

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ НАУГЛЕРОЖИВАТЕЛЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЧУГУНОВ

Панов А.Г. (к.т.н.), Рогожина Т.В. / ООО «ИЦМ АЛ»

В производстве синтетических чугунов науглероживание расплавленного металла является одним из основных процессов их выплавки.

Вопросу науглероживания сплавов железа посвящено большое количество работ и статей различных авторов, но, тем не менее, точку в этом вопросе ставить рано.

В отечественной практике литейного производства в качестве носителя углерода используются углеродистые или углеродсодержащие материалы, как искусственного происхождения – это каменноугольные коксы, древесный уголь, графиты различных марок, так и природные – это естественный или чешуйчатый графит, различные угли, в.т. числе антрацит и термообработанный антрацит или термоантрацит. При этом НДС с требованиями, которым должен отвечать науглероживатель по своим свойствам, отсутствует. Чаще всего при выборе науглероживателя о качестве материала судят по регламентированному содержанию в нём углерода, а в технологическом процессе – по усвоению из него углерода расплавом. Сравнительный анализ эффективности взаимодействия расплава с углеродистыми материалами проводят, не принимая во внимание особенностей их микросостава и микростроения.

Рассмотрим, что может влиять на усваиваемость углерода при использовании различных углеродистых материалов. В таблице представлены свойства некоторых материалов-науглероживателей и их усваиваемость расплавом при определенных температурных условиях [1].

Таблица

Особенности науглероживания при получении синтетического чугуна

Науглероживатель	Содержание, %			Параметры усвоения «С»			
	С	V	Зола	T _{расплава} , °С	$\tau_{\text{наугл.}}$, мин	Усвоение углерода, %	Скорость усвоения С, % С/мин
Уголь донецкий	67,8	30,6	18,6	1510	24	60	0,063
Древесный уголь	91,8	7,0	1,2	1500	27	60	0,080
Кокс каменноугольный	86,5	1,8	11,7	1530	23	75	0,080
Кокс сланцевый	90,8	6,2	3,0	1510	22	80	0,086
Термоантрацит							
Кусковой	89,6	1,6	8,8	1540	30	78	0,067
Отсев	87,9	2,5	9,6	1520	26	76	0,073
Графит							
Естественный	89,7	1,8	8,5	1530	23	77	0,083
Электродный бой 1	94,0	3,2	2,8	1520	19	90	0,100
Электродный бой 2	98,8	—	1,2	1530	22	95,1	0,132

Отечественными учеными в области литейного производства по практическим плавкам сделан вывод, что степень насыщения жидкого металла углеродом тем выше, чем более чистый по химическому составу реагент используется.

Необходимо отметить, что зольность влияет не только на содержание углерода в науглероживателе, зола еще является и поставщиком в расплав различных химических элементов.

Все составляющие золы делятся на макро- и микрокомпоненты. К макрокомпонентам относятся S, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti. Микрокомпонентами могут быть As, Hg, V, Pb, Zn, Se, Mo, Ni, Sb, P, Co, Cr, Tl, Li, Mn, Ge, Ga, Re, Ag, Au и др.

Воздействие такой смеси разнообразных элементов как в отношении усваиваемости углерода, так и по влиянию на структуру и конечные свойства чугуна весьма противоречиво.

Зольность науглероживателя может влиять на усвояемость углерода расплавом в результате замедления молекулярной диффузии. Зольные примеси, например, в антраците в основном находятся в виде прослоек в межкристаллитном пространстве. Раздвигая плоскости кристаллитов и одновременно сшивая их, они, тем не менее, уменьшают прочность связи кристаллитов между собой. Именно минеральные примеси вступают в первую очередь в реакцию с расплавом, отодвигая во времени собственно процесс науглероживания. Примеси в углеродистом материале могут также входить и в химическую структуру кристаллитов. Такими гетероатомами чаще всего служат сера, азот, водород, кислород.

Массовая доля золы в углеродистом материале зависит от количества зольных примесей исходного углеродсодержащего сырья, от температуры производства или подготовки (термообработки) этого материала, крупности используемой фракции. Для твердых углеродистых материалов природного происхождения (уголь, естественный графит: литейный, тигельный) или продуктов полученных на их основе, например, каменноугольные коксы — доменный или литейный, характерна более высокая зольность. Состав зольных примесей также может быть различен в зависимости от базового месторождения и температур термообработки, так как он, также как и структура углеродистого материала претерпевают значительные изменения под воздействием высоких температур.

Анализируя вышесказанное, становится понятно, что без специальной подготовки науглероживателя, в частности по содержанию и составу зольных примесей, невозможно добиться постоянства его качества, а соответственно и стабильных предсказуемых результатов при его использовании.

