

УДК 669.15-194

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТАЛЕЙ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА

Д.К. МУСИН, З.Қ. НАРҚОЗИЕВА

(г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

В современной технике непрерывно расширяется применение высокохромистых сталей. Это обусловлено в первую очередь развитием химического и энергетического машиностроения, а также других отраслей промышленности. Повышение рабочих температур и напряжений, использование агрессивных сред, например высокосернистого мазута в качестве топлива, ограничивает применение других сталей и делает необходимым применение высокохромистых сталей. [1] Для изготовления колосников агломашин используется стали: 75X28Л, 90X20В, 15X25ТЛ, 75X24ТЛ. Последняя сталь 75X24ТЛ, содержит большое количество хрома (22,0-26,0 %Cr). [2]. Представляет определенный научный и практический интерес исследование влияния содержания углерода на микроструктуру и свойства стали с 23-24% хрома. Влияние углерода изучали на отлитых в лабораторных условиях образцах с содержанием углерода от 0,04 до 3,65% и содержанием хрома 23-24%. Один из них подвергали изотермическому ступенчатому отжигу по следующему режиму: нагрев до 1000°C, выдержка 2 часа, охлаждение до 750°C, выдержка 5 часов, охлаждение на воздухе (1, 2, 3 и т.д.). Второй образец каждого сплава подвергали нагреву при

1040°C в течении 120 часов с охлаждением на воздухе (1, 2, 3 и т.д.). Выбранные режимы термической обработки соответствуют крайним условиям работы деталей из хромистых сплавов. Кроме того, по образцам 1, 2, 3 и т.д. можно получить представление о структуре и твердости сплавов после умягчающего отжига для механической обработки, а по образцам 1\*2\*3\* и т.д. – представление о структурных изменениях при длительном высоком нагреве.

Исследование структур образцов и сопоставление результатов с диаграммой состояния хромистых сплавов дало следующее.

Сплав 1 – с содержанием углерода 0,04% состоит из хромистого феррита со сравнительно низкой твердостью (257кг/мм<sup>2</sup>). После термической обработки, включающей отжиг при 750°C в течении 5 часов, появляются продолговатые выделения, расположенные под правильными углами друг к другу и, по-видимому, ориентированные по кристаллографическим плоскостям феррита рис. 1. Твердость их 960-1000 кг/мм<sup>2</sup>, хрупкость высокая. По границам зерен появляются мелкие карбиды, выделение и коагуляция которых стала возможной благодаря очень длительной выдержке рис. 2.

Структура сплава с 0,04% углерода и 24% хрома, после изотермического отжига, х500



Рисунок 1.

Структура сплава с 0,04% углерода и 24% хрома после 120-часового пребывания при 1040°C, х500

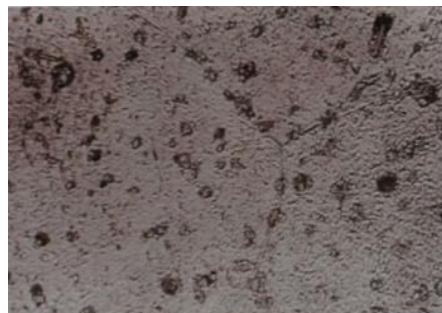


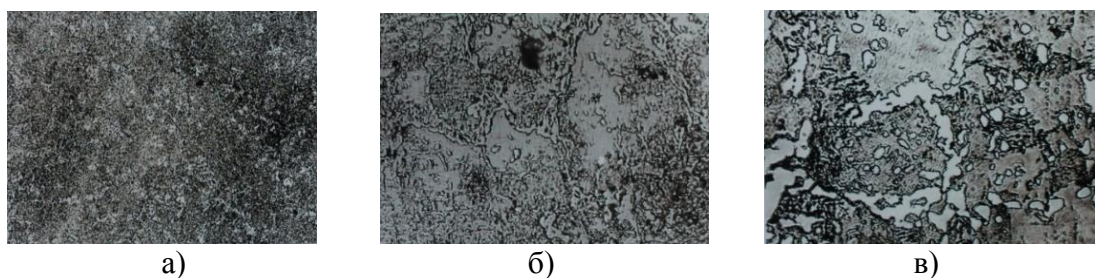
Рисунок 2.

## Раздел 1. «Металлургия. Технологии новых материалов»

Сплав 2 отличается мелкозернистостью (рис. 3 а) и состоит из ферритных зерен, окруженных карбидной сеткой. Охлаждение на воздухе после кристаллизации сплава не обеспечивает получения полностью равновесной структуры, хотя распад  $\gamma$  – твердого раствора должен заканчиваться при 1000°C. Поэтому после термической обработки внутри зерен феррита выделяются дисперсные карбиды рис. 3 б. Твердость карбидов определена в пределах 880-1000 кг/мм<sup>2</sup>, твердость матрицы 356 кг/мм<sup>2</sup>. После дли-

тельного нагрева при 1040°C (образец 2\*) происходит коагуляция карбидов, присоединение их к карбидной сетке и очищение матрицы от выделений рисунок 3 в. Соответственно этому при неизменной твердости карбидов (1000 кг/мм<sup>2</sup>), твердость матрицы снижается до 257 кг/мм<sup>2</sup>, т.е. до той же, какую имеет безуглеродистый хромистый феррит (образец 1), несмотря на значительно более низкое в данном случае содержание хрома в матрице (часть хрома связано в карбиды).

