

На правах рукописи



КАРЛИНА Антонина Игоревна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТКИ
ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ В МОДИФИЦИРУЮЩИЕ
НАНОДОБАВКИ ДЛЯ ЧУГУНОВ**

Специальность 05.16.07 – Metallургия техногенных и вторичных ресурсов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент
Балановский Андрей Евгеньевич

Официальные
оппоненты: Шешуков Олег Юрьевич,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
директор Института новых материалов и
технологий, г. Екатеринбург

Вдовин Константин Николаевич,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова», профессор кафедры
литейных процессов и материаловедения,
г. Магнитогорск

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

Защита состоится 31 декабря 2019 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Пыль газоочистки кремниевого производства является в настоящее время отходом 4 класса опасности. Заводы по производству кремния в г. Шелехове и г. Каменске-Уральском, находящиеся на территории Российской Федерации, дают объем накоплений пыли 35 тыс. т в год. Большинство отходов хранятся под открытым небом на шламовых полях, и только небольшая часть из них перерабатывается. В настоящее время известна технология введения рукавной пыли газоочистки кремния в специальные бетоны. Пыль циклонов содержит до 40 % углерода в своем составе и поэтому не может быть использована в строительных целях. При отжиге наносится слишком большой экологический вред и высоки экономические издержки на потерях при прокаливании. В связи с этим на предприятиях остро стоит проблема утилизации данных отходов. Для этого требуется найти решение по разделению основных компонентов пыли газоочистки кремния на наноразмерные кремнезем и углерод с тем, чтобы в дальнейшем использовать их в различных отраслях промышленности. Промышленных технологий, решающих эту задачу, в настоящий момент не разработано.

В черной металлургии применяются различные модификаторы, в состав которых входят наноразмерные кремнезем и углерод. Модификаторы в большинстве своем – продукт высокотехнологичный, произведенный из невозобновляемых природных ресурсов, в том числе дорогих материалов (например, РЗМ). Активно развивается направление исследования ультрадисперсных или наномодификаторов. Несмотря на свои положительные свойства, многие из них получены энергозатратным путем, что создает препятствия для их применения.

В связи с этим актуальной темой для научной работы является тема разделения пыли газоочистки кремния, создания конкурентоспособных по свойствам и стоимости модификаторов, а также решение экологической проблемы шламонакопления.

Степень разработанности темы исследования. На основе литературного анализа было установлено, что для получения нано- или ультрадисперсных порошков физическими способами используются подходы, для которых характерно изменение энергетического состояния при сочетании высокой скорости образования с низкой скоростью роста. Вопрос получения больших объемов недорогих нанодисперсных порошков, которые могут быть использованы в качестве модификаторов для промышленных нужд, остается открытым. Обращает на себя внимание тот факт, что кроме основных продуктов производства, будь то сплавы, металлы или тепло, образуется огромное число отходов, уже прошедших высокоэнергетическую обработку, и, предположительно, содержащих ультрадисперсные частицы. На сегодняшний день отработанных практических методик извлечения ультрадисперсных частиц из промышленных отходов нет.

Целью диссертационной работы является разработка технологии и оборудования для получения ультрадисперсных порошков из пыли газоочистки кремниевого производства, а также качественная оценка возможности их применения для модифицирования чугунов.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Анализ разновидностей крупнотоннажных отходов (в пределах Иркутской области), содержащих полезные ультрадисперсные материалы, а именно наночастицы кремнезема и углеродные нанотрубки.
2. Выбор технологии извлечения нанопродуктов, определение параметров избранного метода для достижения желаемого результата.
3. Проведение экспериментов по флотации и отработка параметров извлечения наночастиц.
4. Разработка составов модификаторов, содержащих извлеченные частицы, для применения в указанной отрасли.
5. Проведение испытаний полученных материалов с добавками наномодификаторов, извлеченных из вторсырья.

6. Разработка технологической схемы производства наночастиц кремнезема и углерода из пыли газоочистки кремния для нужд металлургического производства.

Научная новизна

1. Путем флотации найдено соотношение между размером частиц и равновесным размером пузырьков, необходимых для их закрепления на частице, полученное при рассмотрении уравнения движения флотокомплекса пузырек-частица. Показано, что формируется диапазон ультрадисперсных материалов размером от 0,1 нм до нескольких миллиметров в зависимости от соотношения диаметра пузырька и размера минеральной частицы, от величины поверхностного натяжения и краевого угла смачивания.

2. Установлены особенности флотационного разделения наноразмерных структур, а именно, конгломератов углеродных нанотрубок и сфер диоксида кремния, осуществляемого пузырьками, соразмерными с конечными частицами (0,01-100 нм).

3. Получено два новых ультрадисперсных материала, основу которых составляют наноразмерные кремнезем и углеродосодержащие материалы (аморфный углерод + углеродные нанотрубки).

4. Установлено модифицирующее влияние новых полученных материалов на структуру серых чугунов и повышающие их механические свойства.

Теоретическая и практическая ценность работы

1. Установлена принципиальная возможность и определены рациональные условия, способствующие разделению нанокремнезема и наноуглерода из отходов кремниевого производства.

2. Установлены технологические режимы эффективной флотации наноразмерных частиц пыли газоочистки кремния.

3. Разработана технология процесса получения нанокремнезема и наноуглерода различной чистоты.

4. Разработана технологическая схема процесса производства нанокремнезема и наноуглерода.

5. Разработана и передана к внедрению на АО «Кремний», г. Шелехов, технологическая документация по производству нанокремнезема и наноуглерода.

6. Для внедрения на ООО «ВСМК» разработаны и переданы технологические рекомендации по выплавке чугуна в индукционных печах с использованием новых модификаторов на основе нанокремнезема и наноуглерода.

