марганцю, $\pm 0,025$ % кремнію, $\pm 0,015$ % алюмінію; $\pm 0,01$ % мікролегуючих елементів), низькими концентраціями домішок (0,001-0,006 % сірки, 0,001-0,003 % кисню) і глобулярними неметалічними включеннями.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Кадильникова, Т.М.** Печь-ковш – главное направление реконструкции мартеновских цехов [Текст] / Т.М. Кадильникова // *Металлургия и горнорудная промышленность*. – 2003. – №1. – с. 26.
2. **Соколов, Г.А.** Производство стали [Текст] / Г.А. Соколов. – М.: *Металлургия*, 1982. – 145 с.
3. Непрерывная разливка стали [Текст] / А. П. Огурцов, А. Г. Величко, Е.И. Исаев, А. В. Гресс / *Днепродзержинск*, 1999. – 302 с.
4. **Власов, Н.Н.** Розливання чорних металів [Текст] / Н.Н. Власов , В.В. Король, В.З. Радя – М.: *Металургія*, 1986. – 286 с.
5. **Якушев А.М.** Проектирование сталеплавильных и доменных цехов [Текст] / А.М. Якушев. – М.: *Металлургия*, 1984. – 216 с.
6. **Смирнов, А.Н.** Процессы непрерывной разливки [Текст] / А.Н. Смирнов, В.Л. Пилющенко, А.А. Минаев и др. – Донецк: 2002. – 390 с.
7. **Трубин, К. Г.** *Металлургия стали* [Текст] / К.Г. Трубин, Г.Н. Ойкс – М.: *Металлургия*, 1964. – 710 с.
8. **Чернега, Д.Ф.** Основи металургійного виробництва металів і сплавів: [підруч.] / Д.Ф. Чернега, В.С. Богушевський, Ю.Я. Готвянський та ін.; за ред. Д.Ф. Чернеги, Ю.Я. Готвянського. – К.: Вища шк., 2006. – 503 с.
9. **Колпаков, С.В.** Технология производства стали в современных конвертерных цехах [Текст] / С.В. Колпаков, Р.В. Староев, В.В. Смоктий. – М.: *Машиностроение*, 1991. - 464 с.
10. **Линчевский, Б.В.** *Металлургия черных металлов* [Текст] / Б.В.Линчевский, А.А. Соболевский, А.А. Кальменев. - М.: *Металлургия*, 1986. – 360 с.
11. **Кудрін, В.А.** Технологія одержання якісної сталі [Текст] / В.А. Кудрін, В.Парма. – М.: *Металургія*, 1984. – 320 с.

УДК 669:784:536.532

Гнатишак Р.В., ст. гр. МЕТ-17-2мз, Бережна О.Р., к.т.н., доц.
**ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
ГРАФІТОВАНИХ ЕЛЕКТРОДІВ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проведено аналіз технологічних особливостей виробництва електродів на етапах підготовки сировини, пресування, випалу та графітації. Визначено вплив температури графітації на фізико-механічні характеристики графіту.

Проведен анализ технологических особенностей производства электродов на этапах подготовки сырья, прессования, обжига и графитации. Определено влияние температуры графитации на физико-механические характеристики графита.

Вступ. Сировиною для отримання штучного графіту служать продукти нафтової і кам'яновугільної промисловості: піролізний і крекінговий нафтовий кокс, антрацити і термоантрацити, пековий кокс. Ці продукти розрізняються не лише за способом отримання, але і за змістом вуглецю, домішок, фізико-хімічними і механічними властивостями.

Перед використанням сировина проходить ряд підготовчих операцій. Першою з них є попереднє дроблення. Сирі вуглецеві матеріали зі складів подаються в дробарки. Розмір шматків після дроблення досягає від 40 мм до 50 мм. Роздроблений вуглецевий матеріал поступає в печі для прожарення, де з нього віддаляються леткі речовини і волога. Щільність і електропровідність матеріалу зростають [1]-[4]. Прожарений матеріал після охолодження поступає в розмел'не відділення, де він розмелюється до зерен розміром від 0,5 мм до 10 мм [4].

В процесі перемішування маси в неї додають хімічно активні відновники, що сприяє вдосконаленню структури графіту. Кожен вид вуглеграфітової продукції має свій рецепт виготовлення, вироблений завдяки численним експериментам [5]-[7].

Пресування маси проводять одним з двох способів: формуванням в закриту матрицю і продавлюванням через мундштук певної форми. Слід зазначити, що в обох випадках пресування в сирих заготовках виникає текстура. Вона не зникає навіть після високотемпературної обробки і виявляється в тому, що вуглеграфітові вироби залежно від напрямку по відношенню до осі пресування мають різні механічні і теплофізичні властивості [10], [11].

Після завантаження вуглецевої маси в циліндр преса її ущільнюють (підпресовують). Для підтримки необхідної температури маси електродні преси обігріваються парою. Потужність пресів коливається в широких межах. Природно, що для пресування великогабаритних сирих заготовок, наприклад,

масою до 30 т, необхідні потужні преси.

Ущільнена електродна маса випресовується через мундштук при тиску від 0,175 МПа до 0,350 МПа. У закритій формі пресують при підвищеному тиску, що складає зазвичай 0,20 МПа і вище. Вироби після відпресовки мають ще температуру біля 350° С і можуть деформуватися під дією власної маси. Для запобігання деформації їх охолоджують до твердіння у водяній ванні [7], [8].

Від способу і характеристик пресування сильно залежать такі фізичні властивості графітованого матеріалу як щільність, електро і теплопровідність, механічна міцність [5].

Після пресування і подальшого охолодження вуглеграфітові вироби, що складаються з вуглецевого наповнювача і органічного пов'язувача, піддають випаленню. Метою випалення є термічна обробка виробів до температури 900-1200 °С, при якій органічний пов'язувач має перейти в кокс і скріпити частинки наповнювача. Випалення проводиться звично в закритих багатокамерних кільцевих печах типу Рідгаммера, де нагрів здійснюється теплотою спалюваного газу [9], [14].

Графітування вуглецевих матеріалів є завершальною стадією тривалого і багатопередільного процесу виготовлення всіх видів графітованих виробів. Графітуванню в основному піддають заготовки, які пресували і випалили.

Проте електропровідності і теплопровідності, а також низьких фрикційних властивостей вироби набувають в процесі графітування [4]. Вимоги до готових графітованих виробів, зрозуміло, не обмежується тільки цими властивостями. Вони повинні володіти рядом інших якісних показників, дуже важливих при експлуатації: міцнісних характеристик, теплофізичних і деяких хімічних властивостей, які так само формуються при графітуванні.

На якість продукції, отриманої в результаті графітування, істотний вплив роблять як якість початкової сировини, так і температурний режим процесу графітування [8], [12], [14].

До основних характеристик температурного режиму процесу графітування відносяться [12], [14]:

- максимальна температура;
- час витримки керна при максимальній температурі;
- темп нагріву заготовок;
- перепад температури по заготовках.

Постановка завдання. Завдання роботи – проаналізувати технологічні параметри виробництва графітованих електродів та встановити їх вплив на властивості графіту.

Результати дослідження. Електропровідність відноситься до властивостей, які широко використовуються для оцінки якості графіту завдяки простоті методів виміру. Крім того, електропровідність надзвичайно чутлива до змін структури. Досить відзначити, що в процесі випалення електропровідність штучного графіту зростає на декілька порядків. В процесі графітування електропровідність збільшується ще на порядок. Саме це привертає увагу дослідників. Зазвичай на практиці користуються величиною, зворотною до електропровідності – питомим електроопором. Для формованих заготовок ця

величина складає 10^7 - 10^9 мкОм·м. Після випалення питомий електроопір матеріалу досягає 50-80 мкОм·м. В процесі графітування питомий електроопір знижується до 5-20 мкОм·м (рис. 1). Відмінність у величинах питомого електроопору графітованих матеріалів обумовлена відмінністю в щільності і ступені дефектності мікроструктури. Різна поведінка питомого електроопору залежить від температури. Електроопір обпалених вуглецевих матеріалів зменшується при підвищенні температури.

Складну температурну залежність електроопору з екстремумом мають графітовані матеріали. Питомий електроопір спочатку знижується, досягаючи мінімуму в інтервалі температур 300-1300 К, а потім майже лінійно збільшується (рис. 2).

