

Литейное производство Casting

Научная статья
УДК 621.793 + 669.01./09
DOI: 10.14529/met230302

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ОТЛИВКИ МЕДНЫХ АНОДОВ

С.С. Озеров¹, OzerovSS@nornik.ru
Д.М. Богатырев¹, BogatyrevDM@nornik.ru
А.Д. Бородин², VorodinAD@nornik.ru
Н.Н. Султанов¹, SultanovNN@nornik.ru

¹ ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

² Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия

Аннотация. Розлив меди в аноды является завершающей стадией огневого рафинирования меди. В настоящее время на медном заводе ПАО «ГМК «Норильский Никель» для предохранения изложниц от быстрого изнашивания и предотвращения приваривания к ней анодов при розливе изложницы поливают раствором термостойкой обмазки на основе диоксида кремния. Слои обмазки, оставшийся на аноде, приводит к увеличению выхода шлама на стадии электролиза, а также к усложнению дальнейшего процесса переработки шлама. В связи с этим целью данной работы являлся подбор обмазки, предотвращающей возможность заражения анодов диоксидом кремния. Таким образом, в работе в качестве огнеупорного наполнителя обмазки использовался материал, не содержащий в своем составе шлакообразующих компонентов, – графит. Поскольку графит плохо смачивается водой, возникает проблема создания суспензии с равномерно распределенным по всему объему графитом. В качестве связующего в данной работе использовались водные растворы поливинилового спирта, лигносульфоната, а также мездрового клея. По результатам исследований отмечается образование газовой пористости и неровностей получаемых анодов при использовании в роли связующего водного раствора лигносульфоната и мездрового клея. Кроме того, по результатам исследований отмечается накопление минеральной составляющей в составе огнеупорного наполнителя при использовании водного раствора лигносульфоната. При использовании в качестве связующего мездрового клея отмечается наличие зловонного запаха, а также повышенный расход данного типа связующего. Таким образом, установлено, что оптимальными свойствами для использования в качестве огнеупорной краски обладает комбинация «поливиниловый спирт – графит». В целях оптимизации технологических параметров использования связующего и огнеупорного наполнителя проведены исследования седиментационной устойчивости, а также кроющей способности рекомендуемой антипригарной краски.

Ключевые слова: анод, антипригарная краска, графит, изложница, литье, медь, огнеупорный наполнитель, поливиниловый спирт, пригар, противопригарное покрытие, розлив, связующее

Для цитирования: Исследование перспективных составов для отливки медных анодов / С.С. Озеров, Д.М. Богатырев, А.Д. Бородин, Н.Н. Султанов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2023. Т. 23, № 3. С. 16–29. DOI: 10.14529/met230302

Original article
DOI: 10.14529/met230302

STUDY OF PERSPECTIVE COMPOSITIONS FOR CASTING COPPER ANODES

S.S. Ozerov¹, OzerovSS@nornik.ru
D.M. Bogatyrev¹, BogatyrevDM@nornik.ru
A.D. Borodin², BorodinAD@nornik.ru
N.N. Sultanov¹, SultanovNN@nornik.ru

¹ Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia

² MMC Norilsk Nickel's Polar Division, Norilsk, Russia

Abstract. Casting of copper into anodes is final stage of copper pyrorefining. Currently at Copper plant of Norilsk Nickel MMC PJSC in order to protect casting form from rapid wear and prevent welding of anodes to it during casting, the casting forms are filled with a solution of heat-resistant coating based on silicon dioxide. The coating layer remaining on the anode results in slime yield increase at the stage of electrolysis, as well as complication of further slime processing. In this regard, the purpose of this study was to select a coating that prevents the possibility of anodes contamination with silicon dioxide. Thus, the material described in the study and used as a refractory filler of the coating that does not contain slag-forming components in its composition is graphite. Since graphite is poorly wetted, there is a problem of creating a slurry with graphite distributed evenly over the entire volume. Aqueous solutions of polyvinyl alcohol, lignosulfonate and hide glue are used as a binder in the study. According to research, formation of gas porosity and irregularities of the obtained anodes is noted when aqueous solution of lignosulfonate and hide glue are used as a binder. In addition, according to research, accumulation of mineral component in the refractory filler composition is noted when using an aqueous solution of lignosulfonate. When using hide glue as a binder, a stinking odor is noted, as well as increased consumption of this type of binder. As it follows from this study, polyvinyl alcohol-graphite combination has the optimal properties as a refractory paint. In order to optimize the process parameters for application of a binder and a refractory filler, studies of sedimentation stability, as well as the hiding power of the recommended non-stick paint, were carried out.

Keywords: anode, non-stick paint, graphite, casting form, casting, copper, refractory filler, polyvinyl alcohol, burning, non-stick coating, filling, binder

For citation: Ozerov S.S., Bogatyrev D.M., Borodin A.D., Sultanov N.N. Study of perspective compositions for casting copper anodes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy.* 2023;23(3):16–29. (In Russ.) DOI: 10.14529/met230302

Введение

В настоящее время при розливе медных анодов МЗ используется обмазка на основе SiO₂. Материал обмазки частично сохраняется на анодах и впоследствии переходит в шлам электролитных ванн. Диоксид кремния не только увеличивает объем шлама, но и существенно осложняет технологию его переработки. Целью данной работы является поиск антипригарной обмазки, не коллектирующей впоследствии в шламе электролитных ванн ЦЭМ МЗ либо удаляемой из шлама при промывке или на головных операциях (обжиг – выщелачивание) при переработке в МЦ МЗ, и разработка технологии розлива медных анодов МЗ, исключающей вероятность заражения отливок SiO₂ и CaO.