Методы исследования

Работа выполнена с использованием комплекса современных методов теоретического и экспериментального исследования: моделирование процессов флотационного разделения; конструирование опытной лабораторной флотационной машины; проведение лабораторных экспериментов по флотации наноразмерных частиц с разработкой рационального режима; проведение лабораторных и промышленных плавов чугуна в индукционных печах с отбором и анализом проб металла; электронная микроскопия; механические испытания и металлографический анализ чугунов; использование методов математической статистики и вычислительного пакета прикладных программ Microsoft Office.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты разработки конструкции флотационной машины для обогащения наноструктур пыли газоочистки кремниевого производства, рационального режима флотации для подготовки сырья к металлургическому производству, и технологическая схема производства частиц нанокремнезема и углерода.

2. Технологические рекомендации выплавки серого чугуна в индукционных печах с использованием частиц нанокремнезема и углерода, полученных из пыли газоочистки кремниевого производства.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.07 – Металлургия техногенных и вторичных ресурсов п. 6 «Процессы подготовки техногенного сырья к промышленному использованию», п. 11 «Разработка технологий и конструкций для использования техногенного сырья».

Достоверность полученных результатов обеспечена применением широко известного математического аппарата; корректностью постановки задач; удовлетворительным совпадением результатов исследований с данными других авторов. Эксперименты проведены с должным количеством испытаний с использованием статистических методов оценки погрешности измерения. Экспериментальные исследования флотации и конструирования флотационной машины сопровождалось математическим моделированием с использованием лицензионных программных пакетов Siemens NX и ANSYS. Структуру и фазовый состав материалов изучали с использованием взаимодополняющих методов.

Личный вклад автора заключается в формулировании задач, подготовке исходных материалов, анализе составов, проведении лабораторных и промышленных испытаний, структурных исследований и испытаний модифицированных материалов, обобщении экспериментальных данных и сопоставлении их с известными литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на II Международной научно-технической конференции «Наука, техника, инновации», г. Брянск, 01-03 апреля 2015 г.; VII Международном Конгрессе «Цветные металлы и минералы-2015», г. Красноярск, 14-17 сентября 2015 г.; VI Международной научно-практической конференции «Транспортная инфраструктура Сибирского региона», г. Иркутск, 30 сентября – 3 октября 2015 г.; XIX Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество», г. Новокузнецк, 15-16 декабря 2015 г.; VIII Международном Конгрессе «Цветные металлы и минералы-2016», г. Красноярск, 13-16 сентября 2016 г.; XX Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество», г. Новокузнецк, 15-16 ноября 2017 г.; VIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Жизненный цикл конструкционных материалов (от получения до утилизации)», г. Иркутск, 26-28 апреля 2018 г.; Международной конференции «Авиамашиностроение и

транспорт Сибири», г. Иркутск, 21-26 Мая 2018 г.; Международной научно-практической конференции «Байкал 2018», Ольхонский район, 11-20 июня 2018 г.; Международном семинаре «Комплексное оснащение лабораторий контроля качества», г. Санкт-Петербург, 18 апреля 2018 г.; XI Всероссийской научно-технической конференции «Авиамашиностроение и транспорт Сибири», 27-28 ноября 2018 г.

Публикации. Основные результаты работы по теме диссертации освещены в 24 работах, из них в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, индексируемых в Scopus – 4, монографий – 2, патентов – 2.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из оглавления, введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 200 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 134 страницах основного текста, включает 42 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы с обоснованием актуальности темы, отражены цель работы и задачи исследования, показана ее теоретическая и практическая значимость, научная новизна, степень достоверности и разработанности.

В первой главе проведен анализ разновидностей крупнотоннажных отходов (в пределах Иркутской области), содержащих наночастицы кремнезема и углеродные нанотрубки. На основании работ отечественных и зарубежных авторов выполнен анализ существующих способов подготовки сырья к металлургическому процессу. Освещено современное состояние вопроса накопления и переработки пыли газоочистки кремния и ее негативных влияний на окружающую среду. По результатам изучения состояния вопроса были сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены результаты проведенных анализов свойств исходного сырья, методики их измерения, лабораторное оборудование,

использованное при проведении исследовательских работ, описана флотационная машина, взятая за прототип для модернизации, а также степень достоверности полученных результатов.

Представлены результаты проведенных измерений исходной пыли циклонов. Дисперсионный состав пыли после просеивания на сите 400 мкм: размеры частиц варьируются от 0,01 мкм, до 400 мкм с максимумом распределения частиц вблизи 100 мкм. Химический состав пыли циклонов: $\text{SiO}_2 = 67,37 \%$, $\text{C} = 23,47 \%$, $\text{SiC} = 5,03 \%$, прочие – 4,19 %. Фазовый состав пыли циклонов: SiO_2 (кварц и кристобалит), SiC (муассанит), C (графит), Si (кремний); гало с максимумом интенсивности в области 20 градусов 2θ свидетельствует о наличии аморфного SiO_2 , а в области 26 градусов 2θ – аморфного углерода. Определено, что удельное электрическое сопротивление (УЭС) составляет $6,5 \times 10^7 \text{ Ом} \times \text{м}$. Гигроскопичность при температуре 24,8 °C при относительной влажности 100% составила 16,6 %. Статический угол естественного откоса состоит из минимального (β) и максимального (α) углов и составил $\alpha = 70$ и $\beta = 30$ градусов. Динамический угол естественного откоса составил 39,3 градуса. Насыпная плотность составила 680 кг/м³.

В третьей главе описана экспериментальная флотомашина и принципы ее работы, описана разработанная технология, включая подготовку материалов для извлечения.

Была выбрана следующая технологическая последовательность обработки пыли циклонов. Просеивание исходной пыли циклонов на сите 400 мкм. Предварительно разведенный в воде и обработанный реагентами (пенообразователь-сосновое масло, собиратель-керосин, депрессор-жидкое стекло) просеянный материал (пыль циклонов кремниевого производства) пропускаться через гидроакустический кавитатор. Гидроакустический кавитатор разбивает конгломераты пыли, состоящие из частиц кремнезема и углерода, а также способствует гидрофобизации гидрофицированных частиц углерода. Кроме того, явление кавитации формирует на поверхности частиц микро- и нанопузырьки, способные формировать плавучие флотокомплексы за счет

коалесценции со свободными пузырьками растворенного в жидкости газа. В 3-камерную флотомашину (рис. 1, а-б) полученная смесь поступала после операции предварительной обработки.