Структура сплава с 0,8% углерода и 24% хрома



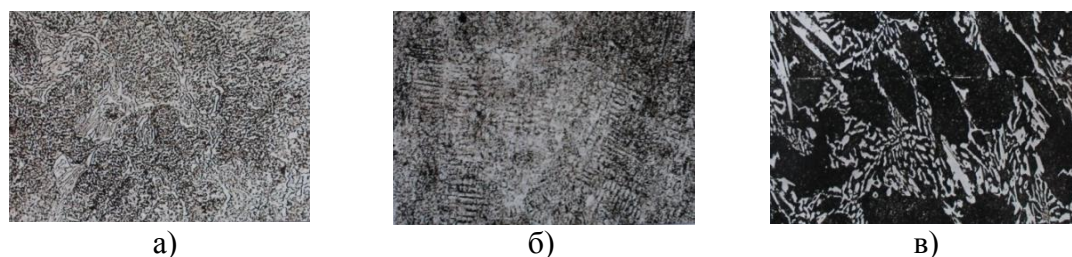
а и б – после изотермического отжига, в – после 120 часовой выдержки при 1040°C, х500

Рисунок 3.

Сплав 3 содержит 1,5% углерода. В междендритных промежутках, обогащенных углеродом, кристаллизуется эвтектика ( $\gamma + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ ), то есть из аустенита и кубического карбида. При охлаждении в интервале температур 950-830°C происходит превращение  $\gamma - \alpha$  с выделением избыточного углерода в виде дисперсных карбидов. В следствии значительно более низкой точки конца превращения по сравнению со сплавом 2 дисперсность карбидов значительно

выше. Эта структура и была обнаружена при исследовании термически обработанного образца 3 (рис. 4. а, б). Твердость матрицы несколько возросла (415 кг/мм<sup>2</sup>). Образец 3\* при нагреве до температуры 1040°C состоял из аустенита и карбида. В процессе длительной выдержки произошла частичная коагуляция карбидной сетки, при распаде аустенита с охлаждением образцов на воздухе получились сорбитного типа (рис. 4. в).

Структура сплава с 1,5% углерода и 24% хрома



а – после изотермического отжига, б – после 120 часовой выдержки при 1040°C, в – после 120 – часовой выдержки при 1040°C, х500

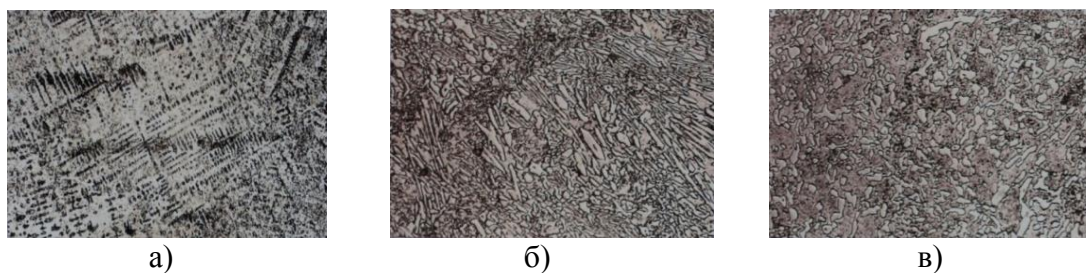
Рисунок 4.

## Раздел 1. «Металлургия. Технологии новых материалов»

Сплав 4 содержит 2,6% углерода. Выделения карбидов идет по перитектической реакции. Исследование образца 4 при увеличениях  $\times 500$  и  $800$  показало наличие дендритов аустенита (в значительно меньшем количестве, чем в образце 3) и смеси мелких карбидов (рис. 5 а и б). Измерение твердости

карбидов (проведенное лишь для наиболее крупных карбидов) дало величину  $1100 \text{ кг/мм}^2$ , то есть показало наличие кубического карбида. Образец 4 имеет структуру, состоящую из смеси коагулировавших мелких карбидов и феррита. Дендритная структура аустенита почти исчезла (рис. 5 в).

Структура сплава с 2,6% углерода и 23,5% хрома



а и б – после изотермического отжига, в – после 120 часовой выдержки при  $1040^\circ\text{C}$ ,  $\times 500$

Рисунок 5.

Сплав 5 содержит 3,65% углерода и 22,75% хрома. Подобного типа структуры описаны в литературе как эвтектика, состоящая из кристалла карбида с отходящими от него ответвлениями в аустенитной матрице (рисунок 6.).