Перед стартом экспериментальных исследований был проведен анализ научно-тех-

нической литературы по опыту использования различных противопригарных покрытий при литье медных изделий. Согласно промышленному опыту медеплавильных производств для предотвращения пригара при отливке медных анодов наибольшее распространение получило использование сульфата бария. Сульфат бария ранее использовался в качестве противопригарного покрытия, но по различным причинам от его использования отказались. Сведений о применении каких-либо других противопригарных покрытий при отливке медных анодов в открытых источниках не обнаружено, поэтому для поиска перспективных вариантов проанализированы публикации, посвященные технологиям литья медных сплавов. На основании анализа научно-технической литературы установлено, что основными компонентами любого противопри-

гарного покрытия являются: огнеупорный наполнитель, предотвращающий пригар отливки к изложнице; связующее, обеспечивающее сплошность покрытия и способность его прочно удерживаться на поверхности изложницы; дисперсионная среда, являющаяся носителем двух первых компонентов. В наибольшей степени задачам исследований удовлетворяют противопопригарные покрытия и краски, в которых роль огнеупорного наполнителя выполняют углеродистые материалы [1–10].

Материалы, используемые в исследовании, и методика проведения эксперимента

Для проведения исследований была изготовлена изложница из анодной меди (рис. 1). Габариты изложницы были приняты на основании коэффициентов подобия в сравнении с промышленной изложницей для отливки 2 кг лабораторного анода прямоугольной формы: высота 10 мм, ширина 150 мм, длина 180 мм.

В качестве объекта исследований использовалась черновая медь. По данным химиче-

ского анализа содержание примесей в черновой меди следующее, % масс.: 0,325–0,354 Ni; 0,007–0,088 S.

В качестве контрольного образца огнеупорного наполнителя обмазки, используемой в данный момент при отливке анодов МЗ, использовался мертель огнеупорный алюмосиликатный. Химический состав пробы контрольного образца приведен в табл. 1. В качестве углеродистого огнеупорного наполнителя использовался графитовый порошок, полученный при измельчении графитированных электродов производства ОАО «Энергопром – Челябинский электродный завод», выпускаемых согласно ТУ 1911-109 -52-2010.

В качестве связующих веществ использовались водные растворы поливинилового спирта (ПВС) PVA 088-50 производства Sinopec Sichuan Vinylon Works (Китай), лигносульфоната технического марки (ЛСТ) А ОАО «Кондопога», мездровый клей (табл. 2). Водные растворы данных материалов одновременно выполняли роль связующих веществ и дисперсионной среды. Выбор данных

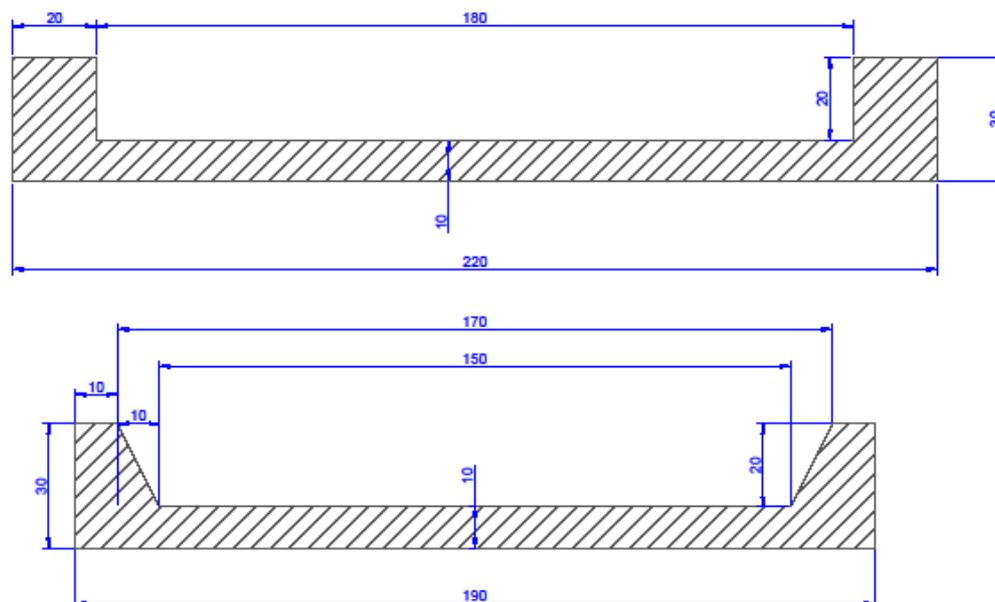


Рис. 1. Схема лабораторной изложницы
Fig. 1. Laboratory mold diagram

Содержание основных компонентов в огнеупорных наполнителях

Таблица 1

Content of main components in refractory fillers

Table 1

Наполнитель	Содержание, % масс.								
	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	C	S	п.п.п.
Мертель	1,28–1,34	43,4–46,3	0,245–0,262	35,0–35,6	0,39–0,41	0,31–0,34	0,250		2,65–2,69
Графит		0,35	0,077	0,26	0,036	< 0,1	95,3	0,38	

Содержание основных компонентов в связующих материалах в твердом виде

Таблица 2

Content of main components in binding materials in solid form

Table 2

Тип связующего	Содержание, % масс.						
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	C	S
Мездровый клей	0,18	0,28	< 0,050	0,055	0,37	44,6	0,60
Лигносульфонат		0,29			8,22	46,1	4,20

материалов в качестве связующих веществ обусловлен результатами ранее выполненных исследований, показавших их наибольшую эффективность [11–13].

