

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ KCl И NaCl НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА СТАЛИ ПРИ АЛЮМОТЕРМИЧНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА

Сапченко И.Г.^{1,2}, Комаров О.Н.¹, Жилин С.Г.¹, Потянихин Д.А.², Предеин В.В.¹, Пономарева А.Е.²

¹ФГБУН Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Комсомольск-на-Амуре, Россия (681005, Комсомольск-на-Амуре, ул. Металлургов, д. 1), e-mail: mail@imim.ru

²ФГБОУ ВПО «Амурский гуманитарно-педагогический государственный университет», Комсомольск-на-Амуре, Россия (681000, Комсомольск-на-Амуре, ул. Кирова, д. 17, корп. 2), e-mail: potyanikhin@mail.ru

Изучается влияние деактиваторов на процесс получения и свойства стали при алюмотермитном восстановлении железа из отходов машиностроительных и металлургических предприятий. Продуктами утилизации являются окалина, стружка черных и цветных металлов. В качестве деактиваторов, понижающих температуру плавления, выбраны хлориды натрия и калия. Проведен расчет температур экзотермической реакции в зависимости от количественного содержания деактиваторов в термитной шихте. Экспериментально определены зависимости массового выхода восстановленного металла и времени горения термитной смеси от массового содержания в ней деактиваторов. Найдены массовые концентрации для каждого из деактиваторов, обеспечивающие максимальный выход металла. Проведен анализ макроструктуры образцов, полученных с присутствием в составе термитной шихты хлорида калия и хлорида натрия. Обнаружено, что количество газовых включений в структуре металла понизилось вследствие снижения интенсивности экзотермического процесса.

Ключевые слова: сталь, окалина, экзотермическая реакция, деактиваторы, структура металла, расплав металла, интенсивность реакции, температура

INVESTIGATIONS OF KCl AND NaCl IMPACT ON PRODUCTION PROCESS AND STEEL PROPERTIES IN ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF IRON

Sapchenko I.G.^{1,2}, Komarov O.N.¹, Zhilin S.G.¹, Potyanikhin D.A.², Predein V.V.¹, Ponomareva A.E.²

¹Institute of Machinery and Metallurgy of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Komsomolsk-na-Amure, Russia (681005, Komsomolsk-na-Amure, street Metallurgov, 1), e-mail: mail@imim.ru

²Amur State University of Humanities and Pedagogy, Komsomolsk-na-Amure, Russia (681000, Komsomolsk-na-Amure, street Kirova, 17/2), e-mail: potyanikhin@mail.ru

In this paper we study the impact of deactivators on the process of steel production and steel properties in aluminothermic reduction of iron from waste products of metal-working and metallurgical industries. Recovery products contain dross, chips of ferrous and non-ferrous metals. Sodium and potassium chlorides served as deactivators, which reduce melting temperature. It was carried out the calculations for estimations of exothermic reaction temperature in relation to content of deactivators in thermite charge. It were experimentally determined the relationship between steel output and mass concentration of deactivators, as well as the relationship between combustion time and mass concentration of deactivators. Mass concentration of each deactivator, which provide maximal steel output, were found. The analysis of macroscopic structure of samples produced with presence of sodium and potassium chlorides in thermite charge is performed. It has been found experimentally that the amount of gas inclusion in metal structure is reduced in consequence of decreasing of exothermic process intensity.

Keywords: steel, dross, exothermic reaction, deactivator, metal structure, metal melt, reaction intensity, temperature

В производстве металлопродукции технологически и экономически обоснованным является ее получение переплавом лома цветных и черных металлов. Перспективными являются технологии, направленные на сокращение доли металла, получаемого традиционным переплавом лома, в общем объеме литого металлоизделия. Экономический эффект достигается использованием в объеме отливки металла, восстановленного

экзотермическим переплавом из таких отходов машиностроительных производств (ОМП), как: окалина, стружка черных и цветных металлов [2, 8, 4].

Технологический процесс получения стали из ОМП осуществляется в несколько этапов:

- огнеупорная форма заполняется смесью ОМП – термитной смесью (ТС);
- ТС воспламеняют, и в форме проходит экзотермическая окислительно-восстановительная реакция с образованием расплава металла и шлака;
- жидкий металл заполняет литейную форму, а шлак всплывает к ее верхней части [5, 6, 7, 3].

Экспериментально установлено, что:

- полнота восстановления химических элементов при прохождении экзотермической реакции зависит от ее температуры;
- на интенсивность экзотермической реакции оказывает влияние соотношение компонентов в ТС;
- алюмотермитный переплав ТС сопровождается кратковременным выбросом газовой фазы, разбрызгиванием шлака и расплава металла.