В структуре образца 5\* отмечается коагуляция малых карбидов (ответвлений дендритов). Матрица при нагреве до  $1040^\circ\text{C}$  полностью аустенизировалась и при охлаждении на воздухе распалась с образованием сорбитообразной структуры. Выделения в тригональном карбиде исчезли.

При исследовании исходной структуры колосников опытных плавок установлено, что ее характер такой же, как у образцов 1-5 с соответствующим содержанием углерода. Только количество карбидов несколько меньше, чем должно быть по диаграмме состояния сплавов железо – хром – углерод, после термической обработки и даже без нее в матрице также наблюдается большое количество весьма дисперсных выделений типа карбидов.

Выделения из матрицы хромистых сплавов дисперсных карбидов отмечалось и ранее. Это говорит о том, что литой сплав далек от состояния равновесия. Матрица пересыщена углеродом и хромом, что, повидимому, объясняется резким снижением ско-

рости диффузии в присутствии значительного количества хрома в сочетании с низкими температурными превращениями  $\gamma$ - $\alpha$  для данных сплавов. В ряде случаев отмечались очень слабые магнитные свойства литых хромистых сплавов, что говорит о сохранении в их структуре и при низких температурах значительного, если не преобладающего, количества аустенита. [1]

Основное исследование изменения структуры колосников, отлившихся из хромистых сплавов в процессе эксплуатации было проведено на колосниках сплавов 1-5, состав которых наиболее типичен для колосников. Исходная структура партии колосников состоит из дендритов аустенита рис. 7. и карбидной эвтектики в междендритных промежутках.

Совершенно аналогичной была исходная структура колосников партии 5, которые снимали с паллет и исследовали также после различных сроков службы: 1 месяц, 3 месяца, 6 месяцев (рисунки 8, 9, 10).

Исследовалось, как головная часть колосника, подвергающаяся наиболее интенсивному нагреву, так и хвостовая часть колосника. Исследование дало следующие результаты:

Структура существенно не изменилась (рис. 8.), она состоит из карбидов и однофаз-



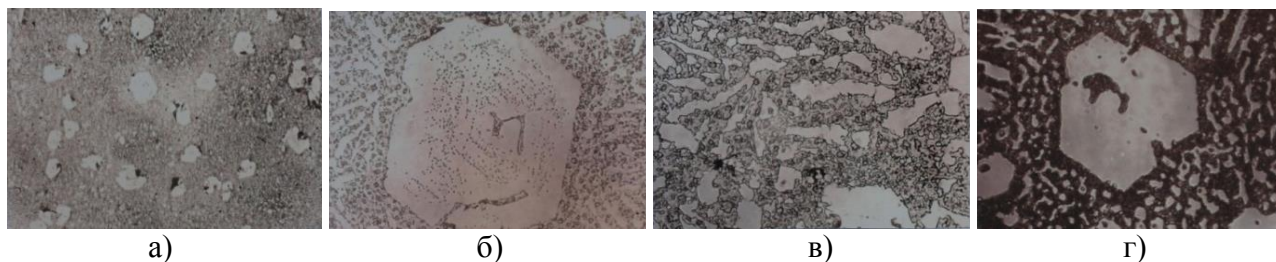
## Раздел 1. «Металлургия. Технологии новых материалов»

ной матрицы. Однако, следует отметить значительное повышение твердости матрицы в головной части образца ( $620-650 \text{ кг/мм}^2$ ), которая нагревается до значительно более низких температур –  $554-577 \text{ кг/мм}^2$ . По-видимому, это повышение твердости следует прописать дисперсионному твердению матрицы за счет выделения субмикро-

скопических карбидов.

Измерение твердости карбидов показало, что в эвтектике присутствуют карбиды двух типов – имеющие твердость в пределах  $905-980 \text{ кг/мм}^2$  и в пределах  $1215-1540 \text{ кг/мм}^2$ . Согласно приведенным в начале данным, что подтверждает присутствие двух типов карбидов в эвтектике.

Структура сплава с 3,65% углерода и 22,8% хрома



а, б, в, – после изотермического отжига, г – после 120 – часовой выдержки при  $1040^\circ\text{C}$ ,  $\times 500$

Рисунок 6.

Исходная структура колосников,  $\times 500$



Рисунок 7.

Структура колосников через месяц эксплуатации,  $\times 500$

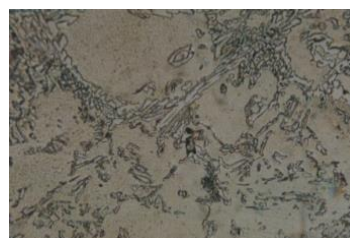


Рисунок 8.

После трех месяцев эксплуатации имеет резко отличную от исходной структуру матрицы. В головной части колосника произошел распад матрицы с выделением дисперсных карбидов и образованием

сорбитообразной структуры. Твердость матрицы резко упала составляет  $300-368 \text{ кг/мм}^2$  рис. 9. Следует учесть, что в такой структуре точно измерить твердость очень трудно.

