

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

На правах рукописи

Старцев Егор Андреевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВАРКЕ**

Направление подготовки
15.04.01 «Машиностроение»

**АВТОРЕФЕРАТ
МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**



Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольском-на-Амуре государственном университете».

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор кафедры «Машиностроение и металлургия» ФГБОУ ВО «Комсомольского-на-Амуре государственного университета»,
Соболев Борис Михайлович

Консультант кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Машиностроение и металлургия» ФГБОУ ВО «Комсомольского-на-Амуре государственного университета»,
Бахматов Павел Вячеславович

Рецензент кандидат технических наук, доцент, и.о. заведующего лабораторией химических и фазовых превращений в материалах, ведущий научный сотрудник, ИМиМ ДВО РАН, г. Комсомольск-на-Амуре,
Жилин Сергей Геннадьевич

Защита состоится «28» июня 2019 г. в 10:00 часов на заседании государственной аттестационной комиссии по направлению подготовки 15.04.01 «Машиностроение» в Комсомольском-на-Амуре государственном университете по адресу: Россия, 681013, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, проспект Ленина, 27, учебный корпус 2, аудитория 221.

Автореферат разослан 20 июня 2019 г.

Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент

А.В. Свиридов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день необходимость утилизации и переработки техногенных отходов металлургических предприятий является актуальной задачей, так как шлаки имеют пагубное воздействие на окружающую среду и ухудшают экологическую обстановку. В шлаковых отвалах нашей страны еще хранятся сотни миллионов тонн шлака, отвалы занимают значительные площади. Проблеме переработки шлаков всегда уделялось определенное внимание, и одним из инициаторов решения этой проблемы был академик И.Ф. Бардин. Повышение стоимости переработки руд с ценными компонентами, ухудшение их качества, значительный рост капитальных затрат и эксплуатационных расходов на добычу, дробление и извлечение, высокие транспортные расходы - все это вынуждает предприятия искать более дешевые источники сырья, легирующих компонентов сталей. Одним из источников являются шлаковые отвалы, накопленные металлургическими предприятиями за много лет интенсивного производства. Извлечение из шлака металлических компонентов, содержащих помимо железа такие дорогостоящие и дефицитные легирующие элементы как вольфрам, никель, хром, молибден, кобальт и др. и использование их для производства сталей и сплавов позволяет существенно повысить экономические показатели металлургического производства. Данной проблеме посвящены работы отечественных ученых Верхотурова А.Д, Бабенко Э.Г, Макиенко В.М, Козырева Н.А.

Для Дальнего Востока является крайне актуальной проблема отсутствия предприятий по переработке техногенных отходов и производства сварочных материалов. Дальневосточный регион, не имея соответствующей базы, сварочно-наплавочные материалы закупает по высокой стоимости. Это требует поиска новых методов и технологий создания материалов, учитывающих как экономические, так и экологические аспекты. Наиболее остро эта проблема ощутима в сварочно-наплавочных технологиях, широко используемых в промышленности, строительстве, на транспорте, а также при создании, эксплуатации и ремонте технических устройств.

Одним из ключевых направлений развития промышленности можно назвать создание новейших сварочных материалов, а так же разработка экономически эффективных технологий их получения. В текущий момент данная задача решается путем использования дорогостоящих технически чистых оксидов и фторидов с введением дополнительных легирующих элементов в состав флюса, что существенно увеличивает себестоимость сварочных материалов.

Быстрое и качественное получение сварного соединения является одним из самых главных показателей любого производства. Оно обеспечивается квалификацией исполнителя работ, высокопроизводительным оборудованием и свойствами применяемых сварочных материалов. Среди сварочных материалов значительное место занимает сварочный флюс, применяемый в автоматической дуговой сварке под слоем флюса (АДФ). АДФ имеет ряд преимуществ перед использованием ручной дуговой сварки: высокая технологичность, независимость от квалификации исполнителя работ, защищенность сварочной ванны от взаимодействия с окружающей средой, потери на угар и разбрызгивания и др. Поиск ресурсоэффективного способа получения сварного соединения, с обеспечением требуемых характеристик является актуальной задачей. Решение такой задачи видится в создании сварного соединения при помощи процесса автоматической сварки, с использованием сварочного флюса полученного путем переработки техногенных отходов, содержащих в своем составе оксиды, положительно влияющие на свойства сварного шва. Теплоизоляционные свойства образовавшейся шлаковой корки предположительно могут привести к более медленной и соответственно равномерной кристаллизации металла шва.

Цель работы: Целью данной работы является создание и разработка сварочного флюса на основе металлургических шлаков путем восстановления избыточного количества оксидов железа, а так же исследование применения полученного флюса при АДФ.

Задачи исследования: В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- 1) Изучение эффективных методов жидкофазного восстановления оксидов железа из металлургического шлака и проведение соответствующих экспериментов.
- 2) Исследование возможности переработки металлургического шлака в сварочный флюс.
- 3) Исследование применения переработанного металлургического шлака в качестве сварочного флюса.