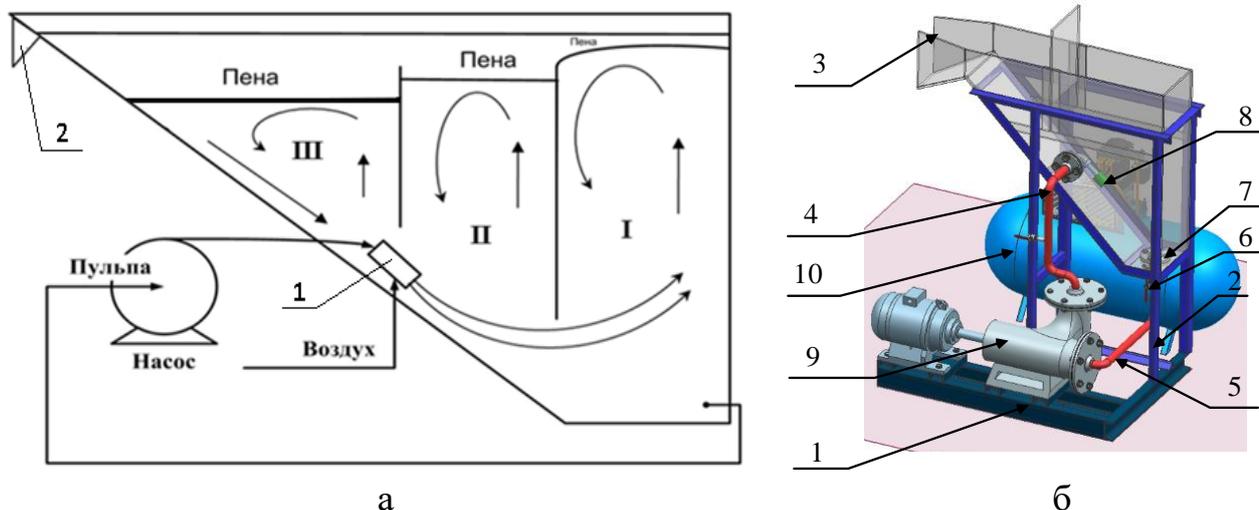


Рисунок 1 – Схема экспериментальной флотомашины (а):

1 – аэратор-эжектор (пневмогидравлический), 2 – порог для слива;
 Испытательный стенд получения наноструктур кремнезема и углерода (б):
 1 – опора; 2 – каркас; 3 – емкость; 4 – подвод; 5 – отвод; 6, 7 – фланцы; 8 – аэратор; 9 – насос; 10 – компрессор

Представлены результаты полученных теоретических рассуждений и обоснование выбора параметров, которыми должен обладать флотационный процесс для извлечения частиц столь мелких размеров. Показано, что флотационный процесс для извлечения частиц столь мелких размеров должен учитывать следующие моменты:

1. Частицы с таким маленьким размером уже подвержены Броуновскому движению, поэтому выносятся через сливной порог обычной импеллерной флотомашинной.

2. Исходное сырье содержит значительное количество сростков диоксида кремния с углеродными нанотрубками, аморфным углеродом и примесями, которые необходимо разбить перед началом флотации.

3. Необходимо использовать водорастворимые реагенты. Собиратели и пенообразователи в большинстве своем образуют эмульсии с достаточно большими, по сравнению с извлекаемыми частицами, размерами. Образуется

конгломерат «реагент-наночастица», выносимый в пенный продукт, который к тому же следует очищать от собирателя и пенообразователя.

4. Размер пузырьков газа для этой флотации должен быть соизмерим с размерами флотируемых частиц, это предотвратит их механический вынос в пенный продукт.

5. Гидрофобный компонент флотации (пузырьки) довольно быстро вытесняется из воды – при обычной флотации создается множество пузырьков разных размеров, в локальном объеме энтропия увеличивается, пузырьки коалесцируют и всплывают. Снизить энтропию данной локальной системы на необходимый для флотации временной промежуток можно, диспергируя пузырьки при их вводе во флотомашину. При этом важно добиться более мелких пузырьков с узкой функцией распределения по размерам.

6. Концентрация пенообразователей, ПАВ и самих наночастиц может выступать в качестве регулятора размеров пузырьков.

7. Скорость сорбции у ПАВ и у наночастиц на поверхности раздела газ-жидкость существенно различается.

8. Покрытие гидрофобных частиц, участков частиц мелкими газовыми пузырьками будет способствовать элементарному акту флотации, то есть коалесценции более крупных пузырьков с мелкими пузырьками.

Также в разделе выведены и рассмотрены уравнения сил, действующих на пузырек, закрепленный на горизонтальной подложке (уравнение Фрумкина-Кабанова), и уравнение движения системы: пузырек – минеральная частица цилиндрической формы. Анализ уравнения позволил понять основную задачу процесса аэрации при данном процессе – создание устойчивой аэрированной жидкости (пены) с высокой удельной поверхностью пузырьков, которая не будет препятствовать процессу минерализации пузырьков и образованию требуемой плавучести. Технологически этого возможно добиться увеличением концентрации пенообразователя в пульпе, однако тогда ухудшается слияние пузырьков с минеральными частицами. В результате проведенного анализа и теоретических исследований было решено использовать пневмогидравлический

аэратор (ПГА), подобрав режим работы которого, можно добиться газожидкостной системы, близкой к монодисперсной.

Описаны проведенные эксперименты по флотационному разделению конгломератов частиц пыли циклонов.

Флотация в стандартной флотомашине. Серия экспериментов проводилась в стандартной лабораторной импеллерной флотомашине с объемом камеры 1 дм³, формирующей короткий турбулентный поток, выносящий все частицы в пенный продукт. При этом частицы не успевают разделиться.