Наиболее чистыми от примесей являются углеродистые материалы, подвергнутые процессу графитации или глубокой термообработке. Процесс графитации при получении графитовой продукции разных марок осуществляют в промышленных условиях при температурах 2400-2600°C без доступа воздуха. Графитация материала с исходной зольностью 5-8% позволяет снизить ее до 1,0-1,5%. Кроме того, при графитации происходит перестройка структуры углеродистого материала в совершенную графитовую решетку или близкую к ней.

Как видно из таблицы, скорость науглероживания в наибольшей степени зависит от совершенства структуры используемого углеродистого материала и размера кристаллитов.

Рассмотрим структуру ряда углеродистых материалов искусственного происхождения, используемых в качестве науглероживателей: графит, термоантрацит, каменноугольный кокс, древесный уголь и сажа.

По сути, все рассматриваемые углеродистые материалы характеризуются кристаллическим строением по типу графита, но с разной степенью совершенства и упорядоченности плоскостной структуры и разной степенью дисперсности кристаллитов.

Графит – гексагональная полиморфная модификация углерода. Он характеризуется идеальной кристаллографической решеткой с расстоянием между слоями 0,3354 нм, представленной на рисунке. Основным элементом конструкции кристалла графита является плоский атомный слой (атомная сетка). Атомные слои уложены в определенном порядке: один слой, непосредственно расположенный над соседним слоем сдвигается в горизонтальном направлении на величину равную связи C–C (1,42 нм), т.е. атомы углерода в

каждом слое располагаются точно под центром правильных шестиугольников в соседнем верхнем слое, причем порядок упаковки выражается чередованием слоев.

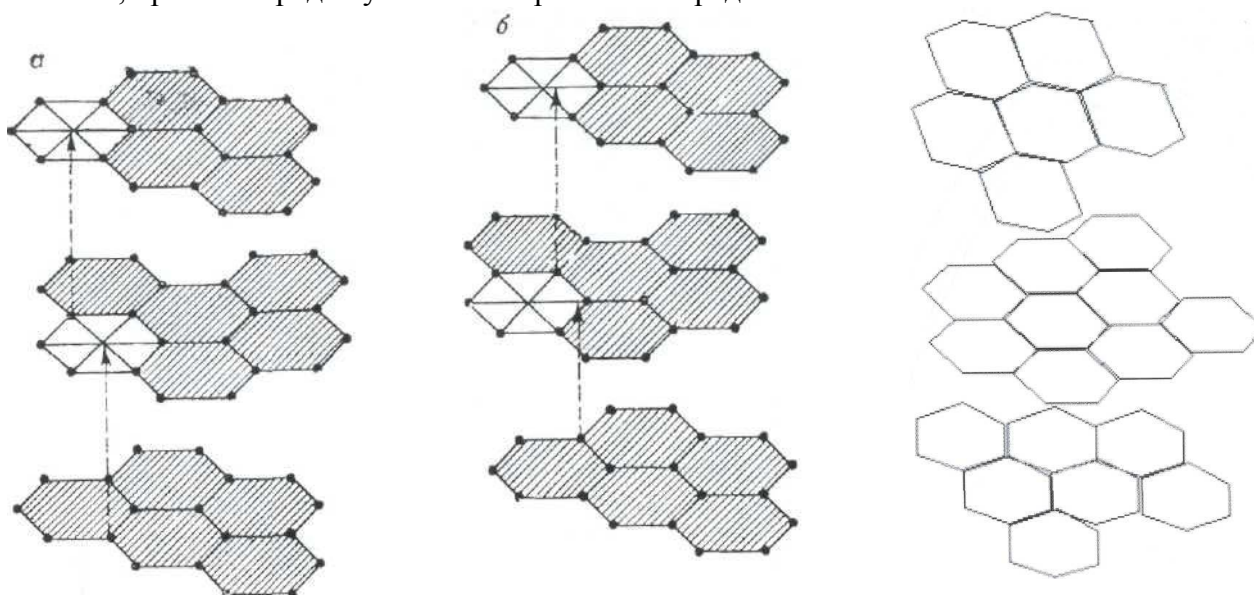


Рис. 1. Структура графитовых слоев:

- а) — упорядоченная структура в графите; б) — неупорядоченная структура в микрокристаллическом углероде (активном угле); в) то же — в саже

Графит с легкостью образует соединения внедрения с элементами металлов, например, с железом.