Исходная структура колосников после 3-х месяцев эксплуатации,  $\times 500$

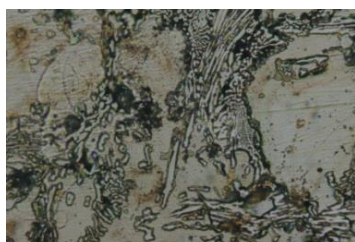


Рисунок 9.

Структура колосников после 6-ти месяцев эксплуатации,  $\times 500$

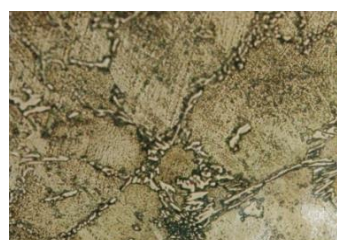


Рисунок 10.

После шести месяцев эксплуатации показал, что распад матрицы полностью завершился по всему сечению колосника, а в головной части началась коагуляция рис. 10. Твердость матрицы повысилась и составила 415-450 кг/мм<sup>2</sup>.

Твердость карбидов в колосниках трех и шести месяцев не изменилась. Кубический карбид, имеет твердость 980 кг/мм<sup>2</sup>, тригональный – от 1240 до 1600 кг/мм<sup>2</sup>. Интересно отметить, что хромистые карбиды отличаются большой стойкостью. В поперечных шлифах колосников, бывших в эксплуатации 1-9 месяцев, они обнаружались в самых поверхностных слоях, непосредственно у границ с окалинной пленкой. Исходная структура (рис. 7.) содержит незначительное количество карбидов и носит дендритный характер. Интерес представляет то, что осевые

части дендритов, согласно диаграмме содержащие меньше углерода и хрома, распались, причем частично имеет место мартенситный распад. Твердость центральных частей дендритов составляет 465-530 кг/мм<sup>2</sup>. Участки, обогащенные хромом и углеродом, распаду не подверглись. Их твердость 354-385 кг/мм<sup>2</sup>. По границам зерен сохранились карбиды. Особый интерес представляет структура колосников, обозначенным сплавом 2, так как они показали максимальную стойкость в эксплуатации. После 9 месяцев эксплуатации не имеются никаких признаков распада, что можно объяснить повышенным содержанием кремния, который резко снижает количество углерода в твердом растворе и этим повышает устойчивость феррита рис. 11. Твердость матрицы порядка 380 кг/мм<sup>2</sup>.

Исходная структура колосников после 9-ти месяцев эксплуатации, х500



Рисунок 11.

Структура колосников после 12-ти месяцев эксплуатации, х500

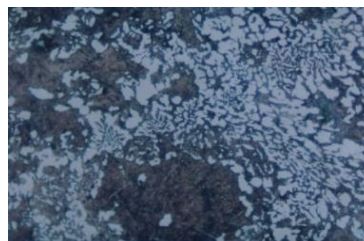


Рисунок 12.

Из исследования структуры образцов хромистых сплавов колосников видно следующее: Примерно с 0,6% углерода в сплавах с 16-25% хрома появляются первичные карбиды в структуре. Содержание углерода и хрома в матрице литых сплавов заметно выше равновесного: в процессе длительного пребывания при высоких температурах структура проходит в равновесие, избыточный хром и углерод выделяются из матрицы в виде дисперсных карбидов. Полный распад твердого раствора в структуре колосников происходит в течении 6-9 месяцев эксплуатации; в дальнейшем содержание хрома в матрице находится, в соответствии с диаграммой равновесия фаз системы железо – хром – углерод; жаростойкость металлической основы колосников после этого, вероятно, несколько снижается. В эвтектике

сплавов с 0,6-3,0% углерода и 16-25% хрома содержится два типа карбидов: кубический  $(Fe, Cr)_{23}C_6$  и тригональный  $(Fe, Cr)_7C_3$ . При содержании углерода с выше 3% кристаллизация сплавов идет с выделением в качестве первичной фазы тригонального карбида  $(Fe, Cr)_7C_3$ , то есть этот карбид уже становится преобладающим. При содержании углерода свыше 0,6% он связывает в карбидах значительное количество хрома, что равносильно снижению легированности сплава.

При содержании углерода менее 0,6% из-за отсутствия эвтектики сплава уже в литом состоянии становится крупнозернистым. Для хорошего сочетания механических свойств и жаростойкости хромистые сплавы с 25% хрома для колосников должны содержать примерно 0,8-1,3% углерода. [2]

**Вывод:** Для хорошего сочетания механических свойств и жаростойкости хромистые сплавы с 25% хрома для колосников должны содержать примерно 0,8-1,3% углерода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.П. Гуляев. Металловедение. – М.: Metallurgy, 1978. – 647с.
2. Воскобойников В.Г., Макаров Л.П. Технология и экономика переработки железных руд. – М.: Metallurgy, 1977, 256 с.