Исследования проводились на базе индукционной печи – ТГИЛ 6.799. С целью предотвращения окисления меди кислородом воздуха плавку проводили в графитовых тиглях, а медь загружали порционно при достижении в реакционном пространстве температуры ~ 1100 °С. Загрузка очередной порции меди производилась только после полного проплавления ранее загруженной. Одновременно с началом плавления подготовленной навески меди изложница помещалась на нагревательную плитку, после чего включался разогрев плитки. Предварительно положение изложницы выравнивалось по уровню. При достижении температуры изложницы в диапазоне 100–200 °С на ее поверхность наносилась противопопригарная обмазка. Использовались различные способы нанесения противопопригарного покрытия: полив, распыление, обмазка кистью, копчение. После нанесения краски изложница разогревалась до температуры ~ 400 °С, что имитировало состояние изложницы при непрерывной работе карусельной машины. Температура расплава меди во время розлива составляла 1100–1130 °С. С целью поддержания на постоянном уровне расстояния между краем тигля, из которого производился розлив расплава меди, и поверхностью изложницы была изготовлена специальная упорная конструкция для металлургических щипцов. Расстояние между краем тигля и поверхностью изложницы во всех проведенных экспериментах составляло 20–21 см.

Результаты исследований и их обсуждение

Изначально оценивалась эффективность использования в качестве противопопригарной обмазки контрольного образца мертеля огнеупорного, использованного в виде водной суспензии. Использовались два способа нане-

сения обмазки на основе мертеля на изложницу – полив и окрашивание кистью. Установлено, что возникновение пригара лимитируется расходом мертеля. При повышенных расходах мертеля – более 0,4 кг/м² – удается получить аноды без пригара к изложнице. При этом получаемые аноды характеризуются низким качеством, присутствует значительное количество следов газовой пористости и наличие включений огнеупорного наполнителя (области, выделенные красным) (рис. 2).

При снижении расхода мертеля 0,4 кг/м² происходит пригар анода к изложнице, при этом способ нанесения огнеупорного покрытия не влияет (рис. 3).

Основной причиной возникновения пригара является размытие струей расплава меди противопопригарного покрытия и тела изложницы вследствие низкой степени адгезии противопопригарного покрытия к изложнице. Размытие тела изложницы сопровождается образованием каверн на ее поверхности и последующим совместным затвердеванием размытой области и анода. Образующий пригар следует отнести к термическому типу.

Далее выполнена сравнительная оценка использования противопопригарных красок, полученных путем смешения водных растворов различных типов связующих веществ в комбинации с графитом.

Необходимо отметить, что чаще всего товарной формой технического лигносульфоната является 50%-ный водный раствор. Растворы ПВС и мездрового клея необходимо предварительно готовить. При этом приготовление мездрового клея имеет определенные сложности. Для получения концентрированного раствора, обладающего достаточными клеящими свойствами, необходимо предварительно замочить мездровый клей и оставить набухать на 12–24 ч, после чего разваривать его при температуре 60–70 °С на «водяной бане». Характеристики используемых связующих веществ приведены в табл. 3. Отношение между раствором связующего



Рис. 2. Лабораторный анод, полученный при нанесении мертеля окрашиванием кистью
Fig. 2. Laboratory anode obtained by applying mortar with a brush



a)



b)

Рис. 3. Общий вид изложницы (a) и анода (b)
Fig. 3. General view of the mold (a) and anode (b)

Технологические свойства растворов связующих веществ

Таблица 3

Technological properties of binder solutions

Table 3

Наименование	Массовая доля сухих веществ, %	Плотность, г/см ³	Вязкость при 60 °С, сПз	Значение рН, ед.
ПВС	10	1,018	1094	5,65
ЛСТ	50 ± 1	1,297	168	5,08
Мездровый клей	15	1,016	20	5,45

вещества и огнеупорным наполнителем составляло 2 : 1.

Полученные противопопригарные краски наносились на поверхность изложницы путем окрашивания кистью. При использовании в качестве связующего вещества противопопригарной краски мездрового клея и огнеупорного наполнителя графита не происходит пригара анода к изложнице. Удельный расход графита в проведенных опытах составлял 0,242–0,311 кг/м²,

мездрового клея – 0,073–0,093 кг/м². При этом на поверхности анодов диагностируется наличие газовой пористости (рис. 4а) и неровностей поверхности (рис. 4б).

Также необходимо отметить любопытную особенность. Через 5 сут после изготовления противопопригарная краска на основе мездрового клея покрылась плесенью, что несомненно оказывает влияние на ее эксплуатационные качества.

Применение противопожарной краски «лигносульфонат – графит» не приводит к пригару отливки к изложнице. Удельный расход графита в проведенных опытах составлял 0,213–0,220 кг/м², лигносульфоната – 0,213–0,220 кг/м². На донной поверхности анода фиксируется наличие газовой пористости и неровностей, кроме того, образуются наплывы в результате вскипания расплава при розливе и охлаждении анода (рис. 5). Вскипание расплава связано с деструкцией и удалением летучих органических соединений, входящих в состав лигносульфоната. Так, по результатам исследований образца лигносульфоната методами ДТА и ТГА с использованием комплексной установки для проведения дифференциально-термического и термогра-

виметрического анализов SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750 установлено, что удаление летучих соединений протекает в два этапа: 249–555 °С – последовательное протекание реакций начального и основного температурного разложения, в том числе удаление кристаллической связанной влаги, и 570–848 °С – деструкция с образованием углеродсодержащего остатка.

Также необходимо отметить, что на поверхности анода после его извлечения из изложницы остаются следы огнеупорного наполнителя, которые не удаляются при закалке анода в воду и будут оказывать негативное влияние на операционную эффективность последующих переделов. Для удаления следов огнеупорного наполнителя



a)



b)

Рис. 4. Общий вид анодов, отлитых при использовании огнеупорного покрытия «мездровый клей – графит»

Fig. 4. General view of anodes cast using a fire-resistant coating of hide glue – graphite



a)



b)

Рис. 5. Вид анода (a) и изложницы (b) при застывании отливки при использовании огнеупорного покрытия «лигносульфонат – графит»

Fig. 5. View of the anode (a) and mold when the casting solidifies, using a refractory coating of lignosulfonate – graphite

требуется применение механических способов очистки.