Термоантрацит – прокаленный или кальцинированный при температурах $1300 \pm 50^\circ\text{C}$ природный антрацит. Он характеризуется слоистой неупорядоченной молекулярной структурой, состоящей из кристаллитов с расстоянием между слоями 3,44-3,46 нм. Как упоминалось выше, в самих кристаллитах содержится значительное количество гетероатомов, а между их слоями внедрены зольные примеси, которые раздвигают эти слои и затрудняют перестройку кристаллитов антрацита в кристалл графита.

Каменноугольные коксы производят спеканием при температура 870-970°C измельченной до крупности не более 3 мм шихты, состоящей из углей низкой степени метаморфизма разных марок (от газовых до тощих) по специальной технологии в коксовых печах.

Каменноугольные коксы (литейные, доменные) характеризуются смешанной, кристаллитно-аморфной структурой с различным соотношением составляющих в коксах различных производителей. Кристаллиты в каменноугольном коксе имеют искусственно созданную разнонаправленность плоских (как в антраците) решеток углерода. Зольные примеси в структуре кокса также не имеют упорядоченного распределения, они находятся во всем объеме. Эти особенности обуславливают факт, что прокалка при высоких температурах избавляет каменноугольный кокс от аморфной составляющей, но не позволяет получить совершенной графитовой структуры.

Если вернуться к таблице, то можно отметить, что разупорядоченность распределения зольных примесей в коксе приводит к увеличению скорости усвоения углерода против того, что мы видим по отношению к термоантрациту, хотя их содержание в коксе в 1,33 раза выше, чем их содержание в термоантраците. Кстати, при измельчении отсеков, полученных при измельчении термоантрацита, в которых за счёт разрушения, измельчения и

перемешивания кристаллитов зольные примеси распределены более равномерно, скорость усвоения углерода также увеличивается.

Древесный или активный уголь характеризуется рыхлой структурой, состоящей из кристаллитов размерами 1-3 нм, т.е. настолько мелких, что даже прежде его структуру считали аморфной. Активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода. Хотя графитовые кристаллиты состоят из плоскостей протяженностью 2-3 нм, образованных шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга нарушена. Это означает, что в активных углях слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении перпендикулярном плоскости слоев (см. Рис, в)). Расстояние между слоями больше, чем у графита и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Диаметр заключенного в одной плоскости строительного элемента составляет 2,0-2,5 нм, а иногда и больше. Высота пачки слоев равна 1,0-1,3 нм. Таким образом, графитовые кристаллиты в активном угле содержат всего 3-4 параллельных углеродных слоя.

Химическим подтверждением графитной структуры активных углей является возможность образования соединений внедрения. Судя по скорости усвоения углерода древесного угля, размеры кристаллитов в структуре науглероживателя также играют роль.

Сажа (технический углерод) – дисперсный продукт, образующийся в результате неполного сгорания или термического разложения углеводородов. Он состоит из сферических частиц размером от 100 до 3500 нм. Эти частицы образованы слоями углеродных атомов, подобным слоям в графите, но не плоскими, а изогнутыми, т.е. как бы закрытыми. К сожалению, данных о скорости усвоения углерода при использовании сажи мы не имеем, но можно предположить, что она будет значительно ниже, чем у графита.

Из проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. При выборе карбюризатора (науглероживателя) необходимо анализировать элементный состав золы.

2. В большей степени на скорость усвоения углерода оказывает не суммарное содержание зольных примесей, а их морфология – состав и распределение в структуре материала.

3. Для оптимизации технологии науглероживания расплава необходимо исследование структуры используемого углеродистого материала – карбюризатора. На базе результатов исследования могут быть разработаны физико-химические основы и технологические режимы процесса науглероживания.

Таким образом, следует, что подход к выбору и подготовке науглероживателя должен быть самым серьезным.

К примеру за рубежом, фирмой ELKEM специально разработан электрокальцинатор для производства науглероживателей серого чугуна, позволяющий проводить прокалку при температурах до 3000°C [3]. Из специально подобранного сырья получать науглероживатель Elgraph® марок Premium G, Premium S с зольностью не более 0,5%, и особо чистый синтетический графит с зольностью до 0,08 %. Причём в требованиях оговаривается элементарный состав по содержанию углерода, серы, азота и водорода. Материал Elgraph® характеризуется низким содержанием азота и водорода, и рекомендуется производителем для получения чугунов, обладающих перлитной структурой.

Отечественной промышленностью специально изготовленных науглероживателей не производится. Вместе с тем нам представляется, что уже назрела необходимость разработки и оптимизации четких требований (параметров качества) к науглероживателям с учетом технологий их использования и предъявления этих требований для возможных отечественных производителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумихин В.С., Лузан П.П., Желнис М.В. Синтетический чугун. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1971. – 157 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
3. Проспект фирмы ELKEM.