Достоверность экспериментальных результатов и обоснованность выводов обеспечиваются корректностью постановки задач исследования, комплексным подходом к их решению с использованием современных методов и методик, анализом литературных данных и критическим сопоставлением установленных в работе закономерностей фактам, полученным другими исследователями.

Основные научные положения, защищаемые автором:

- 1 Термодинамическое обоснование и расчеты процесса обезжелезивания металлургического шлака
- 2 Разработка технологии получения сварочного флюса путем переработки металлургического шлака.

Научная новизна:

- 1 Новая эффективная методика расчета восстановления оксидов из шлаков.
- 2 Новая эффективная малоотходная технология переработки металлургического шлака.
- 3 Использование переработанного металлургического шлака предприятия ООО «Горэкс-Хабаровск», завод «Амурсталь» в качестве сварочного флюса.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи исследования, в проведении экспериментальных исследований с последующим анализом и обработкой полученных данных.

Практическая ценность:

1. На основании исследований предложен метод снижения содержания оксидов железа в металлургических шлаках.
2. Опробовано применение переработанного металлургического шлака в качестве сварочного флюса.

Апробация работы: Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на ежегодных научно – технических конференциях аспирантов и студентов ФГБОУ ВО «КнАГУ» (2018 - 2019) гг.; Конкурсе УМНИК «Инновации. Наука. Техника» (г. Комсомольск-на-Амуре, 2018); XX Научно-практическая конференция по проблемам экологии и безопасности, Дальневосточная весна 2019.

Публикации:

Основное содержание диссертационной работы отражено в 4 публикациях входящих в РИНЦ в сборниках КнАГУ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Материалы работы изложены на ___ страниц машинописного текста, содержат ___ таблиц и иллюстрированы рисунками. Список литературы содержит ___ наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность проведения научного исследования процесса переработки металлургического шлака и его преобразования в сварочный флюс. Обоснованы цель работы и задачи.

В первой главе, являющейся обзорной, проведён анализ литературных данных, были проанализированы основные виды переработки металлургических шлаков и способы применения полученных материалов.

Во второй главе определена возможность жидкофазного восстановления железа из металлургического шлака путем расчета изменения энергии Гиббса и энтальпии реакции. Общее уравнение изменения свободной энергии при заданной температуре определяется по формуле 1.1;

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ} \quad (1.1)$$

где ΔG_T° – изменение энергии Гиббса, Дж/моль;

ΔH_T° – изменение теплового эффекта, кДж/ моль;

T – температура процесса, К;

ΔS_T° – величина изменения энтропии, Дж/(мольК).

В зависимости от температуры изменение , определяем по выражению 2.2:

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T\phi} \Delta C_p dT \pm \Delta H_{\phi,п} + \int_{T\phi}^T \Delta C_p^{\circ} dT; \quad (1.2)$$

где ΔH_{298}° – стандартное изменение теплового эффекта, кДж/моль;

ΔC_p – теплоемкость вещества, Дж/ (мольК); $\Delta H_{\phi,п}$ – изменение теплового эффекта при фазовом переходе, кДж/ моль;

Так как изменение энтропии - так же зависит от температуры, её определяем по формуле 2.3;

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T\phi} \left(\frac{\Delta C_p}{T}\right) dT \pm \frac{\Delta H_{\phi,п}}{T_{\phi}} + \int_{T\phi}^T \left(\frac{\Delta C_p^{\circ}}{T}\right) dT \quad (1.3)$$

где ΔS_{298}° – стандартная величина изменения энтропии, Дж/(мольК).

Константу равновесия реакции определяем по формуле 2.4;

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T^{\circ}}{-(RT)}; \quad (1.4)$$

где R- газовая постоянная = 8,314 Дж/ (Кмоль);

Расчет производим в интервале температур = 1473 ÷ 1773 К. Данные реакций сводим в единую таблицу 1.

Таблица 1 – Таблица расчетов изменения энергии Гиббса и энтальпии процесса восстановления оксидов

Элемент	2(FeO) + C	2(MnO) + C	(P ₂ O ₅) + 2,5· C	2(MgO) + C	(Cr ₂ O ₃) + 1,5· C
грамм	71,55	6,578	0,142	2,679	1,792
моль	156	132	200	92	168
$\Delta G^{\circ} T_1$, Дж/моль	-1,3 · 10 ⁵	- 6,2 · 10 ⁵	- 6,5 · 10 ⁵	- 11,6 · 10 ⁵	-9,8 · 10 ⁵
$\Delta G^{\circ} T_2$, Дж/моль	-1,8 · 10 ⁵	-6,6 · 10 ⁵	-8,4 · 10 ⁵	-12,3 · 10 ⁵	-10,7 · 10 ⁵
$\Delta H_{Tп}$ Дж/моль	-1,66 · 10 ⁵	-3,9 · 10 ⁵	1,8 · 10 ⁵	-8,3 · 10 ⁵	-5,8 · 10 ⁵

Из расчетов были сделаны следующие выводы: реакция восстановления в данном интервале температур возможна, проходит с выделением тепла, при этом установлено следующая закономерность: чем выше температура, тем больше сродство элементов участвующих в процессе.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по восстановлению железа из металлургического шлака.