Флотация кипячением. Было взято 0,6 л воды, 150 г исходной пыли циклонов, 15 г жидкого стекла и 5 г керосина. Время кипячения приготовленной смеси в литровом стеклянном стакане составило 90 мин. Установлено, что при длительном кипячении наночастицы пыли циклонов можно разделить, но требуются значительные энергетические затраты.

Флотация в перекиси водорода. Было взято 5 г пыли циклонов, перемешивалось с 1 мл бутилового спирта и 20 мл воды. Раствор обрабатывали ультразвуком с частотой 26,5 кГц в течение 8-12 мин и добавляли 1 мл 3 %-й перекиси водорода. Установлено, что достаточно мелкие пузырьки перекиси водорода создают с бутанолом толстый слой пены, способствующей существенному разделению частиц углерода и кремнезема, и не образуют турбулентных потоков жидкости. Недостатками этого способа являются высокий расход перекиси водорода и длительное разделение наночастиц.

Флотация в экспериментальной флотомашине с использованием ПГА осуществляли в двух вариантах – с 4-мя и 3-мя камерами перечистки. В результате серии экспериментов было выявлено, что для успешного осуществления флотации необходимы следующие условия: кондиционирование исходной пыли циклонов с реагентами в кавитаторе; процесс флотации должен осуществляться с непрерывной подачей исходного материала в объем камеры; поддерживать концентрацию пенообразователя на рациональном уровне с наибольшим извлечением ценного компонента; наилучшие результаты достигаются при создании высокого слоя пены за счет сепарации частиц

кремнезема и углерода в хорошо обводненном пенном слое. Анализ функций 4-камерной флотомашины выявил негативные свойства: усложняется формирование толстых слоев с увеличением количества камер, что приводит к сложности получения дисперсной системы пузырьков воздуха в последней камере перечистки перед сливным порогом; наблюдается низкая скорость флотации, создание флотокомплекса (подъем его в пенный слой и затем разрушение), увеличение циклов обработки.

Эксперименты с соблюдением всех условий для процесса флотации в 3-камерной флотомашине (рис. 1) показали, что в зависимости от толщины пенного слоя возможно в пенном продукте получать различное содержание углерода и кремния, при этом слой более 17 см дает диапазон конечного пенного продукта по углероду от 92 до 95 %, а кремния – от 3,7 до 6,4 %. Содержание нанокремнезема в камерном продукте находилось в диапазоне от 94 до 96 %, а наноуглерода – от 2,6 до 4,4 %.

В ходе проведенных экспериментов *были определены рациональные технологические параметры режима флотации для получения новых продуктов*: предварительное кондиционирование (время кондиционирования от 0,5 до 1,5 ч) влажной пыли циклонов (вес пыли в сухом состоянии – 4 кг) с жидким стеклом (1,4 г на 1 дм³ пульпы) в кавитаторе при pH = 8,5. Флотация в разработанной 3-камерной флотомашине объемом 20 дм³ в течение 90 мин. с помощью пневмогидравлического аэратора с подсосом воздуха из атмосферы. С помощью насоса из 1 камеры перечистки пульпа закачивается в аэратор под давлением 0,4 МПа. В процессе флотации добавляли керосин (1 мг на 1 дм³ пульпы) и сосновое масло (2 мг на 1 дм³ пульпы).

Пенный продукт преимущественно состоит из аморфного углерода и углеродных нанотрубок (94 %), остатков диоксида кремния (4 %) и прочих примесей (суммарно 2 %). Структурно включает в себя как крупные частицы неопределенной формы, так и протяженные нити, клубки нанотрубок (рис. 2, а).

Дисперсионный состав пенного продукта: размеры частиц варьируются от 0,01 мкм, до 1,5 мкм с максимумом распределения частиц вблизи 0,1 мкм.

Фазовый состав пенного продукта: SiO_2 (кristобалит), SiC (муассанит), C (графит); широкий пик с максимумом интенсивности в области 2θ свидетельствует о присутствии в основном аморфного углерода. Определено УЭС, которое составило $8,4 \times 10^4 \text{ Ом} \times \text{м}$. Гигроскопичность при температуре $24,8 \text{ }^\circ\text{C}$ при относительной влажности 100 % составила 5,1 %. Статический угол естественного откоса составил максимальный $\alpha = 81$ и минимальный $\beta = 40$ град, динамический – 31 град. Насыпная плотность составила 650 кг/м^3 .

Камерный продукт на 95 % состоит из аморфного нанокремнезема сферической формы (рис. 2, b), остатков углерода (3 %), прочих примесей (2 %).

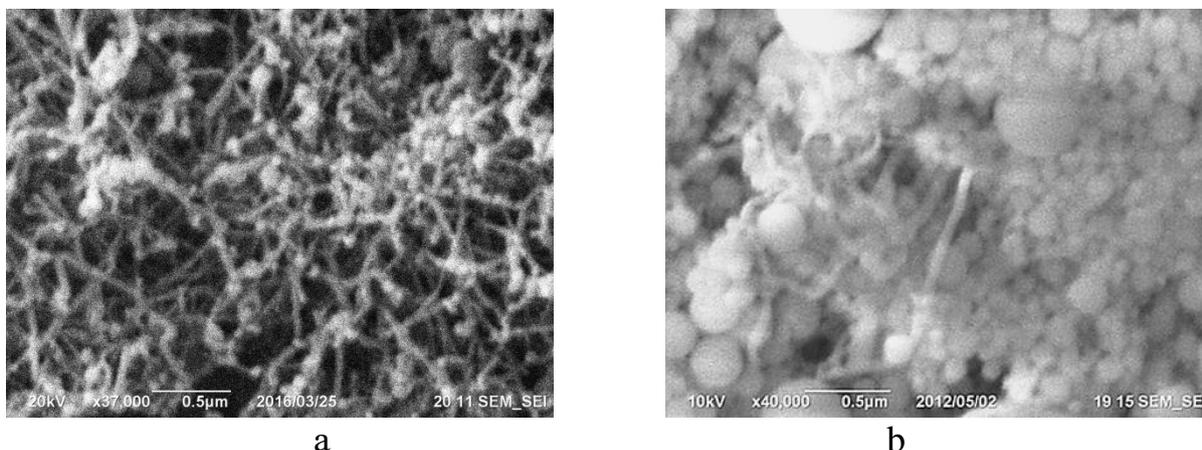


Рисунок 2 – Пенный продукт (конгломераты углеродных нанотрубок (a); камерный продукт (наногранулы кремнезема) (b))