УДК.669.712

### МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА

<sup>1</sup>К.Ж. ЖУМАШЕВ, <sup>2</sup>А.М. КУТЖАНОВА

(<sup>1</sup>г. Караганда ХМИ им Ж.Абишева филиал РГП НЦ КПМС РК,

<sup>2</sup>г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

Современная технология получения алюминия включает как обязательную промежуточную стадию перед электролитическим выделением металла получение полупродукта –  $Al_2O_3$  или глинозема. Так как основным сырьем для получения глинозема служат бокситы – природные минералы, содержащие гидратированную  $Al_2O_3$  с примесью оксидов железа (до 50% и более), то при его производстве из бокситовой руды образуется большое количество отходов в виде красного шлама.

В зависимости от качественного и количественного состава бокситов выход красного шлама варьируется в пределах 1,0-2,5 т шлама на 1 т полученного глинозема. При современных масштабах развития производства алюминия образование отвалов красного шлама принимает внушительные размеры. Особенно острый характер проблема отвалных красных шламов имеет для предприятий, расположенных в зонах активного земледелия. Химический состав шламов глиноземного производства представлен в табл. 1 [1].

Таблица 1.

Химический состав красных шламов производства глинозема из бокситов

Тип шлама	Исходное сырье	Химический состав, масс. %					
		$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	$Na_2O$	Прочие
Байеровский	Боксит с кремниевым модулем 12-15	8,0-9,5	13,0-18,0	44,5-45,5	8,0-13,0	2,5-6,5	5,0-8,0
Спекательный	Боксит с кремниевым модулем менее 5	16,5-18,5	6,0-10,5	22,5-23,5	35,0-40,0	2,5-4,5	5,0-6,0

В большинстве технологических схем глиноземного производства предусмотрено извлечение  $Al_2O_3$  из сырья с помощью выщелачивания ее в щелочной или содовой среде. Это обстоятельство предопределяет общий характер получаемых отходов и проблемы, связанные с обработкой их; сгущение

и фильтрация для отделения красного шлама, который необходимо собирать в емкости, чтобы не допустить серьезного загрязнения окружающей среды.[1].

Красный шлам, из которого удалена окись алюминия, загрязнен щелочью и поэтому его удаление представляет опасность

для окружающей среды. Для хранения его отходов необходимо создание больших устойчивых водоемов. В состав красного шлама обычно входят окиси алюминия, железа, кремния, титана, кальция и натрия. Попытки утилизации красного шлама обычно оставались безуспешными.

Процесс предусматривает добавление к красному шламу известняка, гидратированной извести или других материалов, содержащих CaO, в определенных молярных соотношениях. Полученную смесь затем смешивают с восстановителем и нагревают, в результате чего смесь размягчается или плавится.

Железо от шлака можно отделять или пока смесь находится в расплавленном состоянии или после ее охлаждения. Соединений Na и Al, содержащиеся в шлаке, экстрагируют раствором карбоната натрия, содержащим каустик, или последовательно карбонатом натрия и раствором каустика. [2].

Из-за отсутствия эффективных технологий переработки основная масса красных шламов не используется и складывается в специальных шламохранилищах, которые оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду.

Неправильная утилизация и преднамеренный выброс красного шлама в реки и озёра наносит вред окружающей среде. Растворимые компоненты красного шлама дождевыми и тальными водами попадают водоемы, реки, озера, подземные воды и приводит к гибели растительности. Постоянное накопление красного шлама несет нагрузку на хранилища, которые занимают большие площади и несут угрозу на близлежащие населенные пункты, как это случилось в Венгрии. С другой стороны эти отходы содержат нужные компоненты для производства. Указанные факторы служат основанием для поиска эффективных методов их переработки.

Далее мы предлагаем некоторые способы утилизации красного шлама для анализа:

Способ переработки красного шлама глиноземного производства (Патент RU 2140998) включает его выщелачивание серной кислотой с переводом ценных компонентов в раствор, при этом выщелачивание осуществляют серной кислотой с концентра-

цией 74-100 г/л при температуре не ниже 64°C, достигается достаточно высокое одно-временное извлечение из шлама скандия и иттрия, значительно уменьшается количество железа, переводимого в обогащенный ценными компонентами раствор, что облегчает его дальнейшую переработку. Полученный после отделения раствора осадок, обогащенный железом, может быть использован в металлургической промышленности. Кроме того, в способе полностью исключают использование нетехнологичной соляной кислоты, а используют технологичную в промышленных условиях серную кислоту низкой концентрации (менее 10%). [3].