Объектом исследований является металлургический шлак с предприятия ООО «Торэкс-Хабаровск», завод «Амурсталь». Химический состав металлургического шлака представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав металлургического шлака.

Элемент	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe/FeO	MnO
%	15,4-21,03	2,33-3,81	8,7-14,94	4,87	48,24-66,05	5,56-5,98

Результаты проведенного химического анализа, выполненного на рентгенофлуоресцентном анализаторе Rigaku Nex CG, показал высокое содержание железа в составе металлургического шлака, что говорит об актуальности поставленной задачи по переработке данного вида отходов. После анализа химического состава, было проведено дробление металлургического шлака, его просеивание и дальнейшая магнитная сепарация.

График, построенный по результатам проведенной магнитной сепарации (рисунок 1) показывает, что в составе дробленного металлургического шлака более 90% фракции магнитная, состоящая в основном из оксидов железа и других ферромагнитных материалов.

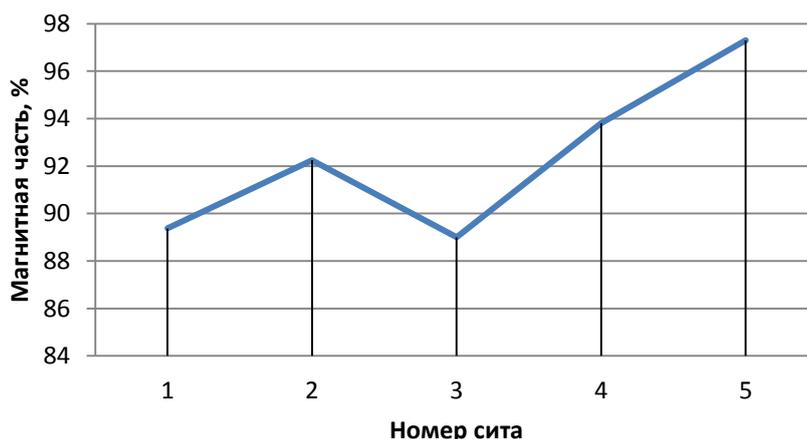


Рисунок 1 – График результатов проведенной магнитной сепарации

Так как в шлаке присутствует очень высокое содержание оксидов железа, первичная переработка, включающая в себя дробление, не является целесообразной за счет быстрого износа используемого оборудования. Для решения этой проблемы был использован метод жидкофазного восстановления железа путем электродугового переплава на электрошлаковой установке типа д55су02 с трансформатором ТШС-3000.

Проведены опыты, в которых рассматривалась температура начала процесса и степень восстановления, в зависимости от применяемых реагентов. Контроль температуры производится платиноводородной - платиновой термопарой.

В муфельной печи, при одинаковых условиях производился нагрев керамических емкостей со смесью шлака и восстановителя. В качестве восстановителя брался в одном случае электродный бой (огарки графитированных электродов), во втором – каменный уголь. На рисунке 2 показана диаграмма зависимости количества выделяемого СО₂ от температуры.

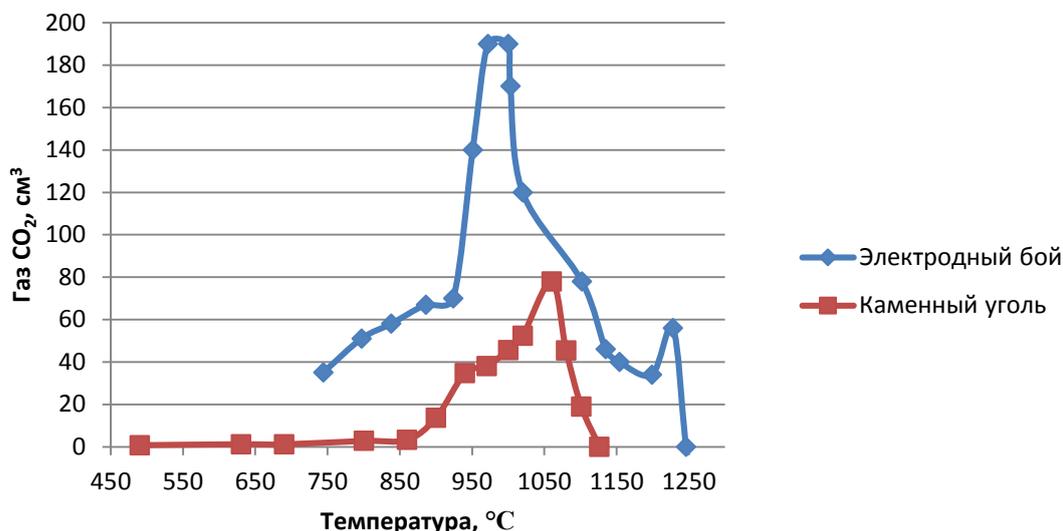
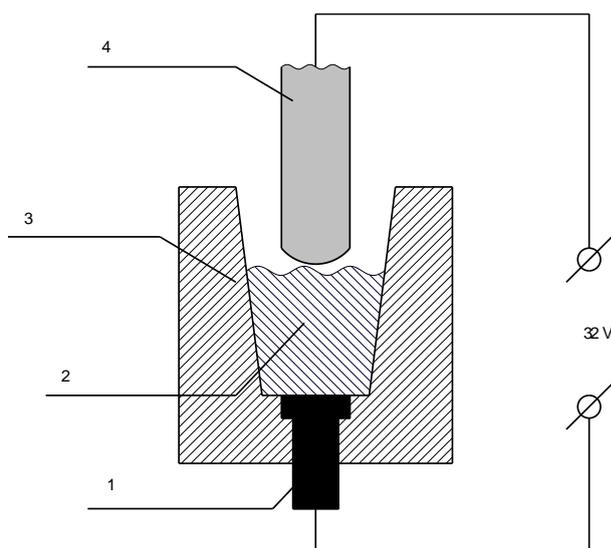