Дисперсионный состав камерного продукта: размеры частиц варьируются от $0,01 \text{ мкм}$ до $1,3 \text{ мкм}$ с максимумом распределения частиц вблизи $0,1 \text{ мкм}$. Определено УЭС – $1 \times 10^{14} \text{ Ом} \times \text{м}$. Гигроскопичность при температуре $24,8 \text{ }^\circ\text{C}$ при относительной влажности 100 % составила 19,2 %. Статический угол естественного откоса состоит из минимального (β) и максимального (α) углов и составил $\alpha = 50$ и $\beta = 35$ град, динамический – $45,3$ град. Насыпная плотность составила 506 кг/м^3 . Фазовый состав камерного продукта: SiO_2 (кварц и кристобалит), SiC (муассанит), C (графит); гало с максимумом интенсивности в области 2θ свидетельствует о наличии аморфного SiO_2 .

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований поведения полученных наночастиц кремнезема и углерода при введении в серый чугун. Плавки проводились на сером чугуне марки СЧ10, СЧ15 следующего химического состава, %: С – от 3,5 до 3,7; Si – от 2,2 до 2,6; Mn – от 0,5 до 0,8; S – до 0,15; P – до 0,3. Для проведения опытных плавки использовали стандартную промышленную индукционную печь ИСТ-0,16. Модифицирование чугуна проводили в разливочном ковше при температуре 1420-1480 °С. Температура контролировалась термопарой погружения ВР-5/20. Образцы-свидетели получали плавкой с использованием ФС 75.

Состав 1: смесь наногранул диоксида кремния (95 %) с примесями аморфного углерода (3 %) и карбида кремния и др. примесей (суммарно 2 %) представляла собой сыпучий порошок светло-серого цвета, имеющий очень большую удельную поверхность (камерный продукт).

Состав 2: смесь углеродная часть (94 %) и кремнеземная часть (4 %), прочие примеси (2 %). Углеродная часть представляла собой наночастицы графита и многостенных углеродных нанотрубок (пенный продукт).

Введение модификатора производилось в ковшах для модифицирования по двум вариантам – методом заливки расплава на модификатор и так называемой «сэндвич» методике. В качестве основной оценки эффекта модифицирования использовали результаты металлографических исследований структуры по ГОСТ 3443-78 в нетравленном (рис. 3 а, с) и в травленном состоянии (рис. 3 б, d). Результаты исследования микроструктуры чугуна СЧ15 не модифицированного и после модифицирования составом 1 представлены на рис. 3.

В дальнейшем для отработки рационального состава были проведены опытные плавки с разным содержанием модификатора состава 1 (табл. 1). Модифицирование проводили по методу заливки расплава на модификатор в ковше. Также была проведена серия экспериментов при выплавке чугуна СЧ15 по схеме сэндвич процесса с модификатором (состав 1), которая не выявила существенных различий в механических свойствах модифицированных образцов в зависимости от способа введения. Механические свойства серых чугунов СЧ10,

СЧ15 после модифицирования новым модификатором состава 1 повышаются до уровня СЧ25, СЧ30, СЧ35, что недостижимо при использовании ФС75.

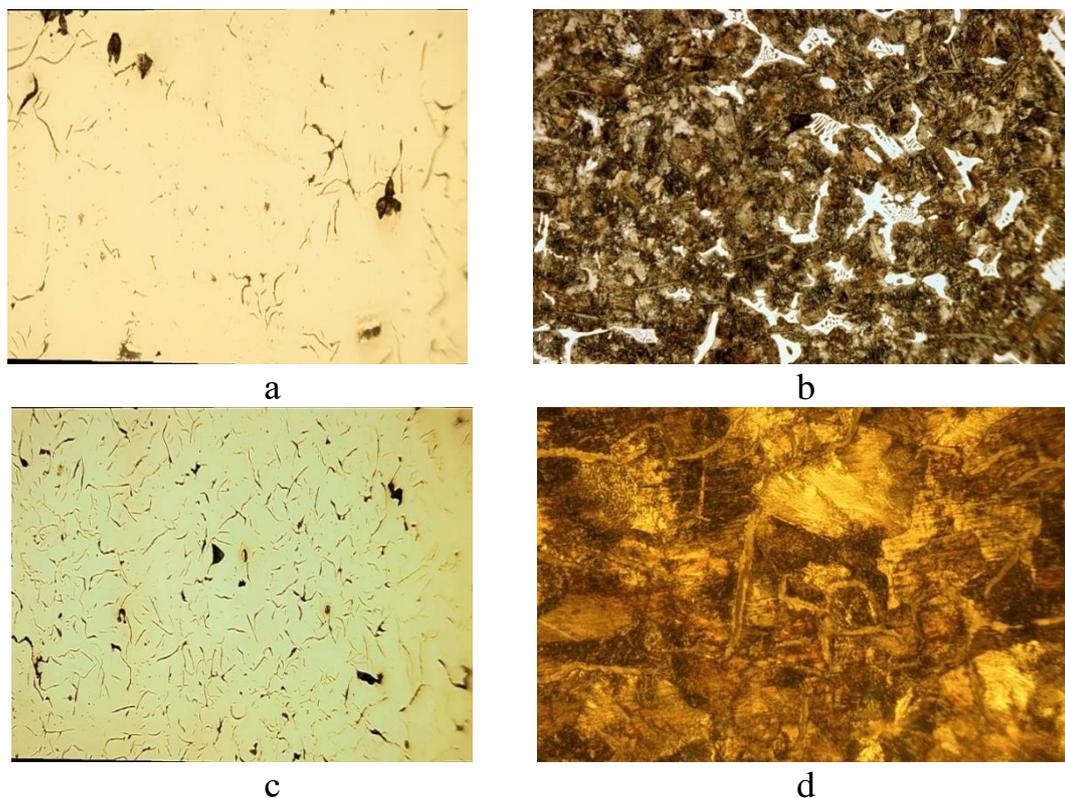


Рисунок 3 – Сравнение структуры чугуна СЧ15 не модифицированного (а, b) и модифицированного составом 1 модификатора (с, d)