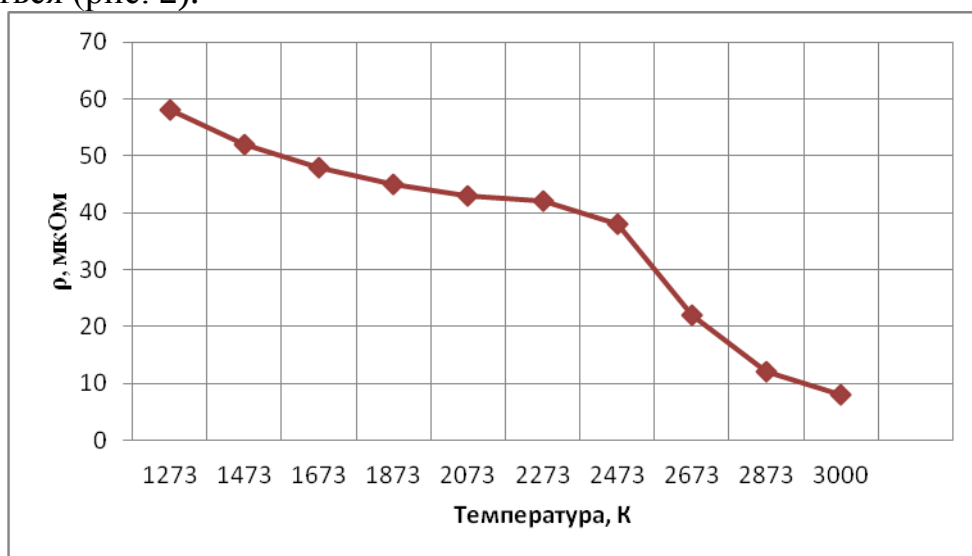


Рисунок 1 - Залежність питомого електроопору вуглецевих тіл від температури графітування

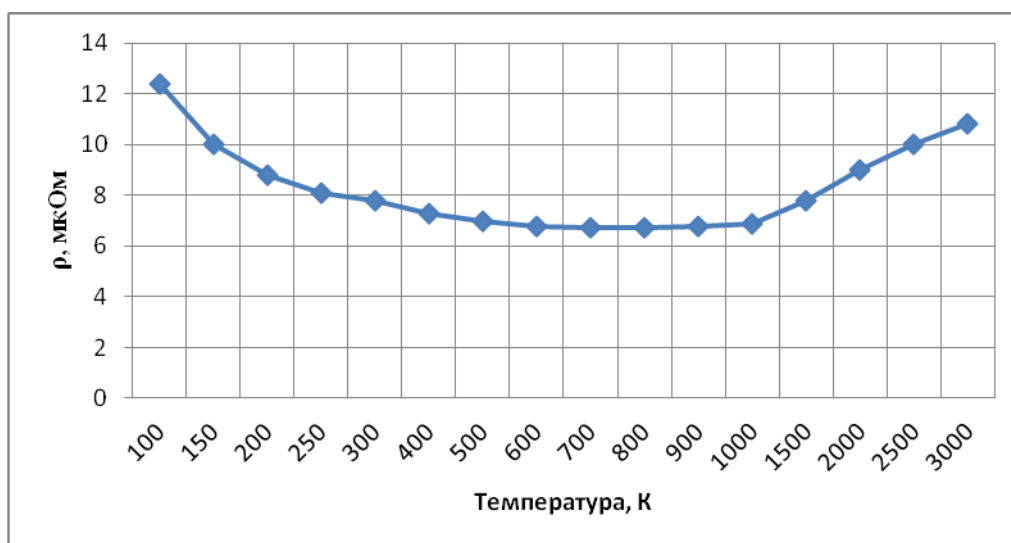


Рисунок 2 – Залежність питомого електроопору графіту від температури

При термічній обробці в інтервалі від 800 К до 1100 К електроопір

вуглецевого матеріалу зменшується на 9 порядків. Після графітування структура вуглецевого матеріалу стає досконалою, значно збільшуються середні розміри кристалітів, і істотно скорочується зміст неврегульованого, аморфного вуглецю, розташованого, в основному, на межах кристалітів. По структурі і властивостям штучний графіт наближається до монокристала.

Щільність є цінним показником, що характеризує не лише склад матеріалу, але і особливості його структури [5]. По зміні щільності вуглецевих матеріалів, що піддаються термічній обробці, часто судять про минулі структурні зміни в них. На практиці розрізняють зазвичай дійсну і об'ємну щільність.

Найбільша зміна щільності спостерігається в інтервалі від 1273 К до 1673 К. Надалі щільність монолітів залишається майже незмінною, і лише при температурах обробки вище 2473 К вона знову починає зростати. При дослідженні щільності порошків, що графітують, виявилось, що передкристалізаційна стадія графітування в цьому випадку виявляється яскравіше. Якщо щільність монолітів майже не міняється на цій стадії, то щільність порошків зменшується і досягає мінімуму при температурі обробки біля 2300 К. Об'ємна щільність більше $1,55 \text{ г/см}^3$ може бути отримана просоченням графіту кам'яновугільним пеком або смолою.

На рис. 3 графічно зображена температурна залежність об'ємної щільності графіту від температури.

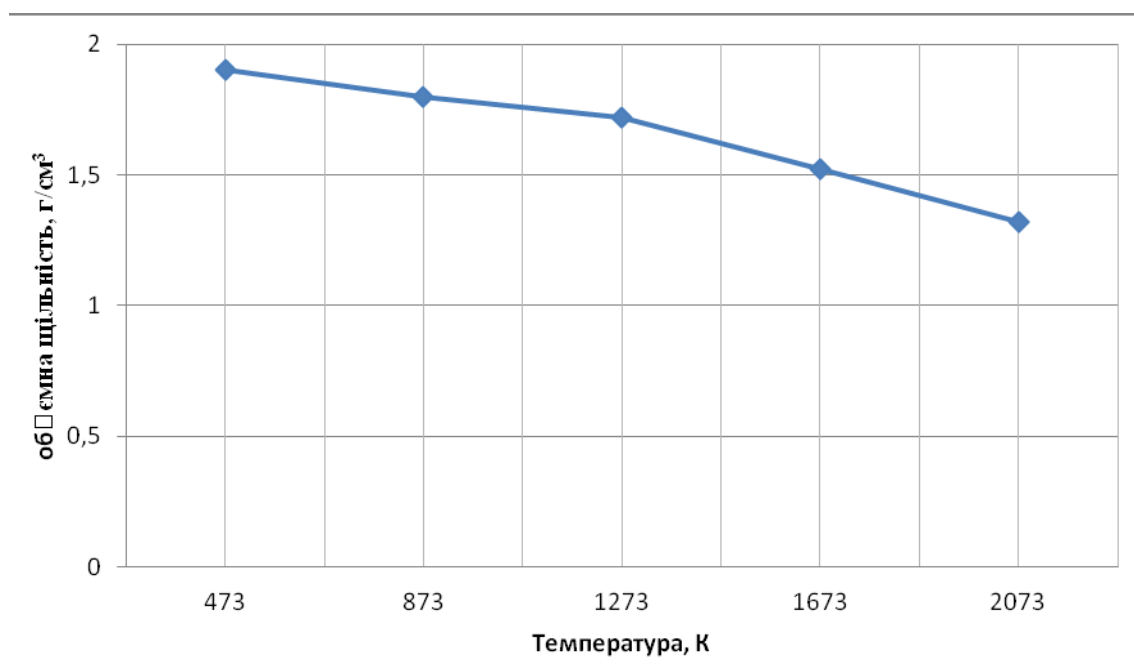


Рисунок 3 – Залежність об'ємної щільності графіту від температури

Межа міцності при стисканні матеріалів знижується з підвищенням температури обробки немонотонно: у інтервалі від 2100 °С до 2400° С є максимум (рис. 4), який викликаний деяким розпорядкуванням структури через гетероатоми, що віддаляються при графітуванні. Величина максимуму обумовлена особливостями матеріалу [5], [14].

Міцність матеріалу залежить разом із ступенем досконалості кристалічної структури від співвідношення структурних компонентів.

Міцність вуглецевих матеріалів можна змінювати в широких межах технологічними прийомами. Направлене регулювання дисперсної і кристалічної структури в процесі технологічного циклу вже сьогодні дозволяє отримувати матеріали на основі вуглецю, що істотно розрізняються по фізико-механічним і іншим найважливішим експлуатаційним властивостям.

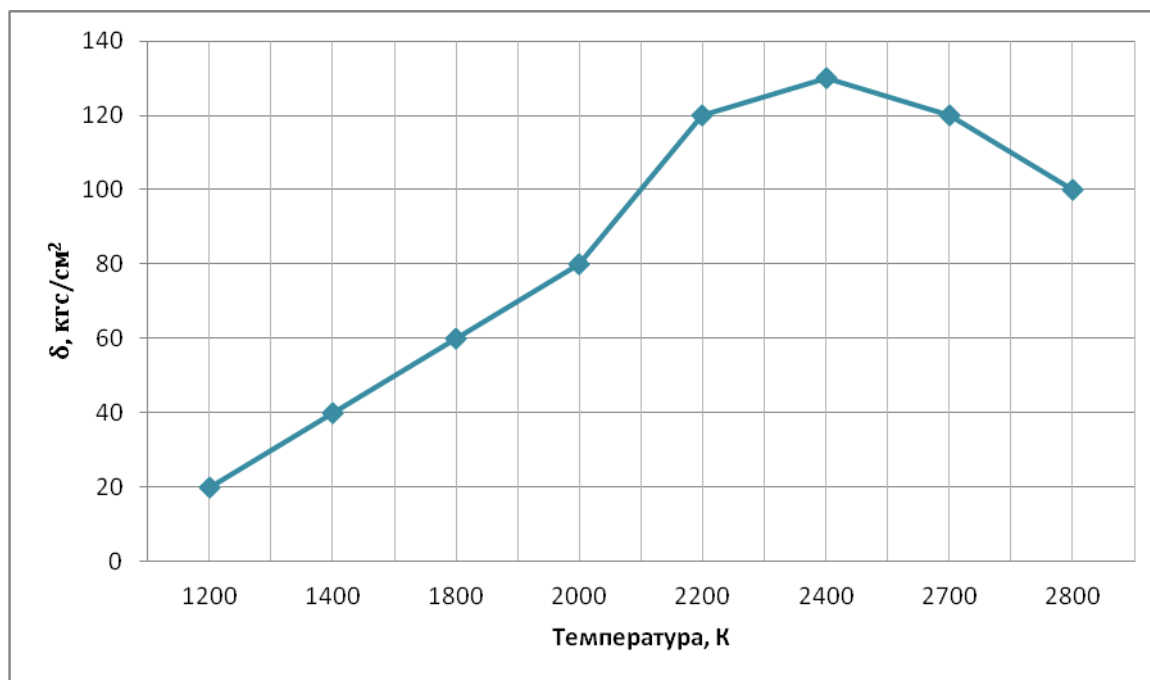


Рисунок 4 - Механічні властивості графіту при різних температурах

Пружні властивості графітованих виробів в значній мірі визначаються пружними властивостями сировини, що йде на їх виготовлення, і тими технологічними операціями, які зазнають вироби в процесі свого виготовлення [5], [14]. Особливо чутливі фізико-механічні властивості отримуваних виробів до пористості останніх. Відомо проте, що пористість пресованих тіл залежить від виду використовуваної сировини (наповнювача і пов'язувача), гранулометричного складу, умов пресування, випалення і графітуванні. У пористості як би концентруються впливи багатьох чинників на властивості полікристалічного графіту. Дослідження показують, що певні фізико-механічні властивості графітованих виробів, у тому числі і пружні властивості, закладаються в процесі виробництва через формування величини і характеру пористості монолітів.