Рисунок 2 – Зависимость количества выделяемого CO₂ от температуры

По результатам построения диаграммы можно сделать следующие выводы: для восстановления оксидов из сталеплавильных шлаков можно использовать оба восстановительных реагента. Из-за разной температуры воспламенения, начало восстановления оксидов каменным углем начинается при более низких температурах. Так как содержание углерода в каменном угле ниже, чем в электродном бое, процесс протекает плавно в температурном интервале 850-1050 °C. Реакция заканчивается при температуре 1100 - 1150 °C. Процесс восстановления электродным боем начинается в температурном интервале 720-760°C. Реакция окисления углерода восстановительного реагента протекает бурно, в узком температурном интервале 950-1050°C, с образованием большего количества CO₂.

Для процесса электродугового переплава используем электрошлаковую установку с графитовым электродом и магнезитовым тиглем (рисунок 3, а).

а)



б)



1 – графитовый электрод; 2 – шлаковая смесь; 3 – футеровка тигля;
4 – графитовый электрод

Рисунок 3 – Схема (а) и процесс (б) электродугового переплава шлака

Последовательность переплава следующая: после проверки исправности агрегата производится загрузка шихты, печь включается на малый ток и начинается подводка графитового электрода к поверхности шихты до момента поджига дуги (рисунок, б). При

стабилизации горения дуги в плавильном пространстве, значение тока увеличивается до 230 - 250 А. После частичного расплавления и появления жидкого шлака производится подача оставшейся части восстановителя. При полном расплавлении шлака сила тока снижается до 160 - 180 А. Слив в заранее подготовленную форму производится после доведения расплава по температуре.

Анализ химического состава шлака и восстановленного железа показал, что при электродуговом переплаве восстановлено более 30% железа из общей массы шлака (таблица 3-5). Полученные образцы по структурному анализу относятся к заэвтектическим белым чугунам (рисунок 4).

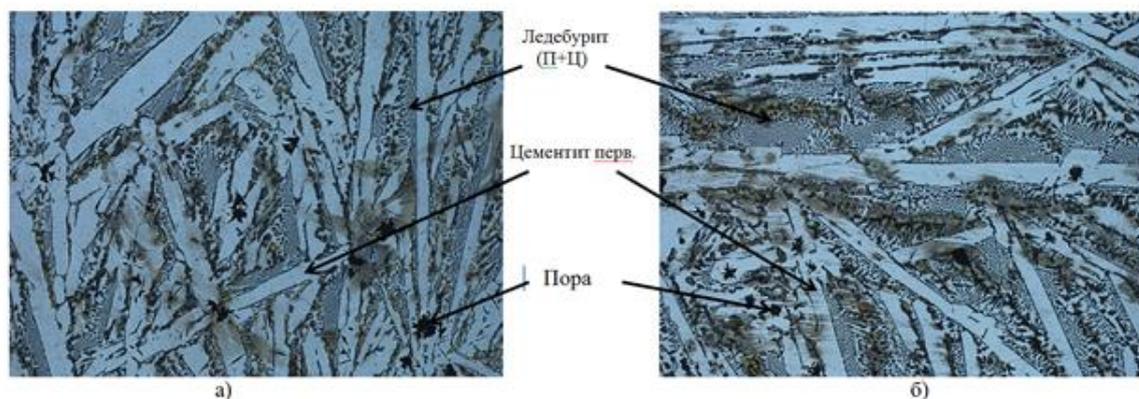


Рисунок 4 – Структура слитка (x400)

Таблица 3 - Химический состав шлака до переплава

Элемент	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe/FeO	MnO
%	21,03	3,81	14,94	4,87	48,24	5,56

Таблица 4 - Химический состав шлака после переплава

Элемент	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO
%	19,346	29,64	38,014	5,194	12,628	6,384

Таблица 5 – Химический состав восстановленного сплава

Элемент	C	S	Si	Mn	Cr	P	Ni
%	5,57	0,056	0,06	5,71	1,20	0,196	0,01

Оценив вторичный шлак, было сделано предположение о том, что он может быть использован в качестве сварочного флюса. Однако он все еще нуждался в доработке. Для усреднения химического состава и уменьшения количества железа был проведен переплав в лабораторной индукционной печи УПИ-120. Химический состав полученного экспериментального флюса представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав экспериментального флюса

Элемент	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	C	S
%	19	13,3	35,1	7,73	11,52	6,75	0,14	0,096

В четвертой главе изложены общие вопросы методики, а так же результаты проведенного исследования по применению переработанного металлургического шлака в качестве сварочного флюса.