Кроме того, при повышении температуры проходящей реакции масса выхода восстановленного металла снижается вследствие угара его основных компонентов и негативно сказывается на структуре металлоизделия появлением газовой пористости и рыхлот.

Снижение температуры химической реакции и интенсивности алюмотермитного переплава возможно применением компонентов ТС, содержащих натрий (Na) и калий (K), позволяющих получить качественный металл при пониженных температурах и способных влиять на жидкоподвижность образующегося при окислительно-восстановительном процессе шлака.

Известно [1], в металлургической практике компоненты, содержащие Na и K, широко используются для снижения содержания серы и фосфора в расплаве стали, которые впоследствии переходят в шлак, повышая его технологические свойства, снижая температуру плавления. На основании вышеуказанного в качестве деактиваторов термохимического процесса окислительно-восстановительной реакции алюмотермитного переплава ОМП использовались доступные хлориды калия и натрия.

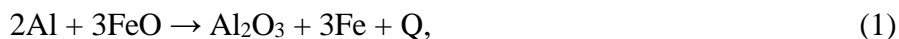
Таким образом, целью исследования является изучение влияния KCl и NaCl на процесс получения и свойства стали при алюмотермитном восстановлении железа из ОМП.

Задачами исследований ставились:

- определение влияния деактиваторов на интенсивность окислительно-восстановительного процесса и массовый выход металла;
- изучение влияния деактиваторов на свойства получаемых сплавов.

Теоретический расчет температуры реакции

Для описания окислительно-восстановительного процесса ОМП используется реакция

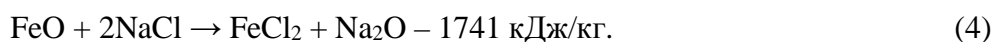
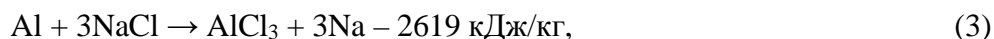


где Q – тепловой эффект реакции, равный 3265 кДж/кг. В качестве восстановителя применяли алюминий. Согласно (1), восстановление железа из окислов происходит при содержании в исходной шихте 25% восстановителя и 75% окалины. При использовании восстановителя в количестве 25–50 % часть его избыточного содержания, по сравнению с (1), окисляется кислородом воздуха и переходит в шлак, а оставшаяся – в металл:

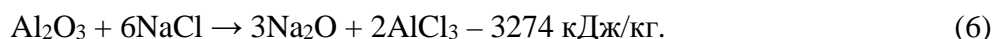
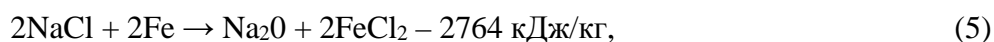


При этом наблюдается повышенное (до 25% в сравнении с (1)) образование шлака и повышенное (до 7%) содержание остаточного Al в металле.

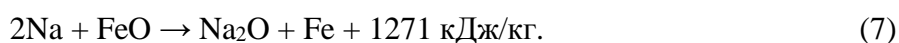
Вводимый в ТС деактиватор, например NaCl, при определенных условиях может взаимодействовать с двумя основными компонентами Al и FeO по следующим реакциям:



Согласно (3) и (4) представленные реакции эндотермические, проходят с поглощением тепла. Поэтому в нормальных условиях протекание реакций Al – NaCl и FeO – NaCl возможно при затратах тепла по реакции (1). Компонент NaCl при определенных условиях может взаимодействовать с продуктами реакции (1) Fe + Al₂O₃ по формулам:



Из (5) и (6) видно, что протекание реакций в нормальных условиях идет с поглощением тепла, которое может быть заимствовано из реакции Al – FeO. Однако существование устойчивых соединений при высоких температурах и количестве выделившегося тепла на основе компонентов NaCl представляется затруднительным, следовательно, реакция разложения NaCl наиболее вероятна. При этом наблюдается выход Cl₂ в виде газа и появление Na, который, в свою очередь, взаимодействует с компонентами ТС по реакции



Однако количество получаемого Na мало по сравнению с основным восстановителем Al, поэтому нет необходимости учитывать в тепловом балансе теплотворные способности данных компонентов.

