

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.337

Каримова Л.М.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТНОЙ МОДЕЛИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ОКАТЫШЕЙ ЧЕРНОВОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ЗАБАЛАНСОВОЙ РУДЫ

Получены модели эффективного поверхностного натяжения при ударной нагрузке для сырых и высушенных гранул, что позволяет использовать эти модели для оценки сохранности и разрушаемости при транспортировке от гранулятора до шахтной печи.

Ключевые слова: гранулы, медный концентрат, динамическая прочность, эффективное поверхностное натяжение, высота слоя.

The models of the efficient surface stretch under striking load for damp and dried granules are received that allows to use these models for estimation of safety and collapsibility by transportation from granulating plant to roasting shaft furnace.

Keyword: granules, copper concentrate, dynamic strength, efficient surface pull, height layer.

Необходимым условием подготовки медного сырья к обжигу является гранулирование исходного материала. При этом большое значение имеет получение гранул, прочностные характеристики которых должны позволять выдерживать нагрузки, возникающие при транспортировке и перегрузках, а также при переработке в обжиговой печи. Для решения этой задачи требуется изучить прочностные свойства гранул и определить условия получения наиболее прочных окатышей.

Знание прочности окатышей необходимо для прогноза выхода мелочи при частичном разрушении окатышей при их транспортировке и при переработке в обжиговой печи в целях выбора оптимального проектного варианта транспортировки или выдвигания определенных требований по прочности комков для уже выбранной или существующей системы подачи их в агрегат. Избыточное содержание мелочи ухудшает газопроницаемость слоя и приводит к повышенному пылеуносу и механическим потерям исходных материалов.

Исследованию подвергались гранулы, полученные из концентрата, химический состав которого приведен в табл. 1. В качестве связующего использовались смесь из раствора лигносульфонатов (сульфитспиртовая барда $\rho=1,04 \text{ г/см}^3$) и серной кислоты 10%. Концентрат подвергался окатыванию на укрупненном лабораторном грануляторе с диаметром чаши 1,2 м, высота борта 15 см при скорости вращения 20 об/мин и подаче связующего разбрызгиванием. Угол наклона гранулятора составлял 45° . Фракции гранул необходимого размера отсеивали на ситах, класс -10+7 мм ($d_{cp}=8,5 \text{ мм}$). Прочностные характеристики определялись как для сырых, так и подсушенных гранул. Сушку гранул проводили на решетке, под которую подавался нагретый до заданной температуры воздух.

При определении ударной (динамической) прочности окатышей использовалась энергостохастическая модель*, в которой ударная прочность оценивается по

вероятности их разрушения, тождественно равной выходу целых гранул при падении с определенной высоты.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в концентрате, %

Cu	S	Fe	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃
4,3	3,49	3,4	3,05	1,52	1,20	62,04	10,46

Для определения выхода целых гранул в каждом опыте отбирали 100 гранул и задавали высоту при их одновременном сбрасывании. Полученные результаты по определению динамической прочности выхода целых сырых и высушенных при 105°C гранул приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия и результаты опытов по определению характеристик ударной прочности для сырых и высушенных гранул (выход целых гранул, д.е.)

Высота h, м	Сырые гранулы			Высушенные гранулы		
	Опыт 1	Опыт 2	Среднее значение	Опыт 1	Опыт 2	Среднее значение
0,5	0,97	0,99	0,98	0,93	0,83	0,88
0,75	0,97	0,95	0,96	0,91	0,71	0,81
1	0,90	0,87	0,885	0,83	0,68	0,755
1,5	0,76	0,69	0,725	0,61	0,51	0,56
2	0,62	0,57	0,595	0,45	0,38	0,415

Статистическую оценку воспроизводимости экспериментальных данных проверяли по критерию Кохрена

$$G_K = \frac{S_{u,\max}^2}{\sum_{u=1}^n S_u^2} \leq G_{(0,05;f_n;f_u)},$$

где G_K – фактическое; $G_{(0,05;f_n;f_u)}$ – табличное (нормативное) значение критерия Кохрена. Этот критерий

* Малышев В.П., Телешев К.Д., Нурмагамбетова А.М. Разрушаемость и сохранность конгломератов. Алматы: НИЦ «Фылым», 2003. 336 с.

зависит от принятого уровня значимости (точности) статистических расчетов, от числа степеней свободы каждой оценки $f_u = m - 1$ (где m – число параллельных опытов, из которого вычитается единица) и степени свободы независимых оценок $f_n = n$. Далее $S_{u \max}^2$ – наибольшая из всех вычисленных дисперсия; S_u^2 – дисперсия параллельных определений, т.е. разброс результатов повторных опытов в u -м независимом эксперименте относительно своего среднего значения.

Для сырых и высушенных гранул $G_K = 0,538462 < 0,8142$, $G_K = 0,4577 < 0,8142$ соответственно.