Объектом исследований являлись сварные швы выполненные экспериментальным флюсом, полученным при переработке металлургического шлака. Размеры сварных образцов из стали 09Г2С составлял 100×130×4 мм. Кромки на расстоянии 20 мм от торцов очищены от ржавчины с обеих сторон на всю длину сварного стыка. Заготовка собиралась без зазора и разделки кромок, тип соединения С7 по ГОСТ 8713-79. Сварка образцов осуществлялась на

сварочном аппарате АДФ-1250 с ВДУ-1250. Перед сваркой флюс был просушен и прокален в муфельной печи при температуре в 320 °С с выдержкой 3 часа.

После сварки проведен визуально-измерительный контроль образцов. Геометрические параметры сварного шва удовлетворяют требованиям ГОСТ 8713-79, относящимся к соединению С7: ширина и высота усиления шва в допустимых пределах. На поверхности отсутствуют внешние дефекты.

Микроструктура поперечного сечения образца №1 сварного соединения приведена на рисунке 5.

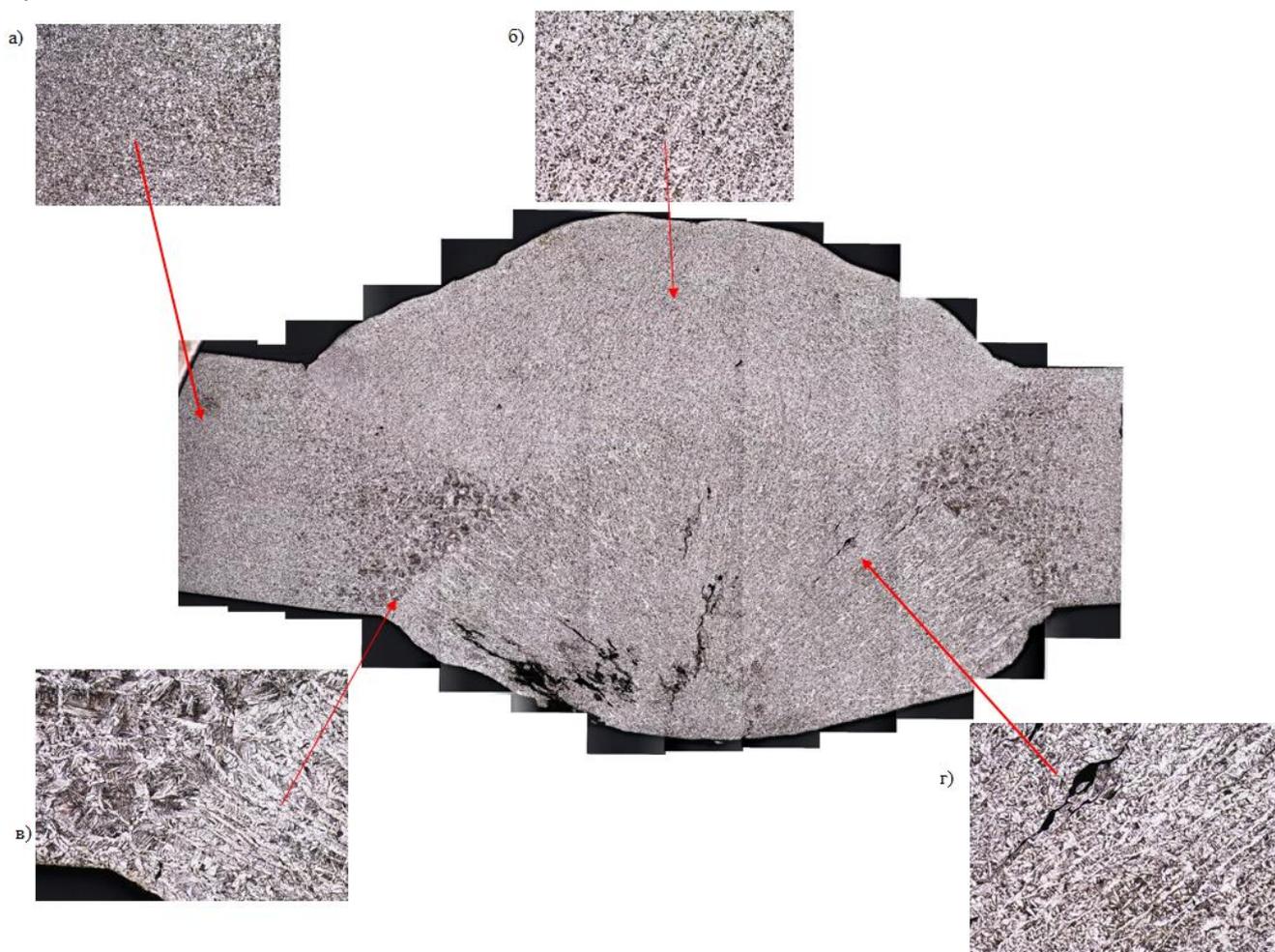


Рисунок 5 – Микроструктура образца №1

Из рисунка 5 видно, что режимы сварки были подобраны корректно, так как обеспечено взаимное перекрытие валиков. Структура первого и второго валика отличны друг от друга. В структуре второго