- №2 - охлаждение в тонкостенной форме на воздухе;

- №3 - замедленное - охлаждение клинообразной отливки в форме.

Сталь выплавлялась в индукционной печи емкостью 1 тонна. Температура плавки 1750˚С, температура заливки в форму 1730˚С. В литом состоянии твердость отливок составила: вариант №1 -52 и 56 HRC (структура мартенсит), вариант №2 – 46 HRC , вариант № 3 – 50 и 52 HRC (структура мартенсит, бейнит, аустенит остаточный). В вариантах №1 и №3 первое значение твердости соответствует образцам из массивной части клина, второе - из тонкого его окончания. Затем проводился отжиг отливок по режиму: 870˚С, выдержка 15 мин; подстуживание на воздухе до 710 ˚С, выдержка 5 часов и далее охлаждение на воздухе.

После отжига твердость отливок составила: вариант № 1- 18 и 22 HRC, вариант № 3 – 15 и 20 HRC.Структура во всех вариантах обработки – сорбит.

Далее отливки подвергались упрочняющей термической обработке. Варьировались: температура закалки 980 ˚С и 1080 ˚С, температура отпуска 570 ˚С и 610 ˚С , реализовывался однократный или двукратный отпуск.

Исследования показали, что мартенситная структура в отливках стали 2Х5МФНС имеет место даже при их замедленном охлаждении в форме. После отжига в форсированно охлажденных отливках отмечена более дисперсная сорбитная структура. Установлено, что после закалки и отпуска при температуре 610 ˚С форсированно охлажденные отливки имеют более высокий уровень прочности, чем медленно охлажденные. При температуре отпуска 570 ˚С ситуация противоположная.

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ И ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РЕАКТОРЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Э.М. Кольцова, Ю.В. Гаврилов, Н.Г. Дигуров, В.В. Скудин, Ю.П. Байчток, Е.А. Абубакарова, А.В. Женса, Т.В. Мещерякова

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
zhenja_A@bk.ru, kolts@muctr.ru

Цель данной работы заключалась в создании установки, состоящей из двух блоков (блок синтеза, блок адсорбционной очистки), по получению путем каталитического пиролиза углеводородного сырья двух целевых продуктов: углеродных нанотруб, водорода (степень чистоты 99,95%).

Для выполнения этой цели были решены следующие задачи:

- разработана математическая модель кинетики синтеза углеродных нанотруб путем каталитического пиролиза метана;

- на кинетической установке исследована кинетика синтеза углеродных нанотруб;

- на основе экспериментальных данных и математического моделирования определен механизм синтеза углеродных нанотруб;

- разработана математическая модель реактора непрерывного действия по синтезу углеродных нанотруб и получению водорода путем каталитического пиролиза метана;

- на основе математического моделирования найдены оптимальные условия протекания синтеза углеродных нанотруб в реакторе непрерывного действия;

- разработана конструкторская техническая документация по созданию реактора непрерывного действия;

- изготовлен реактор непрерывного действия по получению углеродных нанотруб и водорода;

- разработана конструкторская техническая документация на блок адсорбционной очистки водорода;

- изготовлен блок адсорбционной очистки водорода;

- проведены монтаж, наладка и пуск блоков адсорбционной очистки и реактора непрерывного действия по получению углеродных нанотруб и водорода;

- проведены испытания реактора непрерывного действия по получению углеродных нанотруб и водорода, а также блока адсорбционной очистки водорода.

Для построения математической модели кинетики синтеза углеродных нанотруб рассматривается кинетическая схема:

1. $Kt + CH_4 = [CH_3\text{-}Kt] + H$
2. $[CH_3\text{-}Kt] + H = [CH_2\text{-}Kt] + H_2$
3. $[CH_2\text{-}Kt] + H = [CH\text{-}Kt] + H_2$
4. $[CH\text{-}Kt] + H = [C\text{-}Kt] + H_2$
5. $[C\text{-}Kt] = C_{НТ} + Kt$
6. $[C\text{-}Kt] = [C_A\text{-}Kt]$
7. $Kt + H_2 = [H\text{-}Kt] + H$
8. $[H\text{-}Kt] + H = Kt + H_2$

Под обозначением Kt в приведенной схеме подразумевается один активный центр на поверхности катализатора, на который может адсорбироваться одна молекула газофазного компонента.

В соответствии с приведенной кинетической схемой, механизм разложения метана на катализаторе проходит в несколько стадий. На первом этапе происходит диссоциативная адсорбция молекулы метана на поверхности катализатора с образованием адсорбированного метильного радикала $[CH_3\text{-}Kt]$ и атомарного водорода (реакция 1). Затем протекает последовательная дегидрогенизация адсорбированного метильного радикала до образования адсорбированного на поверхности катализатора атомарного углерода [C-Kt] (реакции 2-4). Образовавшийся адсорбированный углерод может перейти в одно из двух возможных состояний: встроиться в структуру растущего НВ ($C_{НВ}$ в реакции 5), либо отложиться в виде аморфной (или графитизированной) фазы ($[C_A\text{-}Kt]$ в реакции 6). Во втором случае происходит так называемая блокировка поверхности катализатора, т.к. при этом не освобождаются активные центры на поверхности катализатора, и на

этих центрах невозможно протекание дальнейших химических превращений. Параллельно с адсорбцией метана протекают и процессы адсорбции-десорбции водорода на поверхности катализатора (реакции 7 и 8).