Как показывают результаты, критерий Кохрена оказался соблюденным, поэтому для дальнейших процедур рассчитываем ошибку эксперимента через дисперсию воспроизводимости для сырых и высушенных гранул:

$$S_u^2 = \frac{\sum_{p=1}^m (y_{up} - \bar{y}_u)^2}{m-1} = 437,0, \quad S_u^2 = 45,5,$$

где y_{up} – результат p -го параллельного опыта в u -м независимом опыте; \bar{y}_u – среднее арифметическое всех параллельных определений в u -м независимом опыте.

Тогда ошибка эксперимента составит для сырых и сухих гранул соответственно:

$$S_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n S_u^2 = 87,4, \quad S_y = \pm 9,35\%;$$

$$S_y^2 = 9,1, \quad S_\delta = \pm 3,016\%,$$

Доверительный интервал

$$\delta = \pm t_{(0,05;f_y)} S_y / \sqrt{n},$$

где $t_{(0,05;f_y)}$ – статистический коэффициент Стьюдента, учитывающий случайный характер результата эксперимента на основе нормального закона распределения ошибок при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы дисперсии воспроизводимости $f_y = n(m-1)$.

Доверительный интервал равен для сырых гранул 6,0% и для высушенных 10,74%.

Ударная прочность, она же выход целых гранул (в долях единицы), рассчитывалась по вероятностной формуле энергостохастической прочности

$$P_y = 0,5 \left(\frac{2d\gamma gh}{\pi \rho_y} \right)^6, \quad (1)$$

где d – размер (диаметр) гранул, м; γ – насыпная масса гранул, кг/м³; g – ускорение силы тяжести, равное 9,82 м/с²; h – высота падения

гранулы, м; ρ_y – энергия поверхности разрушения (эффективное поверхностное натяжение) при ударной нагрузке, Дж/м².

Эта формула основана на вероятностном характере разрушения под действием любых нагрузок (статических, ударных, термических), в результате чего вероятность разрушения связывается с долей разрушенного материала, а вероятность сохранности – долей оставшегося целым. Физическая сущность энергостохастической прочности непосредственно связывается с энергией вновь образованной поверхности разрушенного материала в размерности Дж/м², либо в тождественно равной ей силе поверхностного натяжения в размерности Н/м. Этой энергии противопоставляется соответствующая энергия нагрузки и их соотношением определяется увеличение или уменьшение выхода разрушенных или целых кусков.

Для расчета энергии поверхности разрушения использовали выражение из формулы (1)

$$\rho_y = \frac{2d\gamma gh}{\pi} \left(\frac{\ln 0,5}{\ln P_y} \right)^{1/6},$$

где P_y – выход целых гранул, доли единицы.

Насыпная масса γ для сырых и высушенных при 105°C составила 1016,0 и 875,2 кг/м³ соответственно. С учетом других постоянных численных значений ($g=9,82$ м/с², π , $d=0,0085$ м) расчетные формулы эффективного поверхностного натяжения выразились для сырых и высушенных гранул:

$$\rho_y = 54,016h \left(\frac{\ln 0,5}{\ln P_y} \right)^{1/6}; \quad (2)$$

$$\rho_y = 46,53h \left(\frac{\ln 0,5}{\ln P_y} \right)^{1/6}. \quad (3)$$

Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Результаты опытов и расчетов по определению характеристик эффективного поверхностного натяжения ρ_y , Н/м, или энергии поверхности разрушения, Дж/м², и динамической прочности сырых и высушенных гранул P_y (д.е.)

h, м	Сырые гранулы				Высушенные гранулы			
	ρ_y^3	$\rho_y(4)$	P_y^3	$P_y(6)$	ρ_y^3	$\rho_y(5)$	P_y^3	$P_y(7)$
0,5	48,6852	50,9995	0,98	0,9848	30,8369	32,657	0,88	0,9134
0,75	64,9493	61,5992	0,96	0,9454	42,5584	42,314	0,81	0,8040
1	72,1388	72,1990	0,885	0,8855	54,0856	51,971	0,755	0,6997
1,5	92,0882	93,3985	0,725	0,7442	71,9037	71,285	0,56	0,5429
2	114,934	114,5980	0,595	0,6147	89,4406	90,599	0,415	0,4430

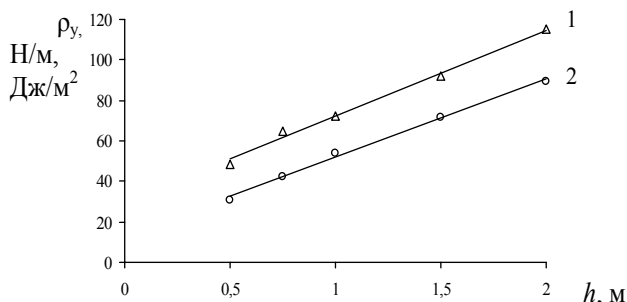


Рис. 1. Зависимость эффективного поверхностного натяжения (энергии поверхности разрушения) от высоты падения гранул: 1 – для сырых гранул; 2 – для высушенных гранул; точки – средние значения; линия – по уравнениям (4), (5)