Таким образом, формула теплового баланса реакции с учетом внесения в термитную смесь NaCl, согласно [2, 8] может быть представлена в следующем виде:

$$Q_{реакц} = Q_{терм} - Q_{разл NaCl}, \quad (8)$$

где $Q_{реакц}$ – теплотворная способность ТС с введенным в нее регулятором, кДж/кг; $Q_{терм}$ – теплотворная способность ТС, состоящей из Al и FeO, кДж/кг; $Q_{разл NaCl}$ – теплота разложения NaCl на его составляющие Na и Cl, кДж/кг. Теоретическую теплотворную способность рассчитаем по следующей формуле:

$$Q_{терм} = Q_{теор} \cdot m_{терм} - (L_{Al_2O_3} \cdot m_{Al_2O_3} + L_{Fe} \cdot m_{Fe}) - (Cp_{Al_2O_3} \cdot m_{Al_2O_3} + Cp_{Fe} \cdot m_{Fe}) \cdot T_{терм}, \quad (9)$$

где $Q_{теор}$ – теоретическая теплотворная способность ТС, кДж/кг; $m_{терм}$ – масса ТС, кг; $L_{Al_2O_3}$ – теплота плавления Al_2O_3 , кДж/кг; $m_{Al_2O_3}$ – масса образующегося в результате термитной реакции Al_2O_3 , кг; L_{Fe} – теплота плавления Fe, кДж/кг; m_{Fe} – масса образующегося термитного железа, кг; $Cp_{Al_2O_3}$ – теплоемкость Al_2O_3 , кДж·К/кг; Cp_{Fe} – теплоемкость Fe, кДж·К/кг; $T_{терм}$ – температура ТС, °С.

Теплота разложения NaCl на составляющие определяется из соотношения

$$Q_{разл NaCl} = -Q_{разл} \cdot m_{NaCl} - (L_{Na} \cdot m_{Na} + L_{Cl} \cdot m_{Cl}) - (Cp_{Na} \cdot m_{Na} + Cp_{Cl} \cdot m_{Cl}) \cdot T_{реакц}, \quad (10)$$

где $Q_{разл}$ – теоретическая теплопоглощающая способность NaCl при его разложении, кДж/кг; m_{NaCl} – масса вступающего в термитную реакцию NaCl, кг; L_{Na} – теплота плавления Na, кДж/кг; L_{Cl} – теплота плавления Cl, кДж/кг; m_{Cl} – масса вступающего в термитную реакцию Cl, кг; Cp_{Na} – теплоемкость Na, кДж·К/кг; Cp_{Cl} – теплоемкость Cl, кДж·К/кг; $T_{реакц}$ – температура реакции, °С.

Аналогичное справедливо при использовании в составе ТС деактиватора KCl. Отличием является его более высокая химическая активность, выраженная более высоким тепловым эффектом при взаимодействии с FeO, чем у NaCl.

По представленной методике произведен расчет температур экзотермической реакции в зависимости от количественного содержания различных деактиваторов в ТС. Результаты расчетов сведены в графические зависимости, которые представлены на рис. 1. Критерием оценки эффективности взаимодействия хлоридов являлась температура разложения окалина Fe_3O_4 или FeO- Fe_2O_3 , являющейся продуктом окисления Fe на воздухе, которая составляет 1539 °С.

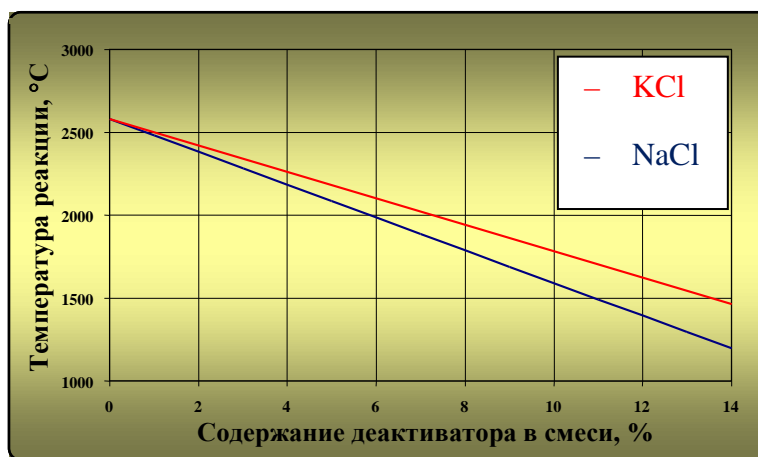


Рис.1. Зависимость температуры реакции от содержания деактиваторов в термитной смеси

Экспериментально определено, что содержание NaCl в ТС более 10 % по массе приводит к замедлению или полной остановке термохимического процесса восстановления Fe, значительному ухудшению свойств получаемого металла и представляется нецелесообразным.

Для KCl зависимости температуры реакции от количества содержания деактиватора в ТС также носят линейный характер и отличаются углом наклона. Предельно допустимое значение KCl в составе ТС ограничено 14%.