Комплексная переработка красных шламов алюминиевой промышленности (патент РФ № 2428490) включает его плавку с восстановителем и извлечение попутного металла. При этом восстановительной плавке подвергают смесь красного шлама с бокситом, молярное отношение содержания CaO к SiO<sub>2</sub> в которой не более 1,2-1,4. В полученный разгружаемый глиноземистый расплав шлака вне печи при охлаждении добавляют известняк и соду, доводят до концентрации из расчета образования в получаемом шлаке пирросиликата кальция 2CaO·SiO<sub>2</sub>, пироферрита кальция 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, титаната кальция CaO·TiO<sub>2</sub> и алюмината натрия Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обрабатывают водяным паром. Изобретение позволяет извлечь оксид натрия из красного шлама, получить передельный чугун в печи и алюмокальцевый шлак вне печи, использовать низкокачественное глиноземсодержащее сырье, увеличить производительность печи и существенно снизить энерго- и теплотраты. [3].

По способу (RU 2479648) красный шлам плавят в топливо кислородном гарнисажном плавильном агрегате, восстанавливают железо углеродистым восстановителем и раздельно выпускают полученные металл и шлак. Дополнительно нагревают и сушат шлам в сушильном устройстве до влажности 6-10% теплом отходящих из плавильного агрегата газов с температурой 1750-1850°C с добавлением к влажному шламу 3-6% от массы шлама отходов производства извести. Высушенный шлам герметичным грузочным устройством загружают из сушильного

устройства на расплавленный шлак, нагретый до 1640-1680°C, со скоростью 1,2-1,4 тонны на 1 м<sup>2</sup> зеркала расплавленного шлака в час. Восстановление железа из расплавленной шихты производят углеродсодержащими материалами, загружаемыми на шлак в количестве, обеспечивающем содержание оксидов железа в восстановленном конечном шлаке в пределах 3-5%. Раздельный слив продуктов плавки осуществляют непрерывно или периодически, поддерживая колебания уровня расплава в плавильном агрегате не более, чем на 200-300 мм путем изменения скорости слива и количества продуктов плавки. Обеспечивается создание высокопроизводительного непрерывного одностадийного процесса переработки красных шламов и упрощение процесса переработки. Однако образование вторичного отхода – шлаков и энергоемкость процесса являются основными недостатками. [3].

Основные методы переработки красного шлама относятся к пирометаллургическим методам и имеют ряд общих недостатков:

- 1) низкая производительность процесса плавки;
- 2) большие тепло- и энергозатраты его проведения;
- 3) необходимость использования теплоносителей для поддержания высокой температуры процесса;
- 4) необходимость сушки красного шлама (понижения влажности до 10%) перед загрузкой в плавильный агрегат.

Другое изобретение – Патент RU 2360981 может быть использовано при переработке отходов глиноземного производства красных шламов для извлечения хлорида железа. Способ переработки красных шламов включает обработку красных шламов хлорирующим реагентом – тетрахлоридом кремния при нагревании. Нагревание реакционной смеси осуществляют в автоклаве. [3].

По мнению авторов, способ дает следующие преимущества перед пирометаллургическими методами:

- 1) повышение селективности
- 2) повышение степени извлечения железа из красных шламов
- 3) повышение экологической безопасности и эффективности процесса.

Технический результат достигается тем,

что в предлагаемом способе переработки красных шламов, включающем обработку шламов хлорирующим агентом при нагревании, в качестве хлорирующего агента используют тетрахлорид кремния, а нагревание реакционной смеси осуществляют в автоклавном режиме.

Недостатками этого способа является его многостадийность и большое количество побочных продуктов, поскольку серная кислота взаимодействует с сопутствующими оксидами алюминия, титана, натрия и кальция. Вскрытие шлама соляной кислотой обуславливает высокий солевой фон примесных металлов, таких как алюминий, кремний, титан, по сравнению с целевым металлом – железом, что оказывает значительное влияние на селективность процесса, поскольку дальнейшее разделение хлоридов затруднительно. Это дорогостоящая и трудоемкая операция. Кроме того, использование соляной кислоты ухудшает экологию и требует кислотостойкого оборудования, что предъявляет жесткие требования к материалам конструкции аппаратов.

Итак, анализ существующих методов переработки красного шлама глиноземного производства показывает целесообразность восстановительной плавки с получением чугуна и товарного шлама. Однако их эффективность теряется при плавке бедных по железу шламов, например, таких как красный шлак АО «Алюминий Казахстана».

Гидрометаллургические методы не позволяют полностью вскрыть все компоненты шлама и посвящены в основном, на извлечение редких металлов. Таким образом, анализ выше приведенных способов переработки красного шлама, показал что проблема их утилизации до сих пор остается не достаточно решенной и требует нового комплексного подхода, совмещающего достоинства как пиротак и гидрометаллургических процессов.

В составе красного шлама АО «Алюминий Казахстана» (табл.2) содержится до 40% CaO и около 20% железа, откуда следует вывод о целесообразности селективного извлечения железа в раствор или, наоборот кальций, оставляя железо в кеке для получения железного концентрата. В этом плане представляет интерес методы возможного вскрытия спеканием хлоридом или сульфатом аммония.