валика наблюдаются дендриты с игольчатой структурой бенита отпуска, направленные от линии сплавления к поверхности образованной усилением сварного шва. В структуре первого валика наблюдается отпускная структура ферито-перлитной смеси имеющей зерно равное по размеру с основным металлом. Это явление характеризуется следующим механизмом: в момент нагрева и кристаллизации второго валика происходит нагрев до температуры аустенизации металла первого валика во всем его объеме и медленное охлаждение до образования ферито-перлитной смеси среднего размера зерна. В структуре второго валика обнаружены несплошности по направлению дендритов.

Чтобы выявить причину образования несплошностей была проведена фрактография на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM S-3400N излома по центру сварного шва, полученного путем надпила и долома (рисунок 6).

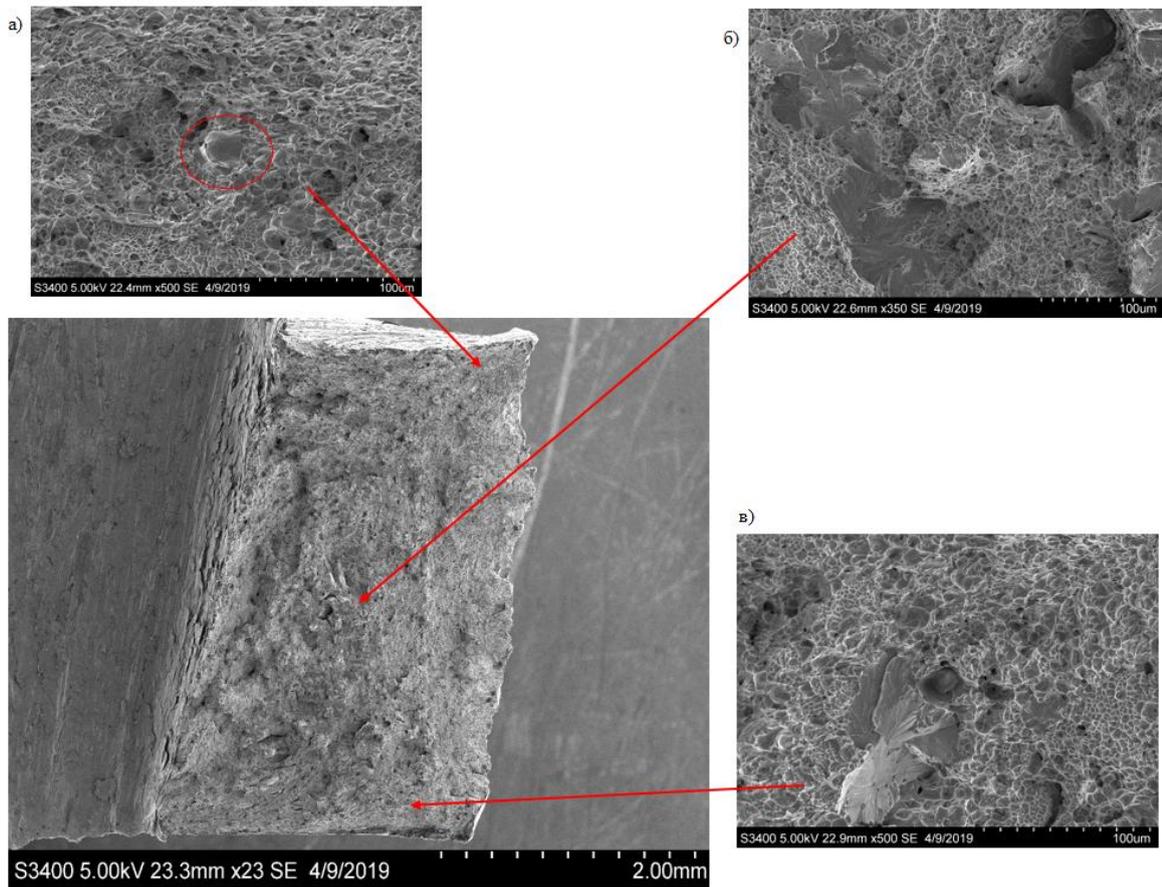


Рисунок 6 – Излом по металлу шва

Анализ поверхности излома на РЭМ показал наличие зоны с хрупкой составляющей по границе дендритного кристалла, а также поры внутри второго валика сварного образца. Микроструктура поперечного сечения образца №2 сварного соединения приведена на рисунке 7.