Таблица 1 – Результаты испытаний модификатора состава 1

Образец	Масса в ковше,		Твердость, МПа	Временное сопротивление, НВ	Марка (ГОСТ 1412-85)
	кг	модификатор, г			
исходный	–	–	185–210	168–178	СЧ10, СЧ15
№ 1	240	960	277	310	СЧ35
№ 2	240	720	270	300	СЧ30
№ 3	240	480	225	260	СЧ25

Структура исходного чугуна СЧ15 (металлическая основа) – перлит пластинчатый с содержанием феррита до 15 %, с графитом пластинчатой прямолинейной формы типа ПГф1, распределенный неравномерно. Структура модифицированного чугуна СЧ15 становится перлитной и содержит 4 %

феррита, с графитом пластинчатой формы типа ПГф4 гнездообразной завихренной формы.

Исследования микроструктур в чугуна СЧ35 после модифицирования составом 2 выявило наличие включений шаровидного и вермикулярного графита (рис. 4, а-б).

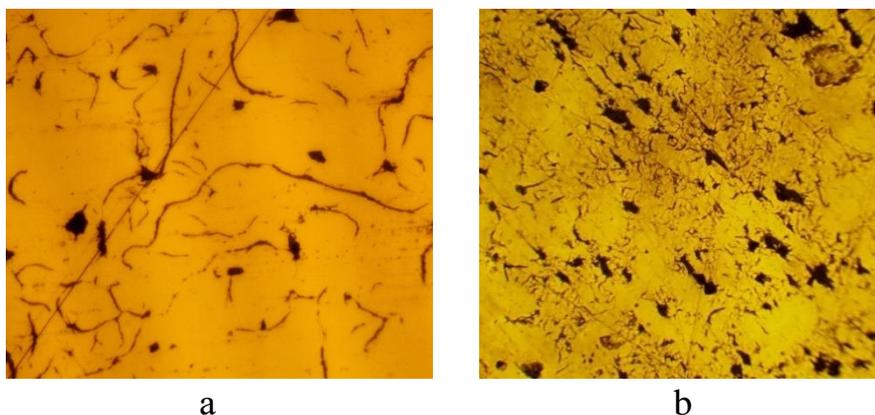


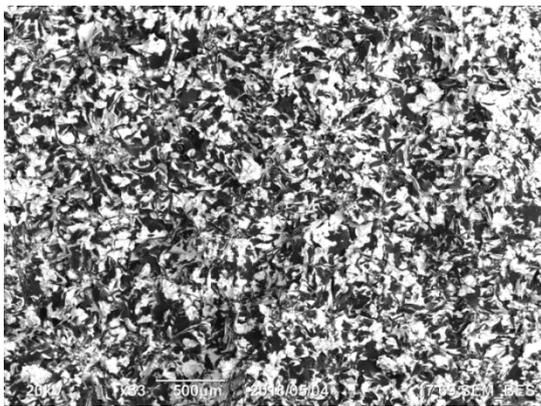
Рисунок 4 – Микроструктура серого чугуна по стандартной технологии с пластинчатой формой графита (а) и после модифицирования модификатором (состав 2) с вермикулярной формой графита (б, с)

Далее была проведена оценка модификатора состава 2 на чугуна СЧ10, СЧ15. Модифицирование проводили по схеме заливки расплава на модификатор в ковше. Результаты представлены в табл. 2.

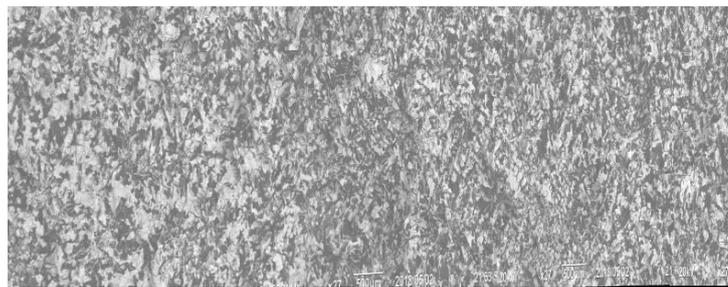
Таблица 2 – Результаты испытаний модификатора состава 2

Образец	Масса в ковше,		Твердость, МПа	Временное сопротивление, НВ	Марка (ГОСТ 1412- 85)
	кг	модификатор, г			
исходный	–	–	185–210	168–178	СЧ10, СЧ15
№ 1	240	480	283	320	СЧ35
№ 2	240	360	271	300	СЧ30
№ 3	240	240	233	250	СЧ25

Отличия в структуре поверхности чугуна, модифицированного составом 1, можно увидеть на рис. 5, а-б, полученном с помощью электронной микроскопии. Распределение пластинчатого графита по сечению образца равномерное.



а



б

Рисунок 5 – Микроструктура (электронный микроскоп) серого чугуна после модифицирования модификатором состава 1 (а) и распределение (равномерное) графитовых частиц по сечению образца после модифицирования составом 1

В результате нашего модифицирования получается смешанная структура формы графита, что затрудняет ее классификацию. Это согласуется с теоретическими и практическими работами отечественных и зарубежных авторов о том, что ультрадисперсные частицы графита и кремния обладают высокой седиментационной устойчивостью (активно «замутняют» расплав) и формируют множество центров кристаллизации графита. Так, например, средний размер частицы стандартного модификатора ФС75 – 5 мкм. Расчеты, проведенные Чайкиным В. А., Болдыревым Д. А., Чайкиной Н. В. показывают, что в одном см³ чугуна количество частиц ФС75 составляет 0,68 шт/см³. Авторы считают, что этого недостаточно для качественного и стабильного процесса модификации серого чугуна, необходимо иметь в расплаве не менее 10⁶–10⁸ шт/см³ центров кристаллизации, что могут обеспечить модификаторы на основе ультрадисперсных частиц кремния и углерода.