По данным табл. 3 и рис. 1 нашли аппроксимирующую функцию для сырых и высушенных гранул:

$$\rho = 42,399h + 29,8, \text{ Н/м}, R=0,9930; \tag{4}$$

$$\rho = 38,628h + 13,343, \text{ Н/м}, R=0,9956 \text{ Н/м}. \tag{5}$$

Подставляя уравнения (4), (5) для сырых и высушенных гранул в модель (1), получаем вероятностную модель динамической прочности сырых и высушенных гранул:

$$P_y = 0,5^{\left(\frac{2d\gamma gh}{\pi(43,399h+29,8)}\right)^6}, \tag{6}$$

$$P_y = 0,5^{\left(\frac{2d\gamma gh}{\pi(38,628h+13,343)}\right)^6}. \tag{7}$$

Полученные результаты ударной прочности по (6), (7) проверяли на адекватность экспериментальных и расчетных зависимостей по коэффициенту корреляции R, который составил для сырых и высушенных гранул 0,9939 и 0,9757 соответственно, его значимости $t_R=141,300 > 2$, $t_R=35,27 > 2$. Данные для сырых и высушенных гранул представлены на рис. 2 и в табл. 3.

Для проверки и подтверждения модели (7) для высушенных гранул проведено сбрасывание гранул (100 шт.) диаметром 0,01 м с высоты 1 м, при этом доля целых гранул составила 0,4, а по расчету (ф-ла (7)) – 0,39.

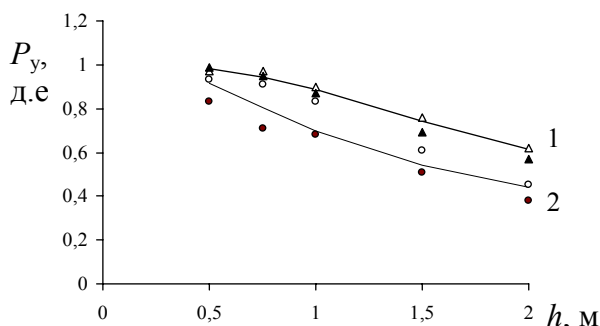


Рис. 2. Зависимость ударной прочности гранул от высоты падения: 1 – для сырых гранул; 2 – для высушенных гранул; точки – по экспериментальным данным (опыты 1, 2) для сырых и высушенных гранул; линии – по уравнениям (6), (7) соответственно

По уравнениям (6), (7) возможно рассчитать номограмму для определения ударной прочности, в которой можно варьировать высоту падения и диаметр гранул при известной насыпной массе (табл. 4, 5).

Таблица 4

Номограмма ударной прочности сырых гранул

d, м \ h, м	0,005	0,007	0,0085	0,010	0,012
0,4	0,9997	0,9979	0,9933	0,9827	0,9479
0,5	0,9993	0,9952	0,9848	0,9602	0,8859
0,75	0,9976	0,9826	0,9454	0,8618	0,6414
1	0,9949	0,9628	0,8855	0,7244	0,3819
1,2	0,9923	0,9435	0,8299	0,6099	0,2285
1,5	0,9878	0,9119	0,7442	0,4568	0,0964
1,8	0,9831	0,8799	0,6636	0,3371	0,0389
2	0,9800	0,8592	0,6147	0,2752	0,0212

Примечание. Выделены значения, в которых выход разрушения гранул более 20%.

Таблица 5

Номограмма ударной прочности высушенных гранул (при 105°С)

d, м \ h, м	0,005	0,007	0,0085	0,010	0,012
0,4	0,9979	0,9843	0,9507	0,8745	0,67013
0,5	0,9962	0,9721	0,9134	0,7864	0,4879
0,75	0,9910	0,9343	0,8040	0,5608	0,1778
1	0,9853	0,8946	0,6997	0,3880	0,0592
1,2	0,9809	0,8652	0,6286	0,2921	0,0253
1,5	0,9750	0,8265	0,5429	0,1980	0,0079
1,8	0,9698	0,7942	0,4778	0,1411	0,0028
2	0,9668	0,7757	0,4430	0,1154	0,0015

Приечание. Выделены значения, в которых выход разрушения гранул более 20%.

Выводы

Получены значимые модели эффективного поверхностного натяжения при ударной нагрузке для сырых и высушенных окатышей, что позволяет использовать эти модели для оценки сохранности и разрушаемости при транспортировке от гранулятора до шахтной печи.