Использование противпригарной краски «поливиниловый спирт – графит» позволяет добиваться наиболее ровной и гладкой поверхности без значительных дефектов (рис. 6). На поверхности анода наблюдается незначительное налипание графита. Удельный расход графита в проведенных опытах составлял 0,174–0,267 кг/м², поливинилового спирта – 0,034–0,054 кг/м².

После проведения исследований были отобраны пробы огнеупорного наполнителя, остающегося на поверхности изложницы после розлива при использовании различных связующих веществ. Результаты приведены в табл. 4, для сравнения в ней приведен состав исходного графита, используемого в качестве огнеупорного наполнителя.

Первое, что обращает на себя внимание, – это состав огнеупорного наполнителя после проведения опытов при использовании ЛСТ. Проба была отобрана после проведения единичного опыта. В составе огнеупорного наполнителя в несколько раз увеличивается со-

держание минеральной составляющей: диоксида кремния и оксида магния – в 2 раза, оксида кальция – более чем 3 раза, а оксида натрия – более чем в 46 раз. Содержание серы увеличивается в 5 раз, а содержание углерода снижается на ~ 20 %. Учитывая, что данная проба была отобрана после проведения одного опыта, то становится очевидным, что в условиях непрерывного производства будет происходить накопление золы лигносульфоната, которое будет носить негативный характер на следующих стадиях производства: электролиз, переработка медных шламов.

Проба огнеупорного наполнителя при использовании ПВС была отобрана после проведения 2 опытов. Отмечается незначительный рост всех примесных составляющих и незначительное снижение содержания углерода – ~ 5,5 %. Полученные данные объясняются низкой зольностью поливинилового спирта, которая не превышает 0,5 %.

Проба огнеупорного наполнителя при использовании мездрового клея отобрана после проведения единичного опыта. Установлено,



Рис. 6. Общий вид анодов, отлитых при использовании огнеупорного покрытия «ПВС – графит»
Fig. 6. General view of anodes cast using a refractory PVA – graphite coating

Состав огнеупорного наполнителя, остающегося после розлива на поверхности изложницы

Таблица 4

Composition of the refractory filler remaining on the surface of the mold after filling

Table 4

Наименование	Содержание, % масс.						
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	C	S
Графит	0,35	0,077	0,26	0,036	< 0,1	95,3	0,38
Графит + зола ПВС	0,68	0,089	0,37	0,055	0,112	89,8	0,48
Графит + зола ЛСТ	0,70	0,24	0,39	0,082	4,64	74,4	1,92
Графит + зола мездрового клея	0,35	0,20	0,22	0,05	0,26	81,9	0,25

что происходит незначительно накопление минеральной составляющей, в первую очередь, оксида натрия, и более существенной, нежели при использовании ПВС, снижение содержания углерода.

Окончательное решение по выбору наиболее эффективного состава антипригарной краски принимали на основании оценки адгезионных свойств покрытия (табл. 5). Адгезионные свойства красок определяли способом определения устойчивости к истиранию краски. Исследование устойчивости к истиранию красок проводили по методике, приведенной в ГОСТ 10772–78.

Установлено, что краски, приготовленные с использованием в качестве связующего компонента ЛСТ и мездрового клея, обладают более низкими адгезионными свойствами, чем краска, полученная при использовании в качестве связующего 10%-ного водного раствора ПВС.

Таким образом, на основании сравнительного анализа наибольшей эффективностью обладает противопригарное покрытие на основе водного раствора поливинилового спирта и графита. Дальнейшие исследования были направлены на рационализацию технологических параметров использования краски: состав, способ нанесения, минимальный расход, предотвращающий пригар.

Выбор рационального состава краски проводили на основании исследования седиментационной устойчивости, кроющей способности и сопротивления истиранию. При этом варьировали крупность графита и концентрацию раствора поливинилового спирта.

Определение седиментационной устойчивости производили по методике, приведенной в ГОСТ 10772–78, с использованием 10%-ного раствора ПВС. Результаты исследований седиментационной устойчивости представлены в табл. 6.

Как видно из приведенных в табл. 6 данных, наивысшая седиментационная устойчивость наблюдается при использовании наиболее тонкоизмельченного графита, крупность менее 40 мкм. Седиментационная устойчивость ухудшается при увеличении крупности графита, что связано с увеличением скорости оседания частиц в связи с ростом массы единичной частицы. Следует отметить, что в литературных источниках [1, 14, 15] отмечается, что поливиниловый спирт может быть использован в качестве стабилизатора для повышения седиментационной устойчивости краски.

Исследование кроющей способности антипригарной краски проводили двумя способами. Целью первого способа было определение влияния крупности частиц графита на кроющую способность краски. Исследования

Результаты исследования устойчивости к истиранию антипригарных красок

Таблица 5

Results of a study of abrasion resistance of non-stick paints

Table 5

Тип связующего	Толщина пластины, мм	Толщина пластины после нанесения краски, мм	Масса материала, пошедшего на истирание, кг	Устойчивость к истиранию, кг/мм
ПВС	2,94	3,09	1,26150	8,410
ЛСТ	2,94	3,11	0,79475	4,675
Мездровый клей	2,94	3,05	1,19673	5,984

Седиментационная устойчивость суспензий поливинилового спирта и графита

Таблица 6

Sedimentation stability of suspensions of polyvinyl alcohol and graphite

Table 6

Время, ч	Крупность, мкм				
	–450+315	–315+250	–250+180	–180+40	–40
1	90,24	92,86	92,86	95,35	99,90
2	85,37	88,10	90,48	93,02	99,90
3	82,93	85,71	85,71	88,37	99,90
4	80,49	85,71	85,71	86,05	99,90
19	80,49	85,71	85,71	86,05	99,90
24	80,49	85,71	85,71	86,05	99,90