Проте не підлягає сумніву, що формування заданих пружних властивостей пресованих виробів в промислових умовах повинне вестися з урахуванням пружних властивостей кристалів графіту. Модулі пружності кристалів графіту і залежність деяких з них від ступеня досконалості і величини останніх роблять вплив на макроскопічні пружні властивості виробів.

Зазвичай пружність однорідних ізотропних тіл описується трьома параметрами - модулем Юнга, модулем зрушення і коефіцієнтом Пуассона.

Для практики представляє інтерес вивчення формування пружних властивостей графітованих виробів в процесі їх отримання. З цією метою необхідно досліджувати, як міняються пружні властивості вуглецевих матеріалів залежно від температури їх обробки під час переходу вуглецевих заготовок через проміжні стани від стадії випалення до стадії графітування. Криві показують (рис. 5), що модуль Юнга вуглецевих матеріалів зменшується з температурою обробки, досягає мінімуму біля 2273 К, а потім знову збільшується.

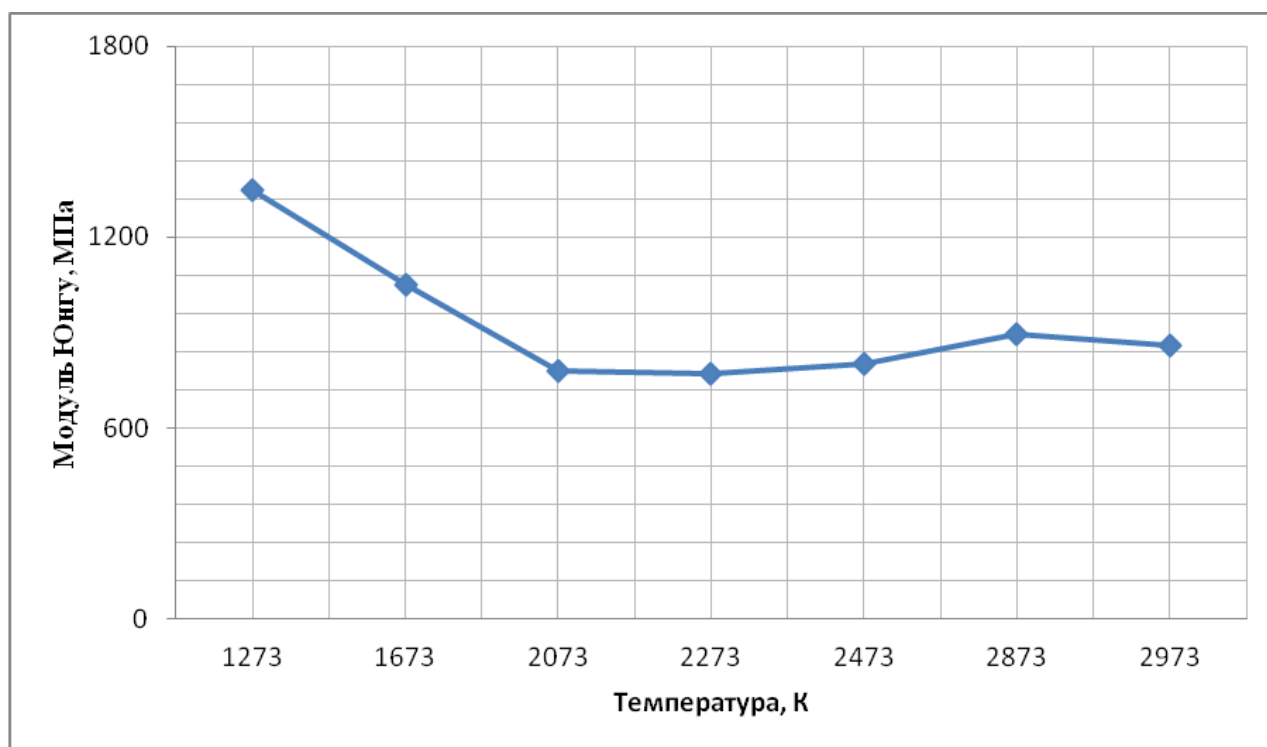


Рисунок 5 – Залежність модулю Юнга від температури

Теплопровідність вуглецевих матеріалів може змінюватися більш ніж на чотири порядки. Це дає можливість використовувати їх не лише як провідників тепла, але і як високотемпературні ізолятори. Конструкційні графітові матеріали є хорошими провідниками тепла, які займають за теплопровідністю проміжне положення між алюмінієм і м'якою сталлю. Теплопровідність графіту є одним із структурно-чутливих властивостей і залежить від технологічних чинників: виду використовуваної сировини, крупності зерен наповнювача, ущільнюючих просочень і особливо від температури обробки. Термообробка вуглецевого матеріалу, тобто від стадії напівфабрикату до графіту збільшує теплопровідність в 10-30 разів [14], [15]. Видно, що приблизно до 1600 °С теплопровідність трохи збільшується з підвищенням температури обробки. Вище 1800 °С відбувається різке зростання теплопровідності, оскільки вона відповідає зміні ступеню досконалості кристалічної структури матеріалу (рис.6).

Ступінь досконалості вище 1800 °С також інтенсивно зростає. Між зворотними величинами теплопровідності і діаметру кристалітів графітових матеріалів існує залежність, близька до лінійної.

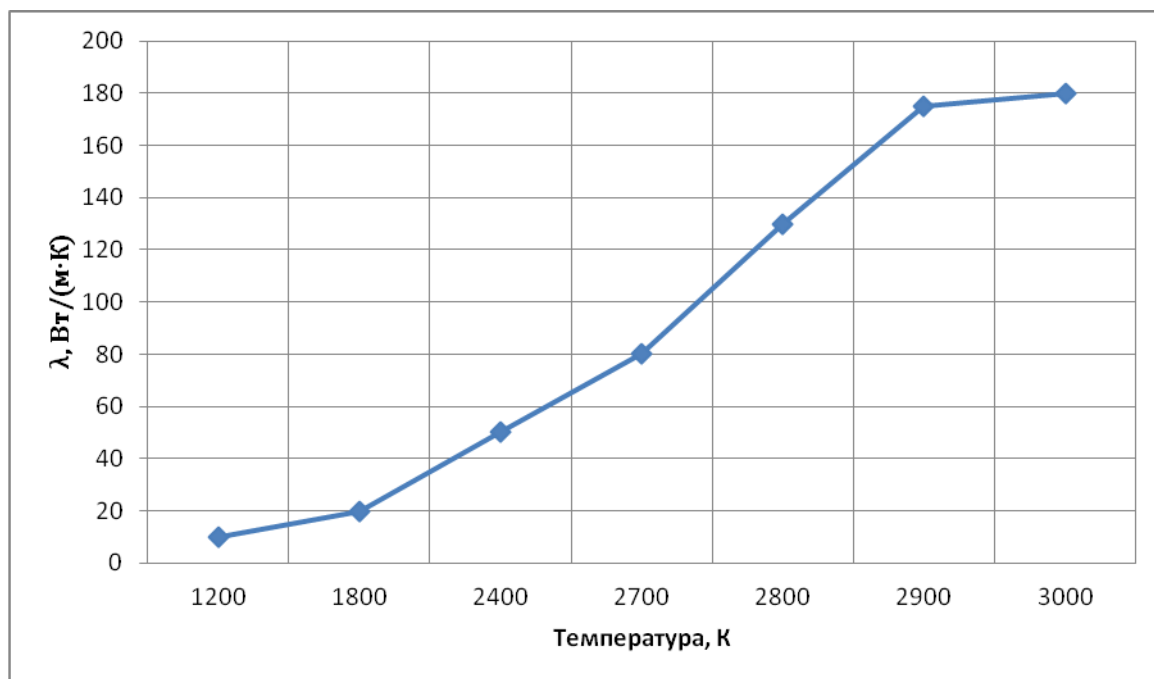


Рисунок 6 – Залежність теплопровідності від температури

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Визначено вплив геометричних і енергетичних параметрів печей високотемпературної обробки на розподіл температури в електродах в процесі пресування, обпалення та графітації.

2. Встановлено вплив максимальної температури графітації на основні функціональні характеристики електродів: питомий електричний опір, модулі пружності, межі міцності, коефіцієнти теплопровідності і щільність.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Кузнецов, Д. М.** Процесс графитации углеродных материалов [Текст]. Современные методы исследования : монография / Д. М. Кузнецов, В. П. Фокин. — Новочеркасск : ЮРГТУ, 2001. - 132 с.

2. **Тарасевич, М. Р.** Электрохимия углеродных материалов [Текст] / М. Р. Тарасевич. - М. : Наука, 1984. - 253 с.