Уравнения математического описания в общем виде можно разделить на следующие группы:

Уравнения изменения концентраций компонентов сплошной фазы;

Уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы.

Каталитический пиролиз метана проводится в изотермических условиях, поэтому уравнение теплового баланса не используется.

Общий вид уравнений изменения концентраций компонентов сплошной фазы следующий:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r}, \qquad (1)$$

где v_1 – линейная скорость газовой смеси; C_i и D_i – соответственно, концентрация и коэффициент диффузии i-го газофазного компонента; t – координата времени; x и r – соответственно, продольная и поперечная координаты реактора (начало отсчета для оси x – точка входа газовой фазы в аппарат, для оси r –ось аппарата).

Для решения уравнений (1) использовались следующие начальные условия:

$$C_i(t=0,x,r) = C_i^0(x,r) \qquad (2)$$

Граничные условия для уравнения (1) учитывают приток реагентов в аппарат вместе с исходной смесью, а также приход-уход газофазных компонентов в результате протекания реакций на катализаторе:

$$1.\ \begin{cases} C_i(x=0,r) = C_i^{вх}(r) \\ \left.\dfrac{\partial C_i}{\partial x}\right|_{x=l} = 0 \end{cases} \qquad (3)$$

$$2.\ \begin{cases} D_i \left.\dfrac{\partial C_i}{\partial r}\right|_{r=0} = \begin{cases} \sum\limits_j \nu_j^i \tilde{W}_j^i, & x = l/2 \\ 0, & x \neq l/2 \end{cases} \\ D_i \left.\dfrac{\partial C_i}{\partial r}\right|_{r=D/2} = 0 \end{cases} \qquad (4)$$

Здесь l и D – соответственно, длина и диаметр аппарата; $C_i^{вх}$ – концентрация газового компонента на входе в реактор; $\sum\limits_j \tilde{W}_j^i$ – сумма скоростей образования и расходования компонента газовой фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(м^3 с); ν_j^i – стехиометрический коэффициент i-го компонента

газовой фазы в j-й поверхностной реакции; $\widehat{W}_j$ – скорость j-й поверхностной реакции, моль/(м^3 с).

Уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \widetilde{C}_i}{\partial t} = \sum_j \widetilde{W}_j^i , \qquad (5)$$

где $\widetilde{C}_i$ - поверхностная концентрация компонента твердой фазы, приведенная к единице массы катализатора; $\sum_j \widetilde{W}_j^i$ - сумма скоростей образования и расходования i-го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора (j = 1…4).

Для снятия кинетических кривых эксперимент проводили на экспериментальной установке. В лабораторном реакторе находилась лодочка с катализатором, связанная с торсионными весами. В реактор подавался углеводородный газ, на катализаторе образовывались углеродные нанотрубы, а торсионные весы фиксировали изменения их массы. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных данных были определены кинетические кинетические константы математической модели кинетики синтез углеродных нанотруб. Так для одного из изучаемых катализаторов кинетические константы представлены в табл. 1.

Была разработана математическая модель шнекового реактора непрерывного действия по получению углеродных нанотруб с производительностью 30-50 г/час и водорода с производительностью 100 л/час. С использованием найденных кинетических параметров процесса были определены оптимальные режимы работы реактора непрерывного действия для получения двух типов наноструктур: малослойных углеродных нанотруб, углеродных нановолокон.

Таблица 1

Кинетические константы математической модели.

№ стадии		$\widetilde{k}_j^0$	$\widetilde{E}_j$, кДж/моль
1	$Kt + CH_4 \rightarrow [CH_3\text{-}Kt] + H$	$1{,}08\cdot10^2$	103,5
2	$[CH_3\text{-}Kt] + H \rightarrow [CH_2\text{-}Kt] + H_2$	$1{,}07\cdot10^{-3}$	10,3
3	$[CH_2\text{-}Kt] + H \rightarrow [CH\text{-}Kt] + H_2$	$1{,}07\cdot10^{-3}$	10,3
4	$[CH\text{-}Kt] + H \rightarrow [C\text{-}Kt] + H_2$	$1{,}07\cdot10^{-3}$	10,3
5	$[C\text{-}Kt] \rightarrow C_{HT} + Kt$	$2{,}61\cdot10^4$	6,62
6	$[C\text{-}Kt] \rightarrow [C_A\text{-}Kt]$	$1{,}8\cdot10^9$	100,1
7	$Kt + H_2 \rightarrow [H\text{-}Kt] + H$	$1{,}24\cdot10^2$	72,6
8	$[H\text{-}Kt] + H \rightarrow Kt + H_2$	$7{,}23\cdot10^2$	53,2

Принцип действия установки заключается в следующем. Исходный углеводородный газ подается из емкости через блок сероочистки в реакторный блок, включающий шнековый реактор. Образующаяся в результате реакции смесь с высоким содержанием водорода, углеводородов C_1-C_4 подается в блок отделения углеводородных газов, представляющий собой блок адсорбционной очистки. После отделения углеводороды возвращаются в реактор, а обогащенный водородом газ направляется на склад.