проводились с 10%-ным раствором поливинилового спирта и различной крупностью графита. Соотношение между раствором ПВС и графитом во всех опытах составляло 2 к 1. Краску наносили способом окрашивания кистью, расход краски стремились поддерживать на одном уровне во всех опытах. На рис. 7 представлена изложница, покрытая краской с различной крупностью наполнителя. Как видно из рис. 7, нанесение равномерного слоя краски происходит при использовании графита крупностью менее 180 мкм (рис. 7а, b). При увеличении крупности графита начинают появляться области, не покрытые краской (рис. 7с). Наиболее четко это выражено на рис. 7d, в данном случае для приготовления краски использовался наполнитель крупностью –450+315 мкм. Графит не распределен равномерно по поверхности изложницы, а образует скопления с наличием значительных по площади поверхностей, не покрытых огнеупорным наполнителем.

Целью второго способа был подбор рационального соотношения между компонентами краски и концентрации раствора поливинилового спирта. При проведении данного этапа исследования использовалась фракция графита крупностью менее 180 мкм. Краска различного состава наносилась на медную пластину (рис. 8а). Оценивалось количество краски и ее компонентов, необходимое для создания равномерного покрытия на поверхности пластины (рис. 8b). Площадь пластины составляет 0,034 м². Кроме того, на качественном уровне оценивалось агрегатное состояние краски. Результаты приведены в табл. 7.

Как видно из данных табл. 7, при снижении концентрации поливинилового спирта расход краски, необходимый для создания равномерного покрытия на поверхности пластины, снижается. В первую очередь это связано со снижением вязкости раствора ПВС по мере его разбавления. Расход графита снижается при увеличении соотношения Ж к Т, что также

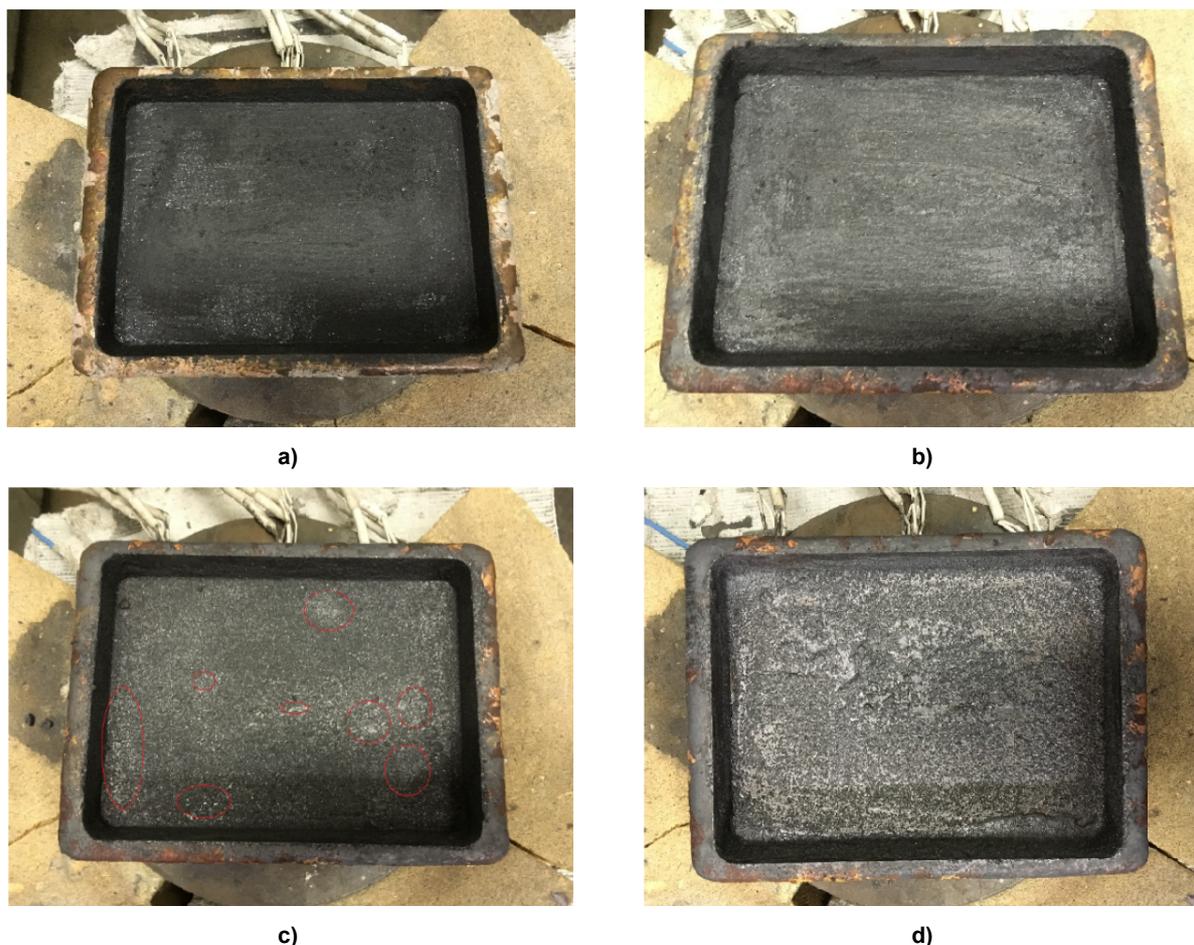


Рис. 7. Изложница, покрытая противопригарной краской «ПВС – графит» с различной крупностью графита, мкм: а) –40; б) –180+40; в) –250+180; д) –450+315
Fig. 7. Mold coated with non-stick PVA – graphite paint, with different graphite sizes, μm: a) –40; b) –180+40; c) –250+180; d) –450+315