3. **Банников, Г. К.** Применение углеграфитовых изделий в промышленности [Текст] / Г. К. Банников, Э. Э. Немировский. - М. : ЦБТИ, 1959. - 22 с.

4. **Чалых, Е. Ф.** Оборудование электродных заводов [Текст] : учебное пособие для вузов / Е. Ф. Чалых. - М.: Металлургия, 1990. - 238 с.

5. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов [Текст] / С. В. Шулепов — М.: Металлургия, 1972. - 256 с.

6. **Степаненко, М. А.** Исследование обжига заготовок в многокамерных печах [Текст] / М. А. Степаненко, Е. М. Солдатенко, Н. И. Матусьяк [и др.] // Кокс и химия. - 1958. - № 2. - С. 22 - 27.

7. **Островский, В. С.** Искусственный графит [Текст] / В. С. Островский, Ю. С. Виргильев, В. И. Костиков. - М.: Металлургия, 1986. - 272 с.

8. **Санников, А. К.** Принцип управления формирования структуры и

свойств графитированных электродов [Текст] / А. К. Санников // Цветные металлы. - 1990. - № 9. - С. 58-61.

9. **Сухоруков, И. Ф.** Температурный график обжига заготовок в многокамерных печах [Текст] / И. Ф. Сухоруков // Цветная металлургия. -1963. - № 22.

10. **Капелянов, В. Я.** Об оптимизации температуры смешивания компонентов электродных и анодных масс [Текст] / В. Я. Капелянов // Цветные металлы. - 1990. - №7. - С. 75.

11. **Полисар, Э. П.** Формирование упругих свойств графита в процессе прессования [Текст] / Э. П. Полисар, В. П. Савченко, В. Я. Котосорова // Цветные металлы. - 1983. - № 6. - С. 59-61.

12. **Лутков, А. И.** Влияние температуры графитации на структуру и электрические свойства искусственного графита [Текст] / А. И. Лутков, Г. А. Пешкова // Химия твердого топлива. - 1977. - №6. - С. 36-41.

13. **Преображенский, В. П.** Теплотехнические измерения и приборы [Текст] : учебник для вузов / В. П. Преображенский. - М. : Энергия, 1978. - 704 с.

14. **Фиалков, А. С.** Углеграфитовые материалы [Текст] / А. С. Фиалков. — М. : Энергия, 1979. — 320 с.

15. **Платунов, Е.С.** Теплофизические измерения в монотонном режиме [Текст] / Е. С. Платунов.- Ленинград: Энергия. -1973, 144 с.

УДК 669:784

Трифонов В.А., ст. гр. МЕТ-17-2мз, Бережна О.Р., к.т.н., доц.,
Скачков В.О., д.т.н., проф., Морозов А.А. ст. гр. МЕТ-18-1мд
**РОЗРОБКА СТРУКТУРИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ВУГЛЕЦЬ-ФТОРОПЛАСТОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Представлено огляд антифрикційних матеріалів та шляхів їхнього промислового використання. Запропонована структура вуглець-фторопластових композитів на основі вуглецевих волокон та представлені їхні властивості.

Представлен обзор антифрикционных материалов и путей их промышленного использования. Предложена структура углерод-фторопластовых композитов на основе углеродных волокон и представлены их свойства.

Вступ. Антифрикційні вуглеграфітові матеріали класифікуються за технологічними ознаками на дві групи [1].

До першої групи відносяться матеріали, при виробництві яких в якості пов'язувача використовується кам'яновугільний пек. Ця група має позначення АО (антифрикційний обпалений) і АГ (антифрикційний графітований) [2], [3].

Матеріали першої групи досить пористі. Пористість матеріалів марки АО досягає 16-20 %, марки АГ – 12-17 %.

До другої групи відносяться матеріали на основі пов'язувачів, таких, що є штучними смолами. Матеріали цієї групи маркуються або АФГ (антифрикційний графітопласт) або АМС (матеріали на основі елементоорганічних термореактивних смол і різних добавок).

Пористу структуру цих матеріалів заповнюють методом просочення або смолами, або металевими сплавами. Просочення смолами забезпечує підвищення механічної міцності, зниження газо- і водопроникності [1], [4], [5].

Просочення металевими сплавами дозволяє використання в умовах відсутності мастила в різних середовищах: воді, рідкому паливі, фреоні і так далі. В якості металевих сплавів зазвичай використовуються бабіти, бронзи.

Матеріали цієї групи мають деформацію руйнування 1-2 %, коефіцієнт тертя 0,05-0,10 [5], [6].

Особливий інтерес представляють вуглець-фторопластові композиційні матеріали. В якості армувальних матеріалів використовуються мікропорошки графіту, матричний матеріал – фторопласт Ф4. Основні характеристики вуглець-фторопластових композитів представлені в табл. 1.

Композиційні матеріали на основі мікропорошків графіту МПГ-6, нітриду бору і кам'яновугільного пеку з подальшим просоченням фурфуріловим спиртом після карбонізації застосовуються для ущільнення масляних порожнин компресорів газотурбінних двигунів [1].

Таблиця 1 – Вуглець-фторопластові композити

Марка	Наповнювач	Вміст наповнювача, %	Матриця	Вміст матриці, %	Щільність, г/см ³
УФМ – 1	Вуглецеві волокна ВМН-4	72	Фторопласт Ф4	28	1,66
УФМ – 2	Вуглецева тканина ТГН – 2	68	Фторопласт Ф4	32	1,65

Вуглець-фторопластові композити найбільш застосовні для трубопроводів і фасонних частин: футерованих фторопластом труб, відведень, трійників, хрестовин, переходів, клапанів замкових, мембранних з фторопластовим покриттям, ємностей з внутрішнім футеруванням фторопластом завтовшки до 7 мм.

Матеріали на основі фторопластів знаходять широке застосування у вузлах тертя, працюючих в умовах низьких значень коефіцієнтів тертя. Вдосконалення функціональних властивостей таких матеріалів пов'язане з модифікацією структури методом введення армуючих волокнистих і дисперсних наповнювачів [4], [5].

Постановка завдання. Завдання роботи – дослідити структуру та основні характеристики вуглець-фторопластових матеріалів на основі вуглецевих волокнистих наповнювачів.

Основна частина. Одним з перспективних композитних матеріалів є вуглець-фторопластовий матеріал (ВФМ) на основі вуглецевих волокон і фторопластової матриці. ВФМ мають ряд властивостей, переважних для їх використання в підшипниках ковзання, торцевих ущільненнях, транспортерних валяннях, хірургічних імплантатах та інші [3], [4].

Вміст фторопласту Ф4 в УФМ-2 вищий ніж в УФМ-1, що пояснюється більшою пористістю структури тканини ТГН-2 відносно джгута вуглецевих волокон ВМН-4.

До експлуатаційних властивостей ВФМ відносяться щільність, коефіцієнти тертя, знос і характеристики міцності в умовах дії агресивних середовищ.

Триботехнічні характеристики ВФМ представлено в табл. 2.

Таблиця 2 – Триботехнічні властивості вуглець-фторопластових композитів

Марка	Швидкість ковзання, м/с	Питомий тиск, МПа	Коефіцієнт тертя		Знос, мкм/км
			Дослід	Розрахунок	
УФМ – 1	2,80	5,70	0,09	0,083	5,80
	8,40	3,20	0,06	0,064	4,60
УФМ – 2	2,80	5,20	0,09	0,087	4,90
	8,40	3,00	0,05	0,06	4,10

Дослідні значення коефіцієнтів тертя визначено за схемою диск-колодка.

Найбільш близький за структурним складом є вуглецьфторопласт “Флубон” (ТУ 301-05-16), який отримано на основі фторопласту Ф4, армованого вуглецевими волокнами в об'ємі 15-20 %. “Флубон” має коефіцієнти тертя в межах від 0,06 до 0,34 залежно від величини контактного тиску. Для помірних навантажень коефіцієнт тертя складає від 0,06 до 0,32, для граничних – від 0,15 до 0,34 [1].

Розроблений матеріал УФМ-1 і УФМ-2 містить від 68 % до 72 % вуглецевих волокон. У зв'язку з цим максимальні значення коефіцієнтів тертя не перевищують 0,09.

В якості прикладу в таблиці 3 представлені значення міцності на стискування ВФМ після витримки протягом 1300 годин і 2200 годин в 50% розчині азотної кислоти при кімнатній температурі.