Более детальные исследования по изучению механизма модифицирования чугунов, а также исследованию структуры и свойств с использованием разработанных нами модификаторов не входят в задачу данной работы, и в дальнейшем мы продолжим работать в этом направлении.

На основании теоретических и экспериментальных исследований разработана технологическая схема процесса производства нанокремнезема и наноуглерода. Разработана и передана к внедрению на ЗАО «Кремний»,

г. Шелехов, технологическая документация по производству нанокремнезема и наноуглерода. Разработаны и переданы к внедрению на ООО «ВСМК» технологические рекомендации выплавки чугуна в индукционных печах с использованием новых модификаторов на основе нанокремнезема и наноуглерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы, направленной на разработку научных и технологических основ процесса флотационной переработки пыли, газоочистки кремниевого производства для ее подготовки к использованию при модифицировании чугуна получены следующие основные результаты:

1. Проведен анализ отходов, содержащих наночастицы кремнезема и углеродные нанотрубки, а также обзор специальных технологий синтеза подобных структур и способы подготовки материалов к металлургическому процессу.

2. В результате проведенных экспериментов было установлено, что для осуществления флотации необходимы следующие условия: кондиционирование исходной пыли циклонов с реагентами (депрессорами) в кавитаторе; непрерывная подача исходного материала в объем камеры; поддержание концентрации пенообразователя и собирателя на рациональном уровне с наибольшим извлечением ценного компонента. Наилучшие результаты достигаются при создании высокого слоя пены за счет сепарации частиц кремнезема и углерода в хорошо обводненном пенном слое.

3. Сравнительные эксперименты показали преимущество 3-камерной флотомашин перед 4-камерной, которая позволяет создать пенный слой более 15 см. В результате этого в пенном продукте содержание углерода находится в диапазоне от 92 до 95 %. В камерном продукте содержание нанокремнезема от 94 до 96 %. Показано, что в технологическом процессе обработки пыли циклонов

необходимо проводить флотацию за один элементарный цикл, при котором достаточно быстро образуется комплекс пузырек-частица. Пульпа должна быть предельно насыщена газом, и пузырьки из аэратора должны быть достаточно близкими по крупности к частицам разделяемого сырья. По результатам проведенных исследований получены патент на устройство флотационного разделения смеси нано- и микроструктур РФ и Германии.

4. Разработано 2 состава модификаторов для серых чугунов и установлен рациональный диапазон их применения – 0,2-0,5 % от массы плавки.

5. Установлено, что применение очищенных пенного и камерного продуктов в качестве модификаторов для серого чугуна, позволяет добиться вермикулярной структуры графита в сером чугуне, увеличения доли перлита в структуре чугуна, изменению формы с пластинчатой на гнездообразную (розеточную), и также приводит к увеличению прочности.

6. Разработанное оборудование и технологическая схема разделения основных компонентов пыли газоочистки кремния, позволяющая в промышленных масштабах выделять из отходов кремниевого производства два полезных продукта для металлургических целей – камерный (состоящий на 95 % из SiO₂) и пенный (на 94 % состоящий из углерода с содержанием углеродных нанотрубок).

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

В продолжение данной работы планируется расширение номенклатуры исследуемых чугунов, а также создание новых составов модификаторов из других отходов металлургического производства.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Nemarov, A. Theoretical and experimental research of parameters of pneumatic aerators and elementary cycle flotation / A. Nemarov, N. Lebedev, V. Kondrat'ev, M. Korniyakov, A. Karlina // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – Vol. 11. – No. 20. – P. 10222-10226.

2. Kondratiev, V. V. The development of a test stand for developing technological operation flotation and separation of MD2. The deposition of nanostructures MD1 produce nanostructures with desired properties / V. V. Kondratiev, A. S. Govorkov, A. D. Kolosov, V. O. Gorovoy, A. I. Karlina // International Journal of Applied Engineering Research. – 2017. – Vol. 12. – № 22. – P. 12373-12377.

3. Karlina, A. I. Results of the modification of cast iron by carbon nanostructures of gas cleaning dust of silicon production / A. I. Karlina, A. E. Balanovsky, V. V. Kondrat'ev, A. D. Kolosov, N. N. Ivanchik // Advances in Engineering Research. – 2018. – Vol. 158. – P. 169-173.

4. Ershov, V. A. Selection of control system parameters for production of nanostructures concentrates / V. A. Ershov, V. V. Kondratiev, A. I. Karlina, A. D. Kolosov, I. A. Sysoev // Journal of physics: conference series. – 2018. – P. 012014.

5. Кондратьев, В. В. Результаты теоретических и практических исследований флотации наноразмерных кремнийсодержащих структур / В. В. Кондратьев, А. И. Карлина, А. А. Немаров, Н. Н. Иванов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – Т. 9. – № 5. – С. 657-670.

6. Кондратьев, В. В. Улучшение свойств серого чугуна кремнийдиоксид и углеродными наноструктурами / В. В. Кондратьев, Н. А. Иванов, А. Е. Балановский, Н.Н. Иванчик, А.И. Карлина // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – Т. 9. – № 5. – С. 671-685.

7. Ершов, В. А. Управление технологическим процессом переработки отходов кремниевого производства / В. А. Ершов, В. О. Горовой, А. И. Карлина // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2016. – № 4 (52). – С. 114-121.

В других изданиях:

1. Кондратьев, В. В. Теория и практика процессов флотационного обогащения наноразмерных сред / В. В. Кондратьев, А. А. Немаров, Н. А. Иванов, А. И. Карлина, Н. Н. Иванчик. – Иркутск: ИрННТУ, 2015. – 160 с.