Экспериментальные исследования реакции

Целесообразность практического использования рассматриваемых деактиваторов также определялась зависимостями массового выхода восстановленного металла и временем горения ТС (интенсивностью реакции) от содержания в ней компонентов NaCl и KCl по массе. Экспериментальная зависимость массового выхода металла от содержания деактиваторов в шихте по массе представлена на рис. 2, а зависимость времени горения ТС – на рис. 3.

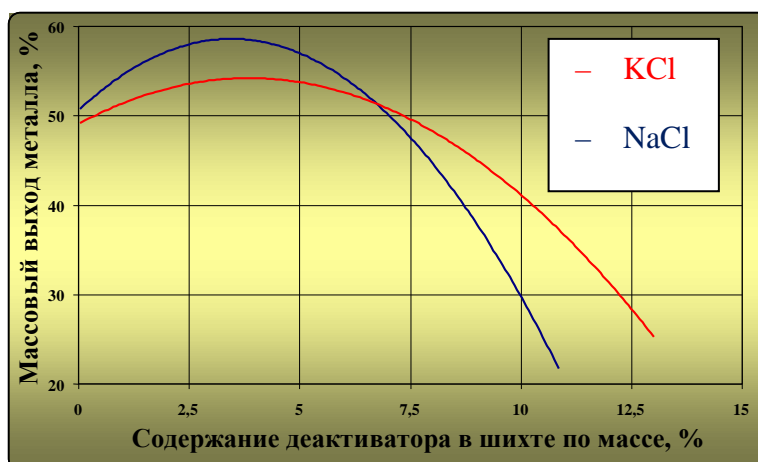


Рис. 2. Зависимость массового выхода металла от содержания деактиваторов в термитной смеси

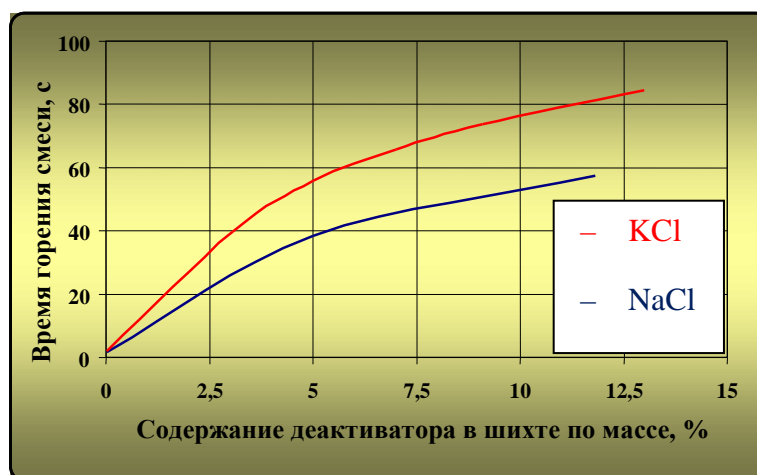


Рис. 3. Зависимость времени горения термитной смеси от содержания в ней деактиваторов

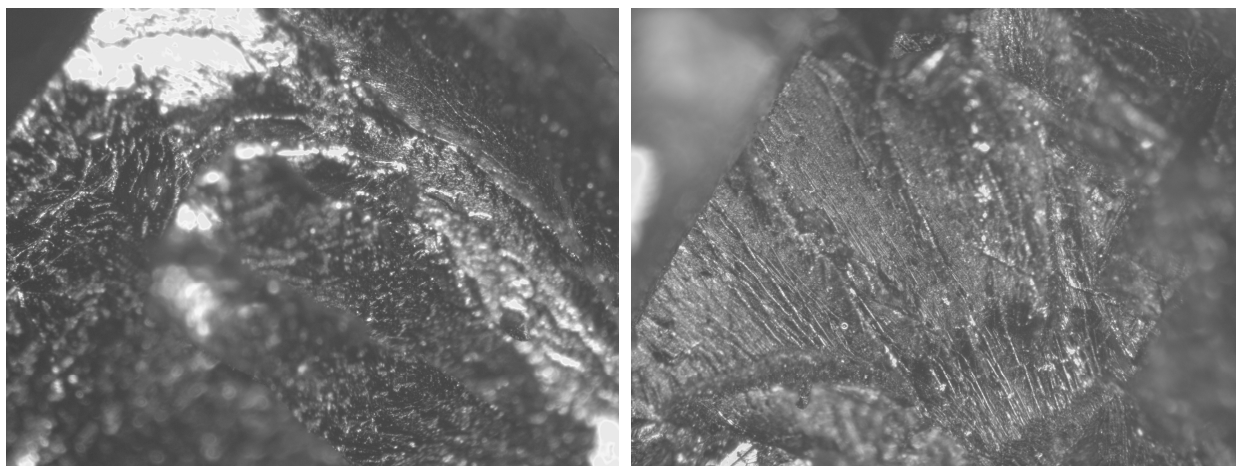
Анализ зависимостей массового выхода восстановленного металла от содержания деактиваторов в ТС при прохождении алюмотермитного процесса показал, что наибольшая его эффективность достигается при 3,5% для NaCl и 4% для KCl. В рассматриваемом случае массовый выход металла, по отношению к массе ТС, составил 57–58% для NaCl и 55% для KCl. В данном случае соотношения компонентов ТС и деактиваторов формируют одинаковую температуру экзотермической реакции (рис. 1) – 2250 °С. Однако К, как более активный элемент, организует более сложную схему термохимического процесса и может принимать менее активное участие в восстановлении Fe, восстанавливая при своем окислении другие элементы ТС и переходя в шлак.