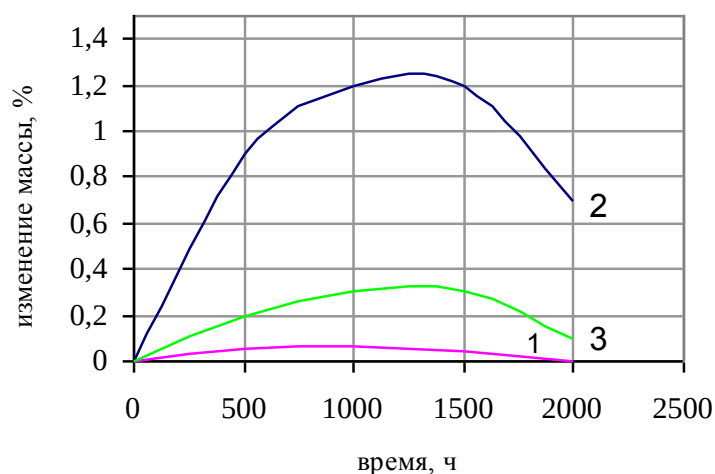
Таблиця 3 – Міцність композиту на стискування після витримки в HNO_3 з концентрацією 50%, МПа

Матеріал	Напрямок випробування	0 годин	1300 годин	2200 годин
УФМ – 1	⊥	17,04	16,77	16,58
	//	49,68	48,78	48,30
УФМ – 2	⊥	12,96	12,72	12,59
	//	45,42	44,54	44,10

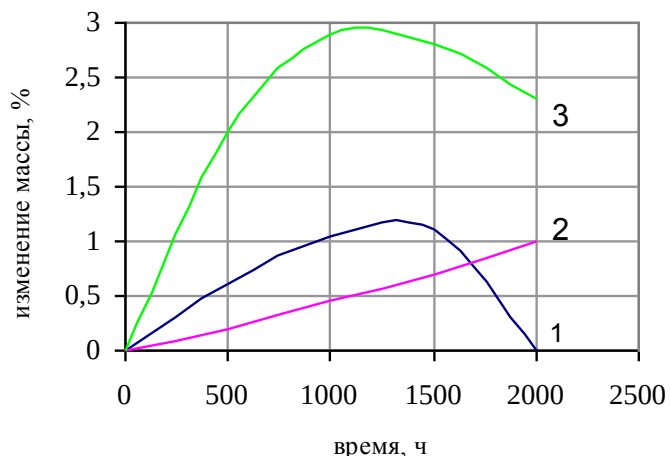
Фактичне зниження межі міцності на стискування за час випробувань не перевищує 2,9 %.

Найбільш характерною властивістю цих матеріалів є висока хемостійкість. Оцінку дії кислих і лужних середовищ на ВФМ оцінювали по зміні відносної маси (Dm/m_0) цього матеріалу в концентрованих азотній, соляній і сірчаній кислотах, а також в 55 %-му розчині лугу при нормальній температурі.

На рисунку 1 представлено криві зміни маси ВФМ протягом 2000 годин в 50 % водних розчинах HNO_3 , HCl , H_2SO_4 .



а)



б)

а) УФМ-1; б) УФМ-2; 1 – HNO₃; 2 – HCl; 3 – H₂SO₄.

Рисунок 1 – Зміна маси ВФМ при дії агресивних середовищ:

Як видно з кривих, представлених на рисунку 1, зміна маси ВФМ має екстремальний характер. Впродовж витримки до 1200-1300 годин відбувається зниження маси зразків ВФМ, а при подальшій витримці відбувається набрякання зі збільшенням маси.

Встановлено, що дія кислот і лугів робить різний вплив на хемостійкість ВФМ. Так, при витримці в кислотах на протязі 1300 годин зафіксовано збільшення маси цього матеріалу за рахунок структурного набрякання, а при подальшій витримці її величина частково знижується через поверхневе розчинення. При витримці в розчині лугу на протязі 2200 годин спостерігається рівномірне збільшення маси ВФМ.

Як видно з таблиці 3, зафіксовані практично однакові значення коефіцієнта тертя для матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 при одній і тій же швидкості ковзання і незначній відмінності величини питомого навантаження. Значення коефіцієнта тертя істотно знижується зі збільшенням швидкості ковзання і зниженням величини питомого навантаження. Величина зносу більшою мірою залежить від швидкості ковзання: при зростанні швидкості ковзання знос дещо збільшується.

Залежність властивостей міцності матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 від часу в умовах дії агресивних середовищ (таблиця 3) має спадний характер, при цьому значення показника міцності на стискання в поперечному перерізі зразків в 2,5-2,9 рази вище, ніж в їх подовжньому напрямі.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Розглянуто характеристики вуглець-фторопластових композиційних матеріалів на основі фторопласту Ф4, вуглецевих волокон ВМН-4 і вуглецевої тканини ТГН-2М з вмістом наповнювача до 72 %.

2. Експериментально встановлений діапазон зносу в межах від 4,10 мкм/км до 5,80 мкм/км.

3. Встановлено, що втрата маси протягом 1000-1200 годин в сірчаній кислоті не перевищує 3 %, в азотній – 1,2%, в соляній – 1,3%.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Свойства** конструкционных материалов на основе углерода. Справочник [Текст] : под ред. В.П. Соседова. – М. : Металлургия, 1975. – 335 с.
2. **Скачков, В.А.** Исследование процесса износа фрикционных изделий на основе композитов [Текст] / В.А. Скачков, В.И. Иванов // Матеріали другої міжнародної науково-практичної конференції “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток”. – Київ, 2010. – С. 47-48.
3. **Скачков, В.А.** Эксплуатационные свойства углерод-фторопластовых материалов [Текст] / В.А. Скачков, Р.А. Шаповалов, В.И. Иванов и др. // Металлургия (Научн. труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2001. – Вып. 5. – С. 82-84.
4. **Буря, А. И.** Трение и износ фенилона, наполненного силоном [Текст] / А.И. Буря, О.А. Адрианова, А.В. Виноградов // Тез. докл. выездной сессии по трибологии. – Ростов, 1990. – С. 14-15.
5. **Буря, А.И.** Триботехнические свойства ароматического полиамида фенилона, содержащего ультрадисперсный наполнитель [Текст] / А.И. Буря, О.А. Адрианова, А.В. Виноградов, Н.Т. Варламова // Семинар-смотр “Триболог-8м”. – Ростов, 1991. – С. 44-48.
6. **Кенигфест, А.М.** Углерод-углеродные фрикционные материалы для тормозных систем автомобильной и другой современной техники / А.М. Кенигфест, Е.И. Крамаренко, В.В. Кулаков, С.А. Лисовский, Г.Н. Гусаков // Трение и смазка в машинах и механизмах.- М.: Машиностроение, 2008.- №5.- С.32-34.

УДК 669:295

Юхименко О.А., ст. гр. МЕТ-17-2мз, Бережна О.Р., к.т.н., доц.,
Скачков В.О. д.т.н., проф.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Розроблено технологію отримання антифрикційних вуглець-алюмінієвих композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон з металічним покриттям та визначено їх функціональні характеристики

Разработана технология получения антифрикционных углерод-алюминиевых композиционных материалов на основе углеродных волокон с металлическим покрытием и определены их функциональные характеристики.

Вступ. Потенційно алюмінієві сплави, армовані вуглецевими волокнами, можуть забезпечити найбільш високі показники питомої міцності і жорсткості з усіх існуючих армованих композицій на алюмінієвій основі, проте технологічні труднощі доки не дозволяють повною мірою реалізувати можливості, закладені в цих композиційних матеріалах [1]-[3].

Основні проблеми в рідкофазній технології виникають при встановленні сумісності вуглецевих волокон з розплавленим металом. При цьому доводиться вирішувати дві основні задачі: забезпечувати змочування волокон розплавами, не допускати хімічного і дифузійного міжфазної взаємодії, що призводить до деградації волокон [1], [6], [7].

Розчинність вуглецю в алюмінії дуже мала – не більше 0,5 % в інтервалі 1570-1770 К і практично дорівнює нулю при 1270-1370 К. Взаємодія між алюмінієм і вуглецем супроводжується реакцією утворення карбіду алюмінію, яка починається при температурах вище 873 К [2].

Вуглецеві волокна не змочуються розплавами на основі алюмінію до 1100° С. При цій температурі волокна розчиняються в розплаві на 40-60 % свого об'єму і повністю втрачають міцність. Кількість карбідної фази в матеріалі, отриманому при температурі мимовільного змочування, настільки велика, що при подальшому зберіганні зразків впродовж декількох днів вони мимоволі руйнуються в результаті виділення ацетилену при реакції карбіду з вологою. Якщо просочуються волокна з нікелевим або мідним покриттям, то останнє інтенсивно розчиняється в розплаві, і волокна знеміцнюються після контакту з розплавом впродовж 2-5 хв. на 40-50 % початкової міцності [3], [5], [7].

Одним з шляхів поліпшення змочування є нанесення на вуглецеві волокна покриттів. Вуглецеві волокна, покриті нікелем добре змочуються евтектичним алюмінієво-нікелевим сплавом при 910-970 К – через 4-5 с контакту краплі рідкого алюмінію з вуглецевою стрічкою крайовий кут

змочування стає рівним 15-20° [3], [4], [9].

Слід враховувати, що хромові покриття дозволяють отримувати легші КМ, ніж з покриттями з інших тугоплавких металів, тому двошарові покриття з хромом є дуже перспективними. Волокна графіту, покриті карбідом титану, змочуються краще, ніж непокриті проте покриття з карбіду титана і карбіду ніобію виявилися недостатньо ефективними [9].

Постановка завдання. Завдання роботи – дослідити можливість створення вуглець-алюмінієвих композиційних матеріалів методами порошкової металургії та дослідити їх функціональні характеристики.

Основна частина. Експериментальні дослідження процесів електролітичного обміднення і хромування проводили на вуглецевих волокнах УКН-5000, представлених у вигляді джгута, що складається з комплексу елементарних волокон (рис.1).

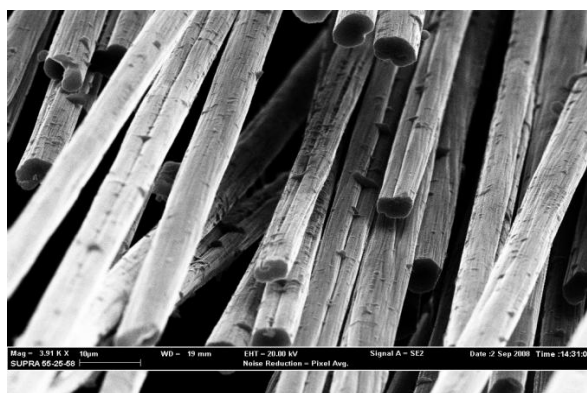


Рисунок 1 – Структура вуглецевих волокон УКН-5000

Стадії електрохімічних процесів при нанесенні на вуглецеві волокна металічних покриттів:

- перенесення з глибини розчину до поверхні електроду;
- хімічна реакція перетворення гідратованого або комплексного іона в іон-реагент;
- електрохімічний процес, тобто перенесення заряду через кордон металу і розчину;
- кристалізація - утворення зародків і ріст нової фази.