Как показывают результаты, ударная прочность для сырых и сухих окатышей по эффективному поверхностному натяжению обнаруживает закономерное понижение. Ударная прочность сырых гранул в сравнении с высушенными отличается пластическим характером разрушения, т.е. предварительной деформацией, поэтому ρ_y для них выше. Это подтверждается обработкой данных для сухих гранул, которым свойственно хрупкое разрушение. Сухие гранулы размером более 10 мм при падении с высоты 1,2 м разрушаются более чем на 70%. Поэтому для допустимого разрушения окатышей не более 10% необходимо огра-

ничить высоту падения величиной 0,5 м, т.е. с обеспечением выхода целых гранул 91,34% для окатышей размером в среднем 8,5 мм.

Проверка в лабораторных условиях вероятност-

ных моделей ударной прочности окатышей определяется высокой точностью, находящейся в пределах 5%, что вполне достаточно для технологических оценок в промышленных условиях.

УДК 669.01

Журавлева Е.Н., Дроздова Т.Н., Пономарева С.В., Кирик С.Д.

МИГРАЦИЯ ЖЕЛЕЗА С ПОВЕРХНОСТИ АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

На основе данных сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и спектроскопии рассматривается коррозия двухкомпонентных сплавов на основе железа, используемых в качестве анода, при высокотемпературном электролизе алюминия в криолитноглиноземном расплаве.

Ключевые слова: электролитическое получение алюминия, электролиз глинозема, металлические инертные аноды, механизм коррозионного разрушения.

Based on data from scanning electron microscopy, X-ray diffraction and spectroscopy is considered corrosion-component iron-based alloys used as the anode, the high-temperature electrolysis of aluminum cryolite-alumina melt.

Keywords: electrolytic production of aluminum and alumina electrolysis, metal inert anodes, mechanism of corrosion.

Введение

Исследования по инертным анодам связаны с одним из основных направлений модернизации современной алюминиевой промышленности [1]. Их использование обещает революционное изменение экологических последствий и снижение себестоимости производства алюминия. Однако, судя по литературным данным, оптимальный материал инертных анодов для внедрения в производство пока не найден [2-4]. В широкомасштабных исследованиях рассмотрено большое количество керамических, металлокерамических и металлических материалов. Наибольшие перспективы связывают с металлическими сплавами, однако их серьезным недостатком является коррозия в криолит-глиноземном расплаве в условиях анодной поляризации.

Механизмы коррозионного разрушения анодов исследовались в отечественной и зарубежной литературе [2,4-7]. Принято считать [6], что коррозия металлокерамических анодов обусловлена химическим растворением в электролите. Разрушение идет при межзеренной диффузии криолита в глубь поверхности [7]. Для коррозии металлических анодов [5] различают два механизма. В первом происходит окисление поверхностного слоя анода до $NiFe_2O_4$; NiO ; Fe_2O_3 . Во втором электролит проникает по границам зерен сплава в глубь анода, реализуя механизм канально-диффузионной деградации [1,4], и насыщает поверхность кислородом, который окисляет сплав до оксидов. Однако многие важные детали разрушения остаются непонятными, например: механизм химической коррозии, роль выделяющегося кислорода, условия образования шпинельных фаз на поверхности анода и некоторые другие. Совершенствование материала анода требует уточнения упомянутых деталей и, в целом, механизма коррозионного разрушения.

В настоящей работе на примере двухкомпонентных сплавов железа на основе данных рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа уточняется механизм коррозии анода.

Экспериментальная часть и методы исследования

Электролиз проводили в лабораторных условиях в электрохимической ячейке с вертикальными цилиндрическими анодами диаметром 8-10 мм, химический состав которых приведен в табл. 1. При подготовке образцов аноды первоначально заливались пластмассой и разрезались в поперечном сечении. Микрошлифы изготавливали на автоматизированных шлифовально-полировальных станках Saphir 520 (Germany). Микроструктурный анализ проводили на микроскопе Axio Observer.A1m, Carl Zeiss. Съемку рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре D6000 «Shimadzu». Микрорентгеноспектральный анализ был выполнен на растровом электронном микроскопе EVO 50 HVP (Carl Zeiss) с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments) при токе 200-230 pA и ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение микроструктуры сплава получали на микрошлифах с использованием BSE детектора – обратно рассеянных электронов и зонда электронного излучения.

Результаты и обсуждение

Исследование коррозии при электролизе прослеживали на группе анодов из сплавов на основе железа с добавлением 10% масс. легирующих элементов (табл. 1).

Таблица 1

Составы сплавов

Обозначение образцов	Легирующий элемент конц. (масс.%)
Ж100	
Н10	Ni, 10
М10	Cu, 10
Х10	Cr, 10
Мн10	Mn, 10
А10	Al, 10
Т10	Ti, 10