2. Ястребов, К. Л. Теория и практика прикладной гидроаэромеханики в обогащении полезных ископаемых и металлургии / К. Л. Ястребов, В. В. Кондратьев, Н. А. Иванов, Т. Я. Дружинина, А. И. Карлина. – Иркутск: ИрННТУ, 2015. – 350 с.

3. Пат. 2638600, Российская Федерация, В03D1/24, В03D1/02. Устройство флотационного разделения смеси нано- и микроструктур / А. А. Немаров, Н. А. Иванов, Н. В. Лебедев, В. В. Кондратьев, А. И. Карлина; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет». заявл. 20.09.16; опубл. 14.12.2017, Бюл. № 35.

4. Patent № 20 2016 107 331 RF, B03D1/24, B03D1/025, B03D1/1412, B03D1/1493. Vorrichtung zur flotativen einen Gemisches aus Nano- und Mikrotruturen / Nemarov A. A., Ivanov N. A., Lebedev N. V., Kondrat'ev V. V., Karlina A. I. Applicant and patentee FGBOU VO "IRNITU", FGBOU VO IRNITU. – 23.12.2016; publ. 22.02.2017.

5. Кондратьев, В. В. Развитие и совершенствование математической модели динамики капель и газовых пузырьков в жидкости / В. В. Кондратьев, А. И. Карлина, Н. Н. Иванчик, В. Н. Николаев, Н. Н. Иванов // Сборник статей II Международной научно-технической конференции «Наука, техника, инновации», 01-03 апреля 2015 г., г. Брянск, Россия. – С. 269-274.

6. Ёлкин, К. С. Углеродные нанотрубки в производстве металлического кремния / К. С. Ёлкин, Н. А. Иванов, А. И. Карлина, Н. Н. Иванов // Сборник докладов VII Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы – 2015», 14-17 сентября 2015 г., г. Красноярск, Россия. – С. 224-225.

7. Кондратьев, В. В. Теория и практика флотации наноразмерных кремнийсодержащих структур / В. В. Кондратьев, А. И. Карлина, А. А. Немаров, Н. Н. Иванов // Сборник докладов VII Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы – 2015», 14-17 сентября 2015 г., г. Красноярск, Россия. – С. 226-227.

8. Иванчик, Н. Н. Изучение свойств тонкодисперсных отходов кремниевого производства методами электронной микроскопии / Н. Н. Иванчик, В. В. Кондратьев, Н. А. Иванов, А. И. Карлина // Сборник докладов VII Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы – 2015», 14-17 сентября 2015 г., г. Красноярск, Россия. – С. 234-235.

9. Кондратьев, В. В. Сокращение затрат на строительство и эксплуатацию шламоохранилищ / В. В. Кондратьев, А. И. Карлина, Н. Н. Иванов, Н. Н. Иванчик, В. Н. Николаев // Транспортная инфраструктура Сибирского региона. – 2015. – Т. 1. – С. 147-152.

10. Елкин, К. С. Электрическая очистка газов производства кремния / К. С. Елкин, А. И. Карлина, Н. Н. Иванчик, С. Г. Шахрай // Транспортная инфраструктура Сибирского региона. – 2015. – Т. 1. – С. 226-232.

11. Егоров, Ю. С. Аппараты для подготовки газов к очистке / Ю. С. Егоров, К. С. Елкин, А. И. Карлина, С. Г. Шахрай // Транспортная инфраструктура Сибирского региона. – 2015. – Т. 1. – С. 232-236.

12. Кондратьев, В. В. Управление технологическим процессом флотационной переработки пылевидных тонкодисперсных отходов кремниевого производства / В. В. Кондратьев, А. И. Карлина, В. А. Ершов, А. А. Немаров, Н. Н. Иванчик // Сборник докладов XIX Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество», 15-16 декабря 2015 г., г. Новокузнецк, Россия. – С. 269-274.

13. Немаров, А. А. Применение аэрации при флотации наноразмерных частиц пыли газоочистки производства кремния / А. А. Немаров, Н. В. Лебедев, Н. А. Иванов, А. И. Карлина, Н. Н. Иванов, В. О. Горовой // Сборник тезисов докладов Восьмого Международного конгресса «Цветные металлы и минералы – 2016», 13-16 сентября 2016 г., г. Красноярск, Россия. – С. 168-169.

14. Елкин, К. С. О технологиях снижения влияния производств металлического кремния на окружающую среду / К. С. Елкин, Д. К. Елкин, А. И. Карлина // Сборник трудов XX Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество», Россия, 2017. – С. 427-432.

15. Карлина, А. И. Разработка технологии подготовки отходов кремниевого производства для использования в черной металлургии / А. И. Карлина // Сборник трудов VIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Жизненный цикл конструкционных материалов (от получения до утилизации)», 26-28 апреля 2018 г., г. Иркутск, Россия. – С. 97-101.

16. Карлина, А. И. Модификаторы на основе кремнийдиоксид и углеродных наноструктур для улучшения свойств серого чугуна / А. И. Карлина, А. Е. Балановский, А. Д. Колосов, К. С. Елкин, С. В. Левина // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Байкал – 2018», 11-20 июня 2018 г., Ольхонский район, Россия. – С. 99-103.

17. Карлина, А. И. Результаты опытно-промышленных испытаний технологии модифицирования чугунов углеродными наноструктурами / А. И. Карлина, А. Д. Колосов, А. Е. Балановский // Сборник докладов XI Всероссийской научно-практической конференции «Авиамашиностроение и транспорт Сибири», 27-28 ноября 2018 г., г. Иркутск, Россия. – С. 67-72.

Подписано в печать 06.11.2019. Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная Печать цифровая Усл. печ. л. 1,0 Заказ № 102 Тираж 110 экз.

Отпечатано в типографии ООО «КОПИРОВЩИК»
г. Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 64, тел.: (343) 310-26-74