Зчеплюваність з основою є однією з основних характеристик гальванопокриття. Адгезія в найсильнішій мірі залежить від:

- попередньої обробки поверхні основи (очищення, поліровки, виявлення структури на атомарному рівні);
- умов формування перших шарів покриття (сприяють вони або не сприяють утворенню великого числа кристалічних зародків, чи відбувається контактний обмін);
- обробки системи основа - покриття після осадження (наприклад, прогрівання при температурі, що забезпечує взаємну дифузію компонентів).

Процес хромування вуглецевих волокон проводили в електроліті наступного складу: 400 г/л Cr_3O_3 ; 12 г/л $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Температуру електроліту в

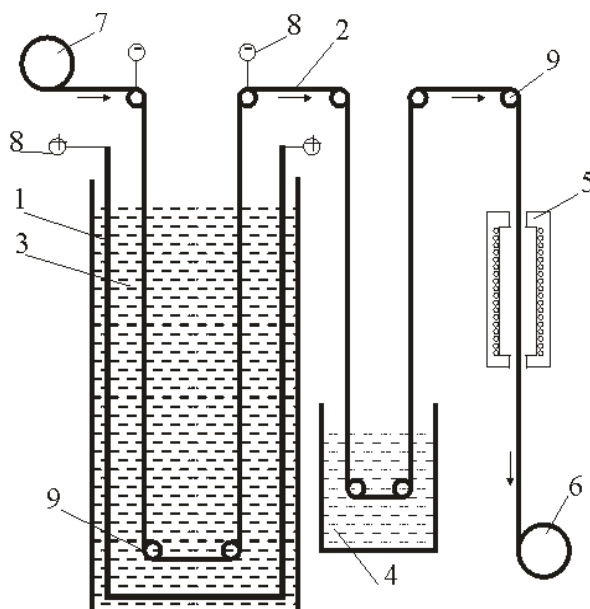
процесі хромування підтримували в діапазоні від 20 °С до 30 °С. Час одного досліду - від 30 с до 5 хв. Були випробувані різні значення сили струму для виявлення найбільш оптимального значення. Сила струму для усього вуглецевого джгута варіювалася від 2 А до 5 А. Матеріал анода - вуглецеві пластини.

Нанесення на вуглецеві волокна електролітичних мідних покриттів реалізоване в сульфатному електроліті. Склад електроліту вибирали з умови проведення процесу при температурі від 20 °С до 30 °С: 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 60 г/л H_2SO_4 ; 50 г/л HCl . В якості анода використовували електролітичну мідь. Час одного досліду від 1 хв. до 3 хв. Силу струму змінювали в дослідах від 0,5 А до 1 А.

Електроосадження нікелевого покриття здійснювалося в сірчанокиислому електроліті. Склад електроліту: 70 г/л NiSO_4 ; 45 г/л MgSO_4 ; 5 г/л KCl . Температура під час нікелювання підтримується на рівні від 15 °С до 20 °С. Аноди - нікелеві.

Рівномірність розподілу покриття по елементарним волокнам вуглецевого джгута є важливим параметром. Ця проблема є одним з найбільш важких при нанесенні найрізноманітніших покриттів. Необхідна товщина покриттів може складати від 0,1 мкм до 40 мкм, залежно від призначення покриття, хоча іноді використовуються як тонші, так і товщі покриття

Для реалізації безперервного електролітичного нанесення захисних покриттів розробили установку, представлену на рис. 2. Прилад, змонтований на установці, забезпечує можливість зміни в широкому діапазоні швидкості переміщення вуглецевих волокон, що дозволяє варіювати тривалість нанесення захисних покриттів.



- 1 - анод; 2 - вуглецеве волокно; 3 - електроліт; 4 - ванна відмивання волокна;
5 - трубчаста піч для сушки волокон; 6 - привід протягання волокна;
7 - бобіна з волокном; 8 - токопідводи; 9 - направляючі ролики

Рисунок 2 – Установка для безперервного нанесення електролітичних захисних покриттів на вуглецеві волокна

Підготовлене вуглецеве волокно спочатку намотане на бобіні 7. Кінцева бобіна 6 встановлена на приводі з регульованою швидкістю обертання. Фторопластова ємність заповнена електролітом 3 (Склад електроліту залежить від покриття, що наноситься). Уздовж стінок ємності розташований плоский анод 1, до кінців якого підведений позитивний електропотенціал. Напрямок руху вуглецевих волокон в усій лабораторній установці здійснюється за допомогою пластикових роликів. До верхніх роликів над ванною з електролітом підведена негативна напруга, яка передається на само вуглецеве волокно. Для уникнення небажаних реакцій частини конструкції, що знаходяться в електроліті, мають бути виготовлені з електроізолюючого матеріалу або захищені ізолюючим шаром від взаємодії з електролітом. Ванна 4 наповнена водою для відмивання волокна від залишків електроліту. Після відмивання волокно поступає на просушування в трубчасту піч 5. Волокно з електролітичним покриттям намотується на приймаючу бобіну 7.

Метою формування порошку є надання заготівлям з порошку форми, розмірів, щільності і механічної міцності, необхідних для подальшого виготовлення виробів.

Для експериментального визначення коефіцієнтів тертя і зносу вибирається пара тертя. В якості контртіла використовується диск, виконаний з матеріалу досліджуваної пари тертя. Зразок з композиційного матеріалу виготовляється у вигляді паралелепіпеда, велика грань якого притирається по робочій поверхні диска.

Експериментальні значення трибологічних характеристик визначалися на машині тертя 20-57 СМТ-1 по системі диск-колодка.

Диск виконаний з сірого чавуну діаметром 60 мм, зразки - у вигляді колодки з розмірами 16 мм × 11 мм × 10 мм. Сторона 16 мм × 10 мм заздалегідь притирається по робочій поверхні диска. Питомий тиск складає 16 кг/см², швидкість відносного ковзання – 3,0 м/с. Температура в процесі дослідження складає 100 °С ± 10 °С.

Коефіцієнти тертя визначалися за формулою:

$$k_{mp} = \frac{M_{mp}}{P \cdot R}; \quad (1)$$

де k_{mp} – коефіцієнт тертя;
 M_{mp} – момент тертя, Н · м;
 P – сила тиску, Н;
 R – радіус тертя, м.

Масовий і лінійний знос в зоні тертя визначався за формулами:

$$I_m = \frac{m_0 - m_k}{2\pi \cdot n \cdot \tau \cdot R}; \quad (2)$$

$$I_l = I_m / (\rho \cdot S), \quad (3)$$

де I_m – масовий знос, г/м;
 I_l – лінійний знос;
 m_0 – початкова маса, г;
 m_k – кінцева маса, г;
 τ – тривалість досліду, хв;
 ρ – щільність зразка, г/см³;
 S – площа поверхні зносу, см².

Щільність пресувань вуглець-алюмінієвих композитів визначали методом гідростатичного зважування за стандартною технологією. Твердість визначали по методу Бринелля на твердомірі типу ТШ-2М з використанням сталеві кульки діаметром 6 мм при величині навантаження 1840 Н. Тривалість навантаження 30 с.

У цій роботі проведено ряд експериментів по пресуванню з метою отримання композитних матеріалів на основі вуглецевих волокон з алюмінієвою матрицею.

Було випробувано холодне пресування без нагріву проте в цьому випадку отримати досить монолітний матеріал не вдалося. Пресування кришилися і розсипалися.

По масі єднальна речовина складає приблизно 50% від загальної маси. Після перемішування виходила однорідна прес-маса представлена в табл. 1.

Таблиця 1 – Залежність властивостей пресувань вуглець-алюмінієвих композитів від їх складу

Склад вуглець - алюмінієвих композитів, %			Щільність пресування, г/см ³	Твердість пресування, Н/мм ²	Коефіцієнт тертя, $k_{тр}$
Вуглецеве волокно	ПА-0	ПАП			
10	45	45	2,18	570	0,82
15	42	43	2,10	500	0,71
30	40	30	2,07	310	0,49
40	40	20	2,06	240	0,39
60	28	12	1,46	270	0,15

На твердість пресування істотний вплив робить вміст вуглецевих волокон. Зі збільшенням вмісту вуглецевих волокон до 40...50 % твердість пресування знижується на 60 %. При подальшому збільшенні вмісту вуглецевих волокон до 60 % твердість пресування зростає на 16 % відносно її максимального значення.

Висновки. Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Досліджено процеси електролітичного нанесення на вуглецеві волокна покриттів хрому, нікелю й міді та визначено найбільш раціональні режими модифікації поверхні вуглецевих волокон електролітичним нікелем.

2. Досліджено методику отримання вуглець-алюмінієвих композитів з різними початковими умовами методом порошкової металургії та отримано зразки вуглець-алюмінієвих композитів зі вмістом вуглецевих волокон від 10 % до 60 %.