Разветвленная схема взаимодействия KCl с химическими элементами ТС также более чем в 1,5 раза увеличивает время горения последней (рис. 3) по сравнению с NaCl при прочих равных условиях.

Из анализа кривых, представленных на рис. 2 и рис.3 следует, что:

- при использовании NaCl и KCl массовый выход металла при горении ТС выше расчетных 50 % и экспериментальных 47 %. При превышении их содержания более 7 % и 7,25 % соответственно, массовый выход металла сокращается ниже теоретических значений;
- применение в составе ТС NaCl и KCl являются эффективными для увеличения времени горения, что при необходимости обеспечивает более полное взаимодействие компонентов последней и разделение продуктов реакции, т.е. всплытие шлака.

При использовании указанных деактиваторов получена сталь по химическому составу соответствующая Ст3. Для изучения влияния NaCl и KCl на свойства получаемой алюмотермитным переплавом стали проведен анализ структур образцов. На рис. 4 представлены макроструктуры в местах изломов образцов, полученных с присутствием в составе ТС NaCl – 3,5 % и KCl – 4%.



а)

б)

Рис. 4. Макроструктуры изломов образцов, полученных с применением деактиваторов:
а – NaCl; б – KCl

При визуальном анализе образцов, представленных на рис. 4, пористости и рыхлот на поверхности изломов не обнаружено.

Заключение

Экспериментальные исследования показали, что эффективное воздействие на прохождение экзотермической реакции возможно при условии применения в составе ТС в качестве деактиваторов хлорсодержащих компонентов, таких как NaCl и KCl. Их содержания в ТС $< 7\%$ и $< 7,25\%$ соответственно позволяет повысить эффективность алюмотермитного процесса увеличением объемов получаемого расплава металла, сократить количество газовых включений в структуре металла вследствие снижения интенсивности экзотермического процесса, стабилизировать физико-механические свойства стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (проект №2559).

Список литературы

1. Марочник сталей и сплавов / В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Вяткин и др.; Под общ. ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
2. Новохацкий В.А., Жуков А.А., Макарычев Ю.П. Малоотходная технология производства стальных отливок с экзотермическими прибылями. – М.: Машиностроение, 1986. 64 с.
3. Патент РФ на изобретение № 2372164. Литейная форма с термитной прибылью. Сапченко И.Г., Жилин С.Г., Комаров О.Н., Предеин В.В. 10.11.2009.
4. Рабинович В.А. Краткий химический справочник: справочное издание / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин; под общ. ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия. Ленинградское отд-ие, 1991. – 432 с.

5. Сапченко И.Г., Жилин С.Г., Комаров О.Н. Об эффективности прибылей с высоким температурным градиентом для стальных отливок // Литейное производство. – 2009. № 7. – С. 9–12.
6. Сапченко И.Г., Жилин С.Г., Комаров О.Н., Предеин В.В. Особенности получения литья из термитных сталей // Заготовительные производства в машиностроении. – 2008. – № 8. – С. 3–6.
7. Сапченко И.Г., Жилин С.Г., Комаров О.Н., Предеин В.В. Применение термитных прибылей при получении стальных отливок // Литейное производство. – 2009. – № 6. – С. 33–36.
8. Фролов В.В. Химия: Учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 543 с., ил.

Рецензенты:

Буренин А.А., д.ф.-м.н., профессор, директор ФГБУН Института машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Комсомольск-на-Амуре.

Козин В.М., д.т.н., профессор, зав. лабораторией механики деформирования, ФГБУН Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Комсомольск-на-Амуре.