Состав красного шлама АО «Алюминий Казахстана»

Наименование параметра	ПАЗ, Казахстан, Байер- спекание, последовательный вариант		
	красный шлам ветви Байера	Шлам 4-го промывателя	Отвальный шлам (по отчету)
Исходное сырье, %	Боксит	Спек	Боксит
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,35	18,45	
SiO <sub>2</sub>	11,1	14,1	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,9	18,2	
M <sub>SiO2</sub>	3,82	1,31	
Отвальный шлам, %			
SiO <sub>2</sub>	17,3	18,8	20,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,94	24,2	26,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,51	10,4	4,18
CaO	1,77	34,5	39,61
H <sub>2</sub> O	9,37	5,19	2,94
Na <sub>2</sub> O	13,95	3,05	1,44
TiO <sub>2</sub>	3,29	2,74	3,0 <sub>3</sub>
SO <sub>3</sub>	1,32	0,67	0,74
прочие	2,55	0,45	0,5
Товарное извлечение Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из сырья в раствор, %	61,05	57,61	84,61
Потери Na <sub>2</sub> O в шламе на 1 кг бокситового SiO <sub>2</sub> , кг	0,81	0,16	0,07

Кроме этого следует сказать, что основные усилия исследователей ныне должны быть сосредоточены на разработке такого способа подготовки и переработки красных шламов, который дал бы возможность не сооружать новые шламонакопители.

При этом пуск нового шламонакопителя в эксплуатацию не должен быть основанием для прекращения работ по использованию красных шламов данного завода в качестве сырья для получения товарной продукции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы развития безотходных производств / Б.Н. Ласкорин, Б.В. Громов, А.П. Цыганков, В.Н. Сенин. – М.: Стройиздат, 2000. – 566с.
2. Красные шламы - свойства, складирование, применение / Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. - М.: Metallurgy, 1991. - 144 с.
3. <http://www.findpatent.ru>

УДК 662.749:669.168

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «САРЫАДЫР» ПРИ НАГРЕВАНИИ

<sup>1</sup>Е.Н. МАХАМБЕТОВ, <sup>2</sup>С.О. БАЙСАНОВ, <sup>2</sup>А.С. БАЙСАНОВ, <sup>3</sup>Н.И. ОСПАНОВ  
(<sup>1</sup>г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Караганда, <sup>2</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, <sup>3</sup>Карагандинский государственный технический университет)

При электроплавке шихтовые материалы (высокозольный уголь) подвергаются воздействию высоких температур, сопровождающиеся рядом физико-химических превращений, существенно изменяющих их первоначальные свойства. В частности, под влиянием высокой температуры происходит изменение их структуры и характера пористого строения, сопровождающееся разложением органических соединений и удалением летучих веществ.

Поскольку указанные процессы совмещены по времени с взаимодействием углерода с окислами неуглеродной части шихты, и в большой мере взаимосвязаны, общая картина физико-химических превращений

очень сложна и вследствие этого недостаточно изучена.

Одним из методов исследования процессов, последовательно протекающих при повышении температуры, получивших широкое распространение, является метод термического анализа [1-3].

С целью анализа динамики выделения летучих веществ при нагревании углей в результате процесса термического разложения, был выполнен дифференциально-термический анализ. Для исследования был взят образец угля Сарыадырского месторождения навеской 710 мг, дериватограмма которого представлена на рисунке 1. Химический анализ исследуемого материала (таблица 1).

Таблица 1.

Химический состав исследуемого материала

Материал	Состав, %								
	A	V	W	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Сарыадыр	66,3	14	1,5	60-64	33-35	0,6-0,9	0,9-1,4	0,1-0,2	0,04

Термические методы анализа служат для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под давлением тепла в химических соединениях или в многокомпонентных системах между отдельными соединениями. Термические процессы (химическая реакция, изменение состояния или превращения фазы) сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания. Превращение влечет за собой поглощение (эндотермическое превращение) или выделение тепла (экзотермическое превращение). Такие тепловые эффекты могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Превращения

во многих случаях связаны с изменением веса, который может быть с большой точностью определен при помощи термогравиметрического метода [4].

Дифференциально-термический анализ проводили в окислительной атмосфере воздуха на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей (в ХМИ им. Ж. Абишева), который позволяет фиксировать изменение массы (TG) и скорость изменения массы (DTG) образца, а также разность температур (DTA) между исследуемым и инертным образцами при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. Чувствительность DTA дериватографа составляла 1/10.

Одним из важных факторов при подборе качественного углеродистого восстановителя является его структура, изучаемая на основе анализа физико-химических процессов при его термической обработке.

С целью анализа динамики выделения летучих веществ при нагревании углей в ре-

зультате процесса термического разложения, был выполнен дифференциально-термический анализ на дериватографе Q-1500D до температуры 1200 °С. Для исследования был взят образец угля Сарыадырского месторождения навеской 710 мг, дериватограмма которого представлена на рисунке 1.