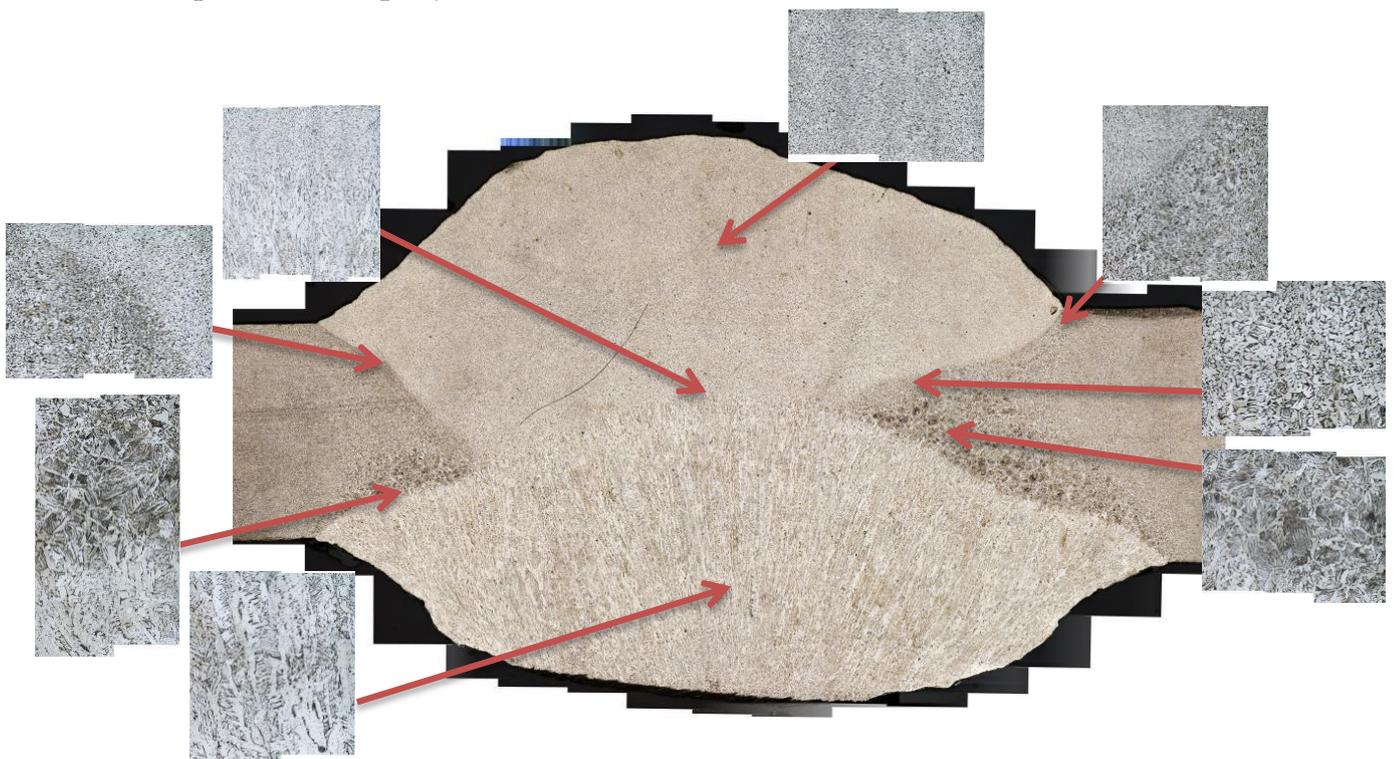


Рисунок 7 – Микроструктура поперечного сечения образца №2

Из рисунка 7 видно, что отсутствует непровар, то есть обеспечено взаимное перекрытие валиков. Так же как и в образце №1 присутствует различная структура валиков. Несплошности отсутствуют.

Испытания микротвердости по сечению сварного соединения производилось на отполированных и протравленных шлифах, методом вдавливания алмазной пирамиды с углом между противоположными гранями 136°. Нагрузка 200 гр. С помощью микроскопа микротвердомера по диагоналям отпечатка индентора фиксировалось значение микротвердости. Микротвердость измерялась по средней линии сечения, начиная с зоны основного металла до середины сварного шва. Графики распределения микротвердости по сечению представлены на рисунке 8.