3. Досліджено триботехнічні характеристики отриманих зразків вуглець-алюмінієвого композиційного матеріалу з різним вмістом армуючого наповнювача та встановлено межі зміни твердості від 230 Н/мм² до 570 Н/мм² і коефіцієнтів тертя від 0,15 до 0,82.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Вишняков, Л.Р.** Алюминиевые композиты триботехнического назначения, полученные методом вакуумно-компрессионной пропитки [Текст] / Л. Р. Вишняков, В. Л. Коханый, В. П. Мороз, Е. И. Кладницкий // Композиционные материалы в промышленности: материалы 23-й междунар. конф. – Ялта, 2003. – С. 161-162.

2. **Структура** и свойства композиционных материалов [Текст] : сб. науч. тр. / на-учн. ред. В.С. Портной. – М. : Машиностроение, -1979. – 253 с.

3. **Салибеков, С.Е.** Исследование влияния никелевых покрытий на волокне на структуру и свойства композиционного материала алюминий-углеродное волокно [Текст] / С.Е. Салибеков, А.А. Заболоцкий // Волокнистые и дисперсно-упрочненные композиционные материалы. – М. : Наука.- 1976. – С. 33-37.

4. **Ягубец, А. Н.** Нанесение никелевых покрытий на углеродные волокна химическим и электрохимическим методами [Текст] / А.Н. Ягубец, Ж.И. Бобанов // Композиционные металлические материалы. – М.: ОНТИ.- 1972. – С. 190-198.

5. **Ольшевский, О.З.** Исследование триботехнических характеристик композиционных материалов на базе ПЭНД [Текст] // Физика конденсированных сред: Тезисы докладов VI Республиканской научной конференции студентов и аспирантов / Под ред. Лиопо В.А.- Гродно: ГрГУ, 1998. - С.147.

6. **Дорофеев, Ю.Г.** Динамическое горячее прессование пористых порошковых заготовок [Текст]/ Дорофеев Ю.Г.– М.: Металлургия, 1977.– 103 с.

7. **Технологічні** аспекти виготовлення алюмінієвих композиційних матеріалів для деталей двигунів [Текст] / О. М. Шалай, В. М. Платонов, Ш. Л. Оборский, В. О. Шалай // Вісті академії інженерних наук України. – 2006. – № 1 (28). – С. 59-64.

8. **Закалов, О.В.** Основи тертя і зношування в машинах [Текст] : Навчальний посібник / Закалов О.В., Закалов І.О. – Тернопіль: Видавництво ТНТУ ім. І.Пулюя, 2011. – 322 с.

9. **Скачков, В.А.** Технология углеграфитовых и углеродных композиционных материалов [Текст] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная // Учебное пособие. – Запорожье: ЗГИА, 2012. – 264 с.

УДК 669:295

Пригода О.М., ст. гр. МЕТ-17-2мз, Бережна О.Р., к.т.н., доц.
**ВПЛИВ КОНСТРУКТИВНО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
НА ЯКІСТЬ ГУБЧАСТОГО ТИТАНУ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проаналізовано технологічні параметри в процесі отримання губчастого титану та встановлено вплив вмісту газів на твердість, поверхні блоків на вихід сортового титану і вміст домішкових атомів.

Проанализированы технологические параметры получения губчатого титана и установлено влияние содержания газов на твердость, поверхности блоков на выход сортового титана и содержание примесных атомов.

Вступ. При існуючому магнієтермічному процесі якість отриманого губчастого титану визначається в основному чистотою початкових речовин, а також особливостями технології і апаратурного оформлення металотермічного переділу. У зв'язку з прийнятим напрямом інтенсифікації процесів шляхом збільшення одиничної потужності основних агрегатів, важливо знати, як залежить якість губчастого титану від чинників металотермічного переділу.

При збільшенні габаритів апаратів збільшується одноразове завантаження магнію-відновника, кількість чотирьохлористого титану, що подається на процес відновлення, тривалість процесів відновлення і вакуумної сепарації. В ході процесу відновлення спостерігається рафінування магнію при якому домішки частково виводяться з реактора, а значна їх частина забруднює отримуваний блок губчастого титану і концентрується в основному в нижній частині блоку [1]. При збільшенні завантаження магнію кількість домішок, що поступають з нього, по відношенню до маси отриманого губчастого титану залишається незмінною, проте характер їх розподілу змінюється [2], [3].

Домішки з чотирьохлористого титану практично повністю переходять у блок губчастого титану, розподіляються в ній рівномірно і визначають якість його кричної частини. Додатковими джерелами вступу домішок у блок губчастого титану є аргон, стінки реактора, повітря, що натікає в апарати при їх недостатній герметичності, волога, адсорбована оборотним конденсатом магнію і хлористого магнію, а також титановою губкою при її переробці в товарну продукцію [2].

Постановка завдання. Завдання роботи – проаналізувати технологічні особливості технології отримання губчастого титану і встановити вплив параметрів блоків на якість готової продукції.

Основна частина. Вміст в титановій губці атомів азоту призводить до зміни ряду механічних характеристик. На рис. 1 представлена залежність твердості губчастого титану від вмісту азоту. Збільшення вмісту азоту до 14 % призводить до збільшення твердості практично в чотири рази.

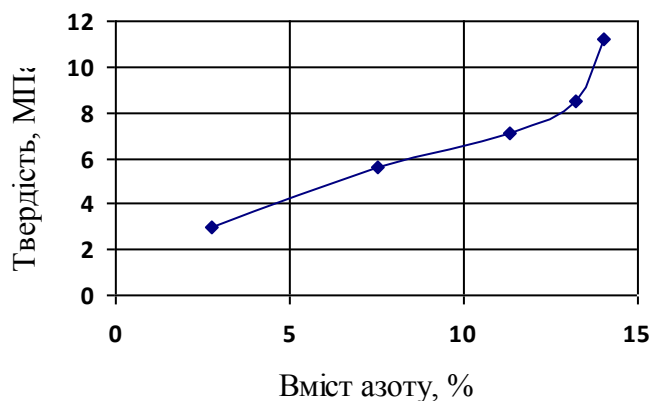
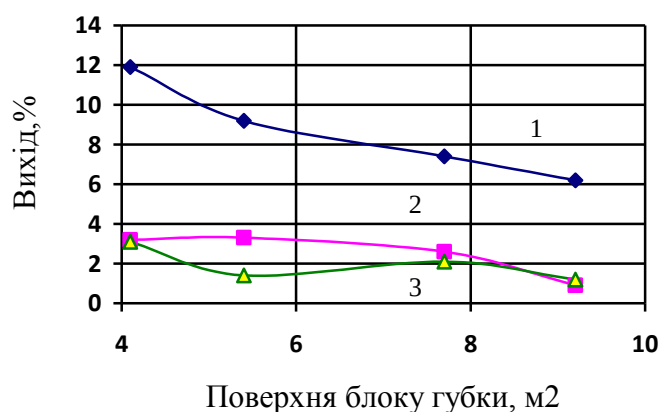


Рисунок 1 – Залежність твердості від вмісту азоту в губчастому титані

На даний час на підприємствах експлуатуються апарати різною продуктивністю, габарити яких мають відмінності і характеризуються площею поверхні блоку губки. На рис. 2 та рис. 3 представлені залежності виходу криці, гарнісажу, нижнього відрубу і зчисток залежно від величини поверхні блоку губки.



1 – гарнісаж, 2 – нижній відруб, 3 - зчистки

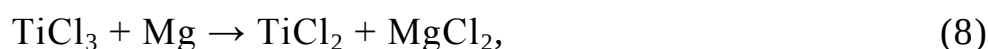
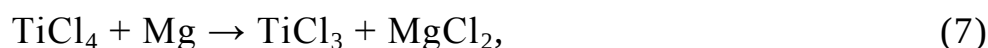
Рисунок 2 – Вихід частин, що розділяють, в залежності від поверхні блоку губчастого титану



Рисунок 3 – Вихід криці в залежності від поверхні блоку губчастого титану

Зі збільшенням площі поверхні блоку губки вихід криці збільшується на 13 %, вихід гарнісажу знижується практично в два рази, істотно знижується вихід нижнього відрубубу і зчисток [4].

Особливе місце займає домішка хлор-іону, що складається з продуктів хімічної взаємодії, що утворюються, в процесі відновлення чотирехлористого титану. Повна система хімічних реакцій представляється наступними рівняннями:



Надмірний вміст іонів хлору призводить до утворення TiCl_3 і TiCl_2 які заповнюють пористий простір в пористому титані і затрудняють процес сепарації.

При збільшенні площі поверхні блоку губчастого титану, що зрештою призводить до закономірного скорочення виходу низькоякісного металу (счисток і низового обрубубу). На рис. 4 представлена залежність виходу сортового металу від кількісного виходу счисток і низового відрубубу. Збільшення виходу сортового металу на 11% спостерігається при зниженні виходу счисток і низового відрубубу в три рази.

Фактичний вихід кричної частини визначається режимом переробки блоків губчастого титану в товарну продукцію. При збільшенні геометричних розмірів і маси блоку збільшується щільність титанової губки і кількість дрібних пор, що затрудняють відгін хлористого магнію в процесі вакуумної сепарації [4].

Основним джерелом вступу домішки заліза в губчастий титан є магній і стінки реактора [2], [4]. При однаковій температурі процесу вміст заліза в губчастому титані визначається величиною поверхні і масою блоку губчастого

титану, а також тривалістю процесу. На рис. 5 представлена залежність вмісту заліза у блоці губчастого титану залежно від його площі поверхні.