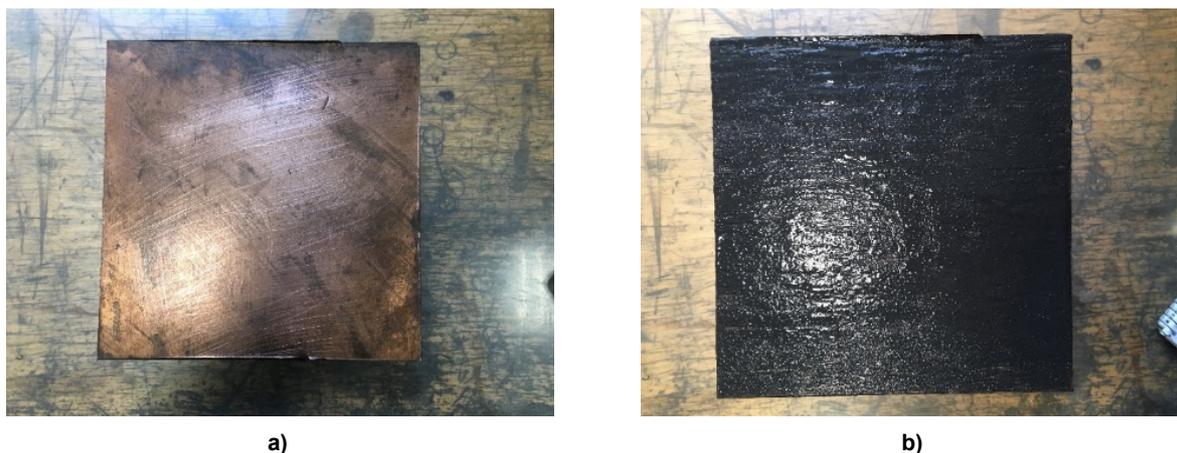


Рис. 8. Внешний вид медной пластины, на которую наносилась краска различных составов
Fig. 8. External copper plate on which paint of various compositions was applied

Результаты оценки кроющей способности краски «ПВС – графит»
разной консистенции

Таблица 7

Results of assessing the covering power of PVA – graphite paints
of different consistencies

Table 7

Соотношение между компонентами ПВС : графит	Расход краски, г	Расход графита, г	Расход ПВС, г	Удельный расход графита, г/м ²	Удельный расход ПВС, г/м ²	Примечание
10%-ный раствор ПВС						
2 : 1	7,46	2,46	0,49	71,93	14,39	
3 : 2	9,13	3,65	0,55	106,71	16,01	
1 : 1	10,47	5,24	0,52	152,96	15,30	
7,5%-ный раствор ПВС						
2 : 1	7,05	2,33	0,35	67,98	10,20	
3 : 2	8,63	3,45	0,39	100,86	11,35	
1 : 1	9,96	4,98	0,37	145,51	10,91	
5%-ный раствор ПВС						
2 : 1	6,25	2,06	0,21	60,26	6,03	
3 : 2	7,38	2,95	0,22	86,25	6,47	
1 : 1	9,20	4,60	0,23	134,40	6,72	
1 : 2						Большие комки
2 : 3						Комки

очевидно связано со снижением вязкости краски по мере снижения количества наполнителя. Отдельно следует отметить, что при использовании 2,5%-ного раствора поливинилового спирта не удастся достичь требуемого смачивания графита раствором ПВС – графит образует комки в растворе. Кроме того, при уменьшении соотношения Ж к Т и преобладании графита в составе краски ее агрегатное состояние в зависимости от концентрации раствора ПВС и графита представляет собой либо тесто, либо обособленные комки графита, напоминающие окатыши.

Минимальный расход краски, обеспечивающий равномерное покрытие поверхности пластины, наблюдается при использовании 5%-ного водного раствора ПВС при соотношении Ж : Т = 2 : 1.

Результаты исследования устойчивости к истиранию антипригарной краски на основе поливинилового спирта и графита приведены в табл. 8.

Как видно из полученных результатов, устойчивость к истиранию возрастает при увеличении концентрации поливинилового спирта в антипригарной краске. Это связано

с тем, что, чем выше концентрация поливинилового спирта, тем толще слой краски, наносимой на пластину. Вместе с тем при увеличении концентрации поливинилового спирта в краске возрастает его роль в качестве связующего. Дополнительно в целях понимания

адгезионных свойств краски на основе ПВС и выбора рациональной концентрации ПВС аналогичные исследования были проведены с антипригарным покрытием текущего производства. Устойчивость к истиранию краски текущего производства не превышает 0,55 кг/мм,

Результаты исследования устойчивости к истиранию антипригарной краски на основе поливинилового спирта и графита

Таблица 8

Results of a study of abrasion resistance of non-stick paint based on polyvinyl alcohol and graphite

Table 8

Концентрация раствора ПВС, %	Толщина пластины, мм	Толщина пластины после нанесения краски, мм	Масса материала, пошедшего на истирание, кг	Устойчивость к истиранию, кг/мм
10	2,94	3,09	1,2615	8,410
7,5	2,94	3,06	0,87847	7,320
5	2,94	3,05	0,70087	6,372

Результаты исследований

Таблица 9

Research results

Table 9

№	Удельный расход графита, кг/м ²	Удельный расход связующего, кг/м ²	Наличие пригара	Способ нанесения краски	Примечание
1.1	0,174	0,017	Нет	Окрашивание кистью	
1.2	0,267	0,027	Нет	Окрашивание кистью	
1.3	0,121	0,012	Нет	Окрашивание кистью	
1.4	0,045	0,097	Нет	Полив + окрашивание кистью	Нанесение связующего поливом, покрытие оголенных областей краской с помощью кисти
1.5	0,019	0,032	Нет	Полив + окрашивание кистью	Полив краской, закрепление графита связующим с помощью окрашивания кистью; приплывы на поверхности анода
1.6	0,075	0,025	Нет	Распыление + растушевка	Распыление садовым пульверизатором и последующая растушевка кистью
1.7	0,020	0,015	Да	Присыпка графита + распыление связующего	Оголенные области присыпались графитом, графит закреплялся распылением связующего
1.8	0,217	0,022	Нет	Распыление	
1.9	0,188	0,019	Нет	Распыление	
1.10	0,191	0,019	Нет	Окрашивание кистью	
1.11	0,167	0,017	Да	Окрашивание кистью	

что на порядок ниже перспективного состава. Учитывая это и незначительное (в сравнении с краской текущего производства) снижение адгезионных свойств при снижении концентрации поливинилового спирта с 10 до 5 %, рационально использовать краску на основе 5%-ного водного раствора ПВС с крупностью огнеупорного наполнителя графита не более 180 мкм.