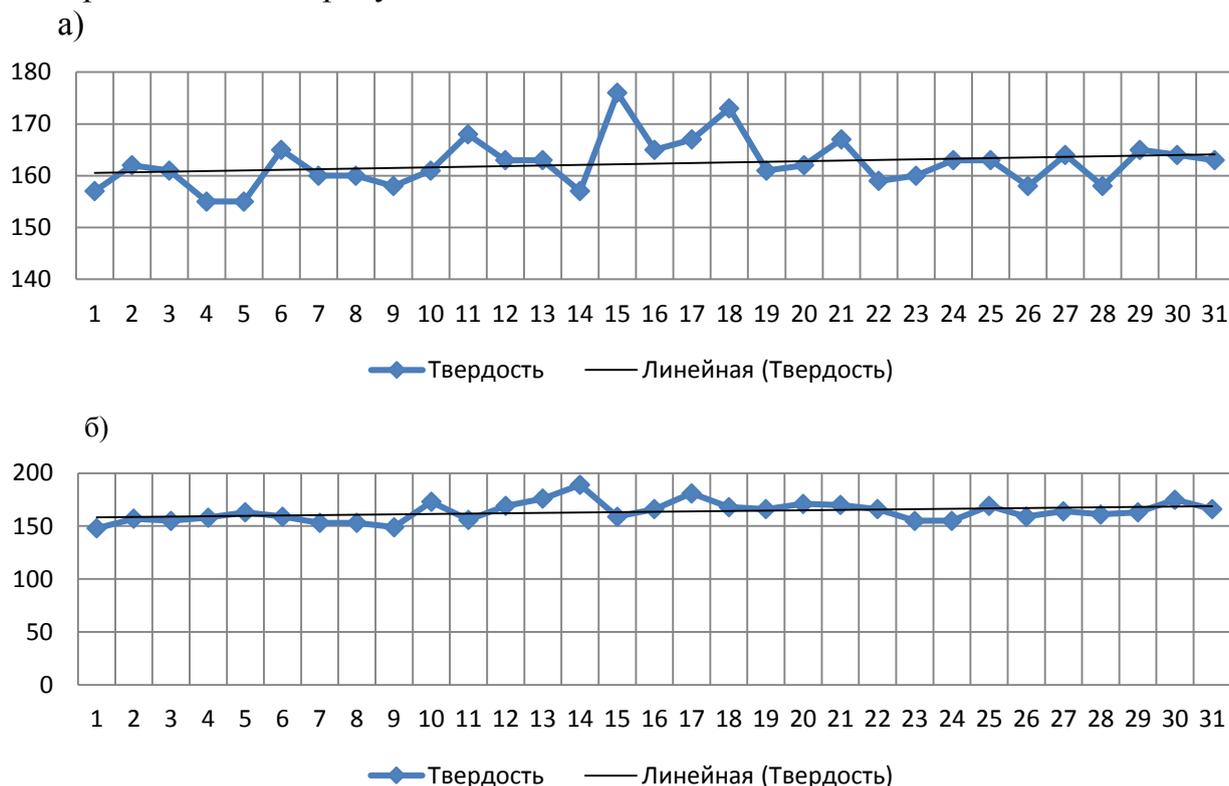


Рисунок 8 – Микротвердость сечения образца №2
а) валик №2; б) валик №1

Общий анализ распределения микротвердости показывает, что сварной шов имеет равномерную твердость, начиная с зоны основного металла до середины сварного шва.

Развитость границ оценивалась фрактальной размерностью, которая определялась с помощью программы Image-Pro Plus. На рисунке 9 приведены результаты измерения и расчета количественных показателей периметра и площади микроструктурных объектов.



Рисунок 9 – Гистограмма распределения фрактальной размерности

Размерность фракций образца №2 в зонах наплавленного металла и рекристаллизации меньше чем в зоне основного металла, а размерность фракции зоны перегрева больше. Разница в размерности этих участков не сильно отличается друг от друга, вследствие этого можно предположить, что физические и механические свойства этих участков будут не сильно разниться друг от друга.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Наличие шлакоотвалов говорит об отсутствии эффективных технологий переработки металлургических шлаков. Химический анализ взятых проб шлаков с предприятия ООО «Торэкс-Хабаровск», завод «Амурсталь» показывает наличие оксидов железа около 60%. Поэтому нахождение способа извлечения металлических материалов из шлака является весьма актуальной задачей.

2. Термодинамический анализ реакции восстановления элементов из шлака показывает эффективность процесса при температурах (1473-1773 К). Проведенные опыты подтверждают термодинамические расчеты и показывают возможность эффективного извлечения металлических материалов из шлака путем жидкофазного восстановления с использованием электродугового переплава так как его применение позволило восстановить >30% от общей массы шлака.

3. Полученный при электродуговом переплаве полупродукт может быть использован в качестве шихты при производстве стали, а оставшийся шлак имеет состав и свойства для преобразования в сварочные материалы

4. Полученные сварные соединения удовлетворяют требованиям ГОСТ 8713-79 – соединения С7 при использовании экспериментального флюса. Анализ распределения микротвердости по сечению сварного шва свидетельствует об отсутствии областей имеющих напряженное состояние.

5. В процессе анализа микроструктуры сварных соединений полученных при использовании экспериментального флюса обнаружен эффект полного изотермического отпуска первого валика вторым, который может быть объяснен следующим образом: флюс позволяет аккумулировать тепловую эффективность и равномерно ее распределять по все длине сварного шва.