Катализатор пиролиза непрерывно подается из бункера в реакционный канал реактора. Полученный углеродный материал извлекается из реактора в приемный бункер. Перед нагревом реактор продувается инертным газом с целью удаления воздуха, попавшего в реактор во время технических остановок и планово-предупредительных ремонтов.

Нагрев реактора осуществляется, в зависимости от технологических возможностей производства, например при помощи газовых горелок, работающих на смеси пропан-бутана с воздухом. Газ, выходящий из блока выделения водорода и содержащий углеводородные газы, также может сжигаться на горелках.

Блок регуляторов расходов газов включает в себя баллон с углеводородным сырьем, вентили подачи газов, манометр, вентиль точной регулировки подачи газов в реактор. Реакторный блок состоит из стального шнекового реактора с печью резистивного нагрева и термоизоляции, кожуха, выполненного из нержавеющей стали. Концы обмотки печи выведены на разъем, закрепленный на кожухе реактора. На торцах реактора расположены загрузочный и приемный бункера, выполненные из нержавеющей стали. На одном из фланцев расположены патрубки для ввода углеводородного газа и размещения термопары, а также один запасной патрубок, закрываемый заглушкой. На втором фланце расположены два патрубка: один для вывода газообразных продуктов каталитического пиролиза углеводородов, другой для термопары. Для охлаждения концов реактора в схеме предусмотрена подача воды на штуцера фланцев и отвод горячей воды в линию сброса.

Были проведены испытания реактора непрерывного действия и блока адсорбционной очистки. При режиме, обеспечивающем выход углеродных нановолокон, образуются нановолокна с диаметром 30-50 нм; при режиме, обеспечивающем выход углеродных нанотруб, образуются нанотрубы с диаметром 8 нм.

Блок адсобрционной очистки обеспечивает степень чистоты 99,95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-00357-а), в рамках государственных контрактов с Роснаукой (контракт 02.513.12.3090, контракт 02.740.11.0475), и при поддержке

гранта Федерального агентства по образованию по программе "Развитие научного потенциала высшей школы", регистрационный номер 2.1.1/2104.

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВОГО ТВЁРДОГО СПЛАВА СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских

Сибирский государственный индустриальный университет Новокузнецк, Россия

Карбидовольфрамовые твёрдые сплавы группы ВК остаются основным материалом при производстве различного инструмента. Одной из причин образования дефектов, возникающих в рабочем слое вставки из твёрдого сплава, является абразивный износ поверхности. Для повышения долговечности этого инструмента, уменьшения коэффициента трения, увеличения трещиностойкости на твёрдосплавных пластинах используют новые виды покрытий. При этом стоимость пластин из твёрдого сплава с покрытием возрастает на 15 ÷ 20%, в то время как стойкость инструмента повышается в 2 ÷ 9 раз. В нашей стране, а также за рубежом ведутся исследования по созданию таких износостойких покрытий, в частности, в США около 35% твёрдосплавного инструмента выпускается с покрытиями [1].

Большой резерв повышения долговечности твёрдосплавных изделий может заключаться в применении поверхностных методов упрочнения, используя концентрированные потоки энергии [2 – 5]. Одним из способов такой обработки является электровзрывное легирование (ЭВЛ) [6]. Данный способ может быть применим с целью поверхностного упрочнения твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама, которыми оснащают горно-режущий инструмент, а также используют при упрочнении прокатных валков, твёрдосплавных волок, аппаратов высокого давления.

Целью настоящей работы явилось получение с помощью ЭВЛ на поверхности твёрдых сплавов ВК10КС, ВК15КС упрочнённого слоя.

Сущность способа упрочнения поверхности карбидовольфрамового твёрдосплавного инструмента, включающий импульсное облучение обрабатываемой поверхности ионным компонентом плазменной струи, состоит в том, что в качестве источника ионного компонента используют продукты электрического взрыва проводника. Это может быть тонкая фольга металла или сплава (титановая или алюминиевая фольга), углеграфитовые волокна. Облучение проводили в импульсном режиме, обеспечивающем интенсивность воздействия на поверхность в интервале 5,0 ÷ 7,6 ГВт/м^2. Одновременно легирование поверхности твёрдого сплава осуществляют с помощью порошков химических веществ и соединений, например, алмазной пудрой, бором, карбидом кремния, кото-