На следующем этапе исследований производили отработку способа нанесения противопопригарного покрытия на поверхность изложницы и определение минимального расхода краски, не приводящего к пригару. Нанесение краски осуществлялось различными способами. Сводные результаты исследований приведены в табл. 9.

Установлено, что наиболее технологичным способом нанесения противопопригарной краски при розливе медных анодов является распыление. Нанесение краски с помощью квача и кистей различных размеров в условиях непрерывного производства является трудоемкой работой и требует значительного количества ручного труда. Нанесение краски поливом может привести к образованию на поверхности анодов приплывов, что приведет к их выбраковке. В это же время растушевка слоя противопопригарной краски, нанесенной поливом, позволяет создать гладкий равномерной слой покрытия на поверхности изложницы, без существенных неровностей, которые наблюдаются без растушевки. Данный комбинированный способ может быть использован при розливе медных анодов, однако в сравнении с нанесением краски распылением характеризуется большими затратами ручного труда.

Для предотвращения пригара анода к изложнице расход противопопригарной краски при первичном нанесении должен обеспечивать расход графита не менее 0,174 кг/м². Повторное нанесение противопопригарной краски должно обеспечивать поддержание данного параметра не ниже установленного значения.

Заключение

Проведены исследования по поиску перспективных составов противопопригарных красок, предотвращающих вероятность заражения анодов SiO₂ и CaO, и оценке их технологических свойств. По результатам исследований установлено:

– использование технического лигносульфоната в качестве связующего компонента

противопригарной краски не приемлемо ввиду возможности накопления минеральной составляющей в составе огнеупорного наполнителя, заражения ею анодов с последующим переходом в шлам электролиза нежелательных компонентов и возникновения газовой пористости на поверхности анода, что является одним из видов дефекта;

– использование в качестве связующего компонента противопопригарной краски мездрового клея имеет определенные недостатки: непереносимый зловонный тошнотворный запах, сложности в приготовлении концентрированного раствора, обладающего достаточными клеящими свойствами, повышенный расход огнеупорного наполнителя, связанный с потерей мездровым клеем клеящих свойств при нанесении на горячую изложницу, возможность образования газовой пористости в отливках, что является одним из видов дефекта. По совокупности этих причин мездровый клей не рекомендуется использовать в качестве связующего компонента противопопригарной краски;

– использование в качестве связующего компонента противопопригарной краски поливинилового спирта обеспечивает наименьший расход огнеупорного наполнителя, не приводит к образованию газовой пористости анодов и накоплению минеральной составляющей в составе огнеупорного наполнителя, обеспечивает наибольшую силу адгезии краски к поверхности изложницы, характеризуется наименьшим расходом связующего вещества в пересчете на активный компонент.

Таким образом, наиболее целесообразно использовать в качестве связующего вещества при приготовлении противопопригарной краски поливиниловый спирт. Рекомендуемый состав противопопригарной краски:

– концентрация раствора поливинилового спирта – 5 %;

– крупность огнеупорного наполнителя графита – не более 180 мкм;

– отношение Ж : Т – 2 : 1.

Основные технологические свойства краски:

– вязкость – 98 сПз;

– плотность – 1,28 г/см³.

Для предотвращения пригара анода к изложнице расход противопопригарной краски при первичном нанесении должен обеспечивать расход графита не менее 0,174 кг/м². Повторное нанесение противопопригарной краски должно обеспечивать поддержание данного параметра не ниже установленного значения.

Список литературы

1. Голотенков О.Н. Формовочные материалы: учеб. пособие. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. 164 с.
2. Голотенков О.Н. Формовочные материалы: учеб. пособие. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2009. 166 с.
3. Кукуй Д.М., Андрианов Н.В. Теория и технология литейного производства. Формовочные материалы и смеси. Минск: БНТУ, 2005. 361 с.
4. Боровский Ю.Ф., Шацких М.И. Формовочные и стержневые смеси. Л.: Машиностроение, 1980. 86 с.
5. Кузнецов Р.В., Мартынов К.В. Водные противпригарные покрытия с мелкодисперсными наполнителями // Литейное производство. 2015. № 2. С. 25–28.
6. Черкасов Л.М., Павленко И.И. Пригар на изложницах из доменного чугуна // Литейное производство. 1967. № 2. С. 37–38.
7. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пискунов и др. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 615 с.
8. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пискунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. М.: Metallurgiya, 1986. 416 с.
9. Липницкий А.М., Морозов И.В., Яценко А.А. Технология цветного литья. Л.: Машиностроение, 1986. 224 с.
10. Производство литых заготовок из деформируемых алюминиевых и медных сплавов / Р.К. Мысик, Ю.Н. Логинов, А.В. Сулицин, С.В. Брусницын. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 414 с.
11. Озеров С.С. Разработка технологий брикетирования сульфидного медно-никелевого концентрата и силикатного флюса: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. СПб., 2017. 232 с.
12. Оценка эффективности использования поливиниловых спиртов в качестве связующего при брикетировании флотационного медно-никелевого концентрата / С.С. Озеров, А.Б. Портов, Л.Б. Цымбулов, А.К. Машьянов // Цветные металлы. 2016. № 8. С. 39–45.
13. Оценка эффективности использования технических лигносульфонатов различных марок в качестве связующего при брикетировании флотационного медно-никелевого концентрата / С.С. Озеров, А.Б. Портов, Л.Б. Цымбулов, А.К. Машьянов // Цветные металлы. 2017. № 3. С. 33–39. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.05
14. Буров А.В. Литье слитков меди и медных сплавов. М.: Metallurgiya, 1972. 176 с.
15. Королев С.П., Шешко А.Г., Михайловская Т.В. Кокильные краски для литья цветных и черных сплавов // Литейное производство. 2008. № 11. С. 30–31.