Дериватограмма Сарыадырского угля

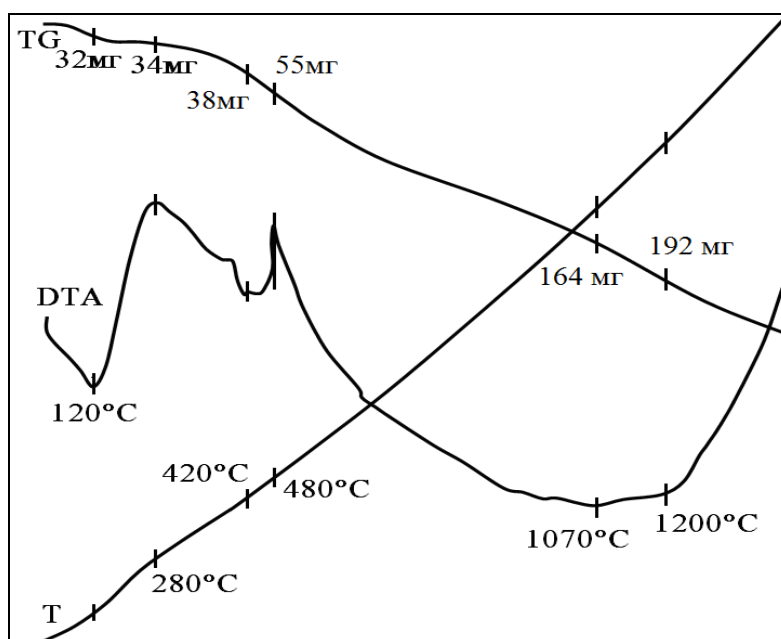


Рисунок 1.

Начальная температура нагрева 25 °С. На дифференциально-термической кривой (ДТА) сарыадырского угля видны четыре ярко выраженных термических эффекта.

Первый резкий эндотермический эффект с максимумом при 120 °С указывает на потерю гигроскопической влаги, который обычно называют пиком сушки. Имеется прямая зависимость между глубиной этого пика и содержанием влаги в угле. Структура при этом остается неизменной, а масса навески уменьшается на 4,5%. После окончания выделения влаги из угля начиная примерно с температуры 280 °С согласно данным [5], начинается второй эндотермический эффект сопровождающийся термической деструкцией органической массы угля, в результате которой образуются как жидкие, так и газообразные продукты. Несколько позже, при 300-320 °С начинается выделения летучих веществ. Эндотермический эффект заканчи-

вается пиком при 400-420 °С, который является следствием начала экзотермического эффекта. А. Бойер и П. Пайен считают, что результатом экзотермического эффекта является увеличение теплопроводности угля при переходе его в пластическое состояние. Резкий скачок при температуре 480 °С свидетельствует об увеличении теплопроводности угля.

С повышением температуры выделение летучих веществ увеличивается с последующим уменьшением. Дифференциальная кривая потери массы угля (TG) наглядно показывает динамику выделения летучих веществ.

Начиная с температуры 480 °С начинается третий эндотермический эффект до температуры 1070 °С. Этот эффект можно объяснить вторичным газовыделением, которое начинается после затвердевания пластической массы угля. При температурах от

800°C до 1000°C происходит завершение перестройки угольного вещества в сторону упорядочения структуры, а также наблюдается потеря массы навески до 23%.

На термограмме экзотермическим эффектом при температуре 1070-1200°C отмечается образование муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Далее при температуре 1500°C экзотермический эффект будет отвечать началу образования карбида кремния. Навеска пробы составляла 710 мг. Общая потеря массы навески составляет 230 мг (32,39%).

С целью визуального наблюдения за процессом термообработки и сопоставления результатов термогравиметрического анализа с практическими данными нами были проведены лабораторные исследования по термообработке сарыадырского угля при различных температурах. Эксперименты проводили в печи Таммана в интервале температур от 25 до 1500°C.

Выделение газа можно наблюдать с мо-

мента появления белого дыма при температуре 300-400°C. Выделение бурого дыма при 550-600°C указывает на деструкцию нагреваемого сырья и разложение смолистых веществ, а при температуре 850-900°C его выделение прекращается.

Исходя из выше проведенных исследований угля месторождения «Сарыадыр» можно сделать вывод, что основной процесс термического разложения угля происходит в интервале температур 300-500°C, следовательно, летучие составляющие выделяются в верхних горизонтах ферросплавных печей и создают совместно с отходящими газами восстановительную атмосферу. Восстановители поступают в реакционную зону рабочего пространства печи более «раскрытыми», обладающими повышенной реакционной способностью, что положительно отражается на технологическом процессе выплавки различных ферросплавов, в частности кремний содержащих.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: ИЛ, 1961. – С. 294.
2. Шестак Я. Теория термического анализа //Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ.– М.: Мир, 1987. – 456 с.
3. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. - Издательство Казанского университета, 1976. - 223 с.
4. Кузнецов А., Ким В., Кузнецов П. Исследование кинетики горения мелких фракций топлива //Промышленность Казахстана.– 2001, №12.- С. 85-86.
5. Глушенко И.М. Термический анализ твердых топлив. – М.: Metallurgy, 1968. – 192с.