Рисунок 4 – Вихід сортового металу від кількості счисток і низового отрубу

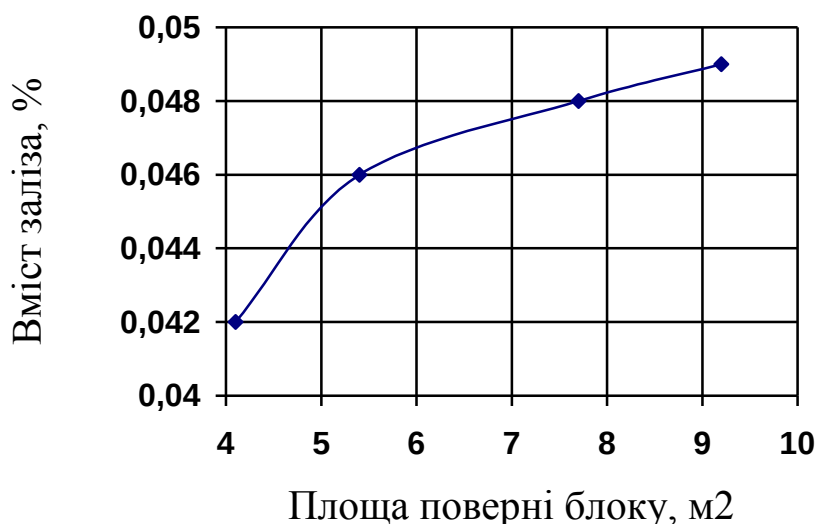


Рисунок 5 - Залежність вмісту заліза від площі поверхні блоку губчастого титану

При збільшенні габаритів апаратів збільшується поверхня блоку і тривалість процесів які є переважаючими чинниками в прирості вмісту заліза. Збільшення площі поверхні блоків губчастого титану в два рази содержание заліза збільшується на 16 %.

Висновки. Розглянуто вплив конструктивно-технологічних параметрів на вміст азоту, поверхні блоків на якісні характеристики титану губчастого.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Шаповалов, В.П. Получение губчатого титана, повышенного качества

/ В.П. Шаповалов, В.Г.Поплавко, А.Ф. Вихарев // Бюлл. Цветная металлургия. – 1971. – №8. – С. 46-48.

2. **Родякин, В.В.** Магниетермическое производство губчатого титана / В.В. Водякин, В.Э. Гечер, В.М. Скрыпнюк. – М.: Металлургия, 1971. – 213 с.

3. **Кропачев, В.К.** Исследование некоторых закономерностей вакуумтермической очистки губчатого титана / В. К. Кропачев. – Дисс. канд. техн. наук. – Л., 1980. – 152 с.

4. **Мальшин, В.М.** Опыт, работы по повышению качества губчатого титана / В.М.Мальшин, К.Е. Андреев, А.И. Гулякин // Цветные металлы, 1978.- №11, С. 65-66.

УДК 621.74

Юрченко Д.О., ст.гр. МЕТ-17-мд
**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗЛИВКИ ТОНКОГО ЛИСТА
НА МАШИНІ БЕЗПЕРЕРВНОЇ РОЗЛИВКИ**

Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії

Проаналізовано експериментальні і теоретичні дослідження, які дозволили виявити особливості формування металевих стрічок при литті наморожуванням на валку, визначити характер і інтенсивність теплообміну зростаючої кірки з розплавом і стінкою валка, оцінити ступінь впливу поверхневих і гідродинамічних явищ на кінетику формування виливки.

Проанализированы экспериментальные и теоретические исследования, которые позволили выявить особенности формирования металлических лент при литье намораживанием на валке, определить характер и интенсивность теплообмена растущей корки с расплавом и стенкой валка, оценить степень влияния поверхностных и гидродинамических явлений на кинетику формирования отливки.

Вступ. В середині минулого століття були введені в промислову експлуатацію перші установки для отримання смуг з малим інтервалом кристалізації методом безслиткової прокатки в валкових кристалізаторах [1]. Величина обтиску виливки в валках досягала 50 %. Такі установки використовуються, головним чином, для отримання смуг товщиною понад 5 мм. Смуги, отримані безслитковою прокаткою, піддають холодній прокатці для виготовлення тонкого листа і фольги. Даний спосіб лиття смуг поряд з такими способами, як лиття між колесом і стрічкою, між двома нескінченними стрічками, безперервне лиття в кристалізатори гусеничного типу не дозволяє отримати тонку стрічку, вимагаючи подальшої прокатки отриманої заготовки [1]-[3]. При литті наморожуванням одна поверхня виливки формується без дотику з стінкою ливарної форми і являє собою фронт кристалізації металу. Такі умови є найбільш сприятливими для виливки і вона твердне без усадочною пористості, неметалевих включень і хімічної неоднорідності. Литтям наморожуванням можна виготовляти тонкостінні виливки, до щільності яких пред'являються підвищені вимоги [4]. Методом наморожування на обертовому валці-кристалізаторі отримали, зокрема, тонку свинцеву стрічку (завтовшки від 0,2 мм до 1,5мм) і сталеву смугу (товщиною понад 6 мм).

Постанова завдання. Завдання роботи – дослідження процесів розливки тонкого листа на машині безперервної розливки.

Результати досліджень. Прокатка рідкого металу – одна з різновидів безперервного лиття. Вона застосовується для виготовлення чавунного листа. При цьому рідкий метал заливається між двома водоохолоджуючими обертовими валками, де твердне, утворюючи тонку скоринку твердого металу –

суцільний лист, товщина якого дорівнює зазору між валками. Згодом цей лист піддають термічній обробці і використовують для виготовлення труб, покрівельних листів та ін.

Виробництво чавунного листа рідкої прокаткою значно простіше ніж сталевого прокаткою твердого металу. Не потрібно складного обладнання; цей процес можна організувати в будь-якому цеху. Виготовлення чавунного листа дозволяє вивільнити велику масу сталевого прокату для інших виробів, надійну роботу яких може забезпечити тільки сталь.

Для отримання металевих стрічок безперервним наморожуванням на валку пропонується до використання схема процесу з бічною ванною, тобто з розташуванням ванни вище горизонтальної осі валка.

При литті по схемі з бічною ванною кірка формується з розплаву, який знаходиться в металоприймачі. Однією стінкою металоприймача є валок-кристалізатор, а чотири інших виготовлені з теплоізоляційного матеріалу.

Для створення технологічної установки і обладнання процесу наморожування необхідно визначити режим лиття і параметри обладнання, які забезпечать задану товщину виливки до моменту вилучення з розплаву.

При наморожуванні кірки малої товщини на кристалізаторі, товщина стінки якого на порядок більше товщини виливки, а діаметр валка більше в десятки разів, можна вважати, що за час знаходження у ванні з розплавом кристалізатор не встигає прогрітися на всю товщину. Все тепло, передане від виливки, акумулюється стінкою валка.

При литті наморожуванням на обертовому валці-кристалізаторі затверділа кірка видаляється зі значною швидкістю під деяким кутом до вільної поверхні ванни. У цих умовах на процес формування виливки істотний вплив роблять сили поверхневого натягу. В результаті їхньої дії в зоні виходу кірки з розплаву, а також між кристалізатором і нижньою стінкою металоприймача утворюються меніски. Верхній меніск утворюється в результаті змочування розплавом кірки, яка грає роль підкладки. Від розмірів менісків залежить протяжність зони формування виливки з розплаву, від висоти верхнього меніска ще й величина сил, що діють на кірку при виході з ванни.

Також за допомогою представленого способу безперервного лиття можливе отримання фасонних профілів, квадратних, круглих, шестигранних, прямокутних, з отворами, шестерень і т. п.

Особливо перспективним є виготовлення профілів або заготовок зі сплавів, що не піддаються обробці тиском, наприклад з олов'яних і олов'яно-свинцевих бронз і т. п. Це дозволяє досягти високої економічності – отримати заготовку з мінімальними припущеннями на механічну обробку, підвищеної точності при високій продуктивності.

Висновки. Прогресивний спосіб отримання сталевих заготовок методом безперервного лиття вимагає постійного вдосконалення і впровадження наукових досягнень у виробництво, що призводить до збільшення випуску продукції при одночасному підвищенні якості.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Степанов, Ю. А.** Специальные виды литья [Текст] / Ю.А. Степанов, М.Г. Анучина. – М.: Машиностроение, 1970. – 256 с.
2. **Титов, Н. Д.** Технология литейного производства [Текст] / Н.Д. Титов, Ю.А. Степанов. – М.: Машиностроение, 1985. – 324 с.
3. **Патент 2017560** Россия, МКИ В22С 9/02. Способ получения непрерывного литья намораживанием [Текст] / В. С. Дорошенко, Н. І. Шейко / опубл. 1994, Бюл. № 15.
4. **Патент 2014938** Россия, МКИ В22С 9/02. Литейная форма [Текст] / Дорошенко В.С., Шейко Н.І. - № 4890255/02; опубл. 1994.06.30.
5. **Дерягин, Б.Ф.** Физико-химия нанесения тонких слоев на подвижную подложку [Текст] / Б.Ф. Дерягин, С.М. Леви. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 352 с.
7. **Барановский Е.Ф.** Идентификация теплообмена при литье металлов и сплавов [Текст] / Е.Ф. Барановский, П.В. Севастьянов. – Минск: Наука и техника, 1989. – 246с.

**Збірник наукових праць
магістрантів
кафедри Металургії**

Випуск 14

Підписано до друку 28.12.2018р. Формат 60х84 1/32. Папір офсетний.
Умовн. друк. арк. 9,0. Наклад 1 прим.
Замовлення № 221/18

Запорізька державна інженерна академія
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

Віддруковано друкарнею
Запорізької державної інженерної академії
з оригінал-макету авторів

69006, м. Запоріжжя, пр. Соборний, 226
ЗДІА