References

1. Golotenkov O.N. *Formovochnyye materialy: ucheb. posobie* [Molding materials]. Penza: Penza State University Publ.; 2004. 164 p. (In Russ.)
2. Golotenkov O.N. *Formovochnyye materialy: ucheb. posobie* [Molding materials]. Penza: Penza State University Publ.; 2009. 166 p. (In Russ.)
3. Kukuy D.M., Andrianov N.V. *Teoriya i tekhnologiya liteynogo proizvodstva. Formovochnyye materialy i smesi* [Theory and process technology of casthouse production. Molding materials and mixtures]. Minsk: Belarusian National Technical University; 2005. 361 p. (In Russ.)
4. Borovskiy Yu.F., Shatskikh M.I. *Formovochnyye i sterzhnevyye smesi* [Molding and core mixtures]. Leningrad: Mashinostroenie; 1980. 86 p. (In Russ.)
5. Kuznetsov R.V., Martynov K.V. [Aqueous non-stick coatings with fine fillers]. *Liteinoye proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*. 2015;2:25–28. (In Russ.)
6. Cherkasov L.M., Pavlenko I.I. [Burning on molds from blast-furnace cast iron]. *Liteinoye proizvodstvo*. 1967;2:37–38. (In Russ.)
7. Kurdyumov A.V., Belov V.D., Piskunov M.V., Chursin V.M., Gerasimov S.P., Moiseev V.S. *Proizvodstvo otlivok iz splavov tsvetnykh metallov* [Production of castings from non-ferrous alloys]. Moscow: MISiS Publishing House; 2011. 615 p. (In Russ.)
8. Kurdyumov A.V., Piskunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L. *Proizvodstvo otlivok iz splavov tsvetnykh metallov* [Production of castings from non-ferrous alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 416 p. (In Russ.)

9. Lipnitskiy A.M., Morozov I.V., Yatsenko A.A. *Tekhnologiya tsvetnogo lit'ya* [Non-ferrous casting technology]. Leningrad: Mashinostroenie; 1986. 224 p. (In Russ.)

10. Mysik R.K., Loginov Yu.N., Sulitsin A.V., Brusnitsyn S.V. *Proizvodstvo litykh zagotovok iz deformiruemyykh alyuminiyevykh i mednykh splavov* [Production of cast blanks from wrought aluminum and copper alloys]. Ekaterinburg: Ural Federal University; 2011. 414 p. (In Russ.)

11. Ozerov S.S. *Razrabotka tekhnologiy briketirovaniya sul'fidnogo medno-nikelevogo kontsentrata i silikatnogo flyusa: dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.02* [Development of technologies for briquetting sulfide copper-nickel concentrate and silicate flux. Cand. sci. diss.]. St. Petersburg; 2017. 232 p. (In Russ.)

12. Ozerov S.S., Portov A.B., Tsymbulov L.B., Mash'yanov A.K. [Efficiency evaluation of using polyvinyl alcohols as a binder in briquetting copper-nickel flotation concentrate]. *Tsvetnye metally*. 2016;8:39–45. (In Russ.)

13. Ozerov S.S., Portov A.B., Tsymbulov L.B., Mash'yanov A.K. [Efficiency evaluation of using technical lignosulfonates of various grades as a binder in briquetting of flotation copper-nickel concentrate]. *Tsvetnye metally*. 2017;3:33–39. (In Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2016.08.05

14. Burov A.V. *Lit'e slitkov medi i mednykh splavov* [Casting of ingots of copper and copper alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1972. 176 p. (In Russ.)

15. Korolev S.P., Sheshko A.G., Mikhailovskaya T.V. [Chill paints for casting non-ferrous and ferrous alloys]. *Liteinoye proizvodstvo = Foundry. Technologies and Equipment*. 2008;11:30–31. (In Russ.)

Информация об авторах

Озеров Сергей Сергеевич, ведущий научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия; OzerovSS@nornik.ru.

Богатырев Дмитрий Михайлович, младший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия; BogatyrevDM@nornik.ru.

Бородин Андрей Дмитриевич, главный специалист центра инженерного сопровождения производства, Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия; BorodinAD@nornik.ru.

Султанов Намиг Надир оглы, младший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия; SultanovNN@nornik.ru.

Information about the authors

Sergey S. Ozerov, Leading Researcher, Laboratory of Pyrometallurgy, Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia; OzerovSS@nornik.ru.

Dmitrii M. Bogatyrev, Junior Researcher, Laboratory of Pyrometallurgy, Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia; BogatyrevDM@nornik.ru.

Andrey D. Borodin, Chief Specialist of the Center for Engineering Support of Production, MMC Norilsk Nickel's Polar Division, Norilsk, Russia; BorodinAD@nornik.ru.

Namig N. o. Sultanov, Junior Researcher, Laboratory of Pyrometallurgy, Gipronickel Institute LLC, Saint Petersburg, Russia; SultanovNN@nornik.ru.

Статья поступила в редакцию 29.04.2023

The article was submitted 29.04.2023