

бактерицидным полиэлектролитом / *О. Ю. Кузнецов, Н. И. Данилина* // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 10. – С. 8 – 11. **5.** *Архипчук В.В.* Комплексная оценка токсичности, цито- и генотоксичности полигексаметиленгуанидина с использованием растительных и животных тест-организмов и их клеток / *В.В. Архипчук, В.В. Гончарук* // Химия и технология воды. – 2007. – № 4. – С. 357 – 369. **6.** Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. – К.: НТЦ “Укрводбезпека”, 2006. – С. 3 – 80. **7.** *Побигай А.А.* Модифицирование ацетатцеллюлозных мембран и изучение их антибактериальных свойств / [*А.А. Побигай, В.В. Коновалова, А.Ф. Бурбан, М.Т. Брик*]. // Полимерный журнал. 2007 – № 4. – С. 236 – 241. **8.** *Гончарук В.В.* Влияние полигексаметиленгуанидина на процесс коагуляционной очистки речных вод / [*В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, Л.М. Олейник*] // Химия и технология воды. – 2008. – № 5. – С. 552 – 566.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 620.193.01

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, докт. техн. наук,
О.Н. ЧУНЯЕВ, канд. техн. наук, **Л.О. ЧУНЯЕВА**, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

САМООРГАНИЗАЦИЯ КАРБИДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ КАРБИДООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

В статті наведено результати теоретичного аналізу можливості самоорганізації карбідних шарів при дифузійному поверхневому легуванні залізюглицевих сплавів карбідоутворювачами. Доведено, що окрім дифузійного поверхневого легування залізюглицевих сплавів хромом, процес може піти шляхом самоорганізації при поверхневому легуванні молібденом, вольфрамом та ванадієм.

The article presents the results of theoretical analysis of the possibility of the carbide layer self-assembly during diffusion surface alloying of the ferrocenon alloys with the carbide-forming elements. It has been proved, that besides diffusion surface alloying of the ferrocenon alloys with chromium, the process may follow the self-assembly mechanism during surface alloying with molybdenum, tungsten and vanadium.

Актуальность темы. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов карбидообразователями является одним из интенсивно развивающихся направлений поверхностного модифицирования. В большинстве слу-

чаев, целью такой обработки является получение сплошного карбидного слоя на поверхности детали. В ходе многочисленных исследований [1 – 4] доказано, что сплошной карбидный слой придает защищенным деталям повышенную поверхностную твердость (1800 – 2000 HV для Cr_3C_2 , 2600 – 3200 HV для VC, и до 4000 HV для TiC), высокую износостойкость, коррозионную стойкость и другие ценные эксплуатационные свойства. Это послужило стимулом для разработки целого ряда технологий диффузионного карбидного легирования, среди которых:

- технология диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ), разработанная в НТУ «ХПИ», основанная на газовом контактном способе [2, 5, 6];

- технология карбидного легирования, основанная на газовом неконтактном способе, разработанная сотрудниками КПИ [3];

- технология TD (TRD) «thermoreactive deposition/diffusion process», разработанная фирмой Тойота, в основе которой лежит жидкостной способ и способ диффузионного легирования в псевдосжиженном слое [4, 7];

- параллельно, для получения карбидных и карбонитридных покрытий широко применяются две большие группы технологий CVD и PVD (chemical vapor deposition, physical vapor deposition), которые изначально разрабатывались как универсальные технологии поверхностного модифицирования.

В ходе сравнения свойств карбидных слоев, полученных при легировании различными карбидообразователями: Cr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo, – многими авторами было отмечено:

- на такие свойства карбидного слоя как открытая и закрытая пористость, текстурированность (наличие преимущественной кристаллографической и морфологической ориентации, размеры субзерен) и степень загрязнения примесями, решающее влияние оказывает природа карбидообразующего элемента, избранного для легирования, а не технологические факторы [3, 11, 12];

- в отличие от остальных карбидных слоев, в слоях карбида хрома Cr_{23}C_6 – Cr_7C_3 при толщине более 4 – 5 мкм отсутствуют сквозные поры, а общая пористость (закрытая) на 2 порядка величины меньше, чем у слоев Nb_2C – NbC, TiC, ZrC и на порядок меньше, чем у V_2C – VC [3, 6, 10];

- содержание примесей в карбидных слоях на основе Ti, Zr, V, Nb, Ta, преимущественно определяется растворимостью примесных элементов в образующихся карбидах, в то время как при легировании хромом содержание

примесей преимущественно определяется составом насыщающей среды и легируемой матрицы (и может составлять от 1 – 2 до 40 – 45 %) [3, 8, 10]. При этом было обнаружено, что уже сформированный поверхностный слой карбидов хрома способен к перестройке (например, к рафинированию от примесей) при повторной обработке [10].

На основании этих фактов в работе [10] было высказано предположение о том, что процесс диффузионного легирования углеродсодержащих сплавов карбидообразователями может быть самоорганизующимся. Согласно [15], самоорганизующиеся процессы отличает высокий выход синтеза. При этом ошибки синтеза являются быстро распознаваемыми и исправляемыми. Как правило, самосборка происходит благодаря слабым, нековалентным связывающим взаимодействиям (например, водородные связи или силы Ван-дер-Ваальса), которые позволяют реакциям идти под термодинамическим контролем, с непрерывным исправлением ошибок. При этом типов исходных молекул обычно немного, они небольшие и легко синтезируемые, а конечный продукт получается в термодинамически равновесном состоянии. Возможность самоорганизации карбидного слоя при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов хромом в работе [10] была доказана.

Самоорганизующиеся процессы представляют очевидный технологический интерес. Поэтому, теоретическое исследование возможности самоорганизации карбидных слоев, при диффузионном поверхностном легировании железоуглеродистых сплавов такими элементами как: Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo, – является актуальным.

Результаты анализа. Для того, чтобы корректно судить о возможности самоорганизации карбидного слоя, процессах его зарождения, роста, смыкания и уплотнения, при поверхностном диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов, необходимы данные о силе химической связи конкретных карбидов, и о диффузионной подвижности элементов в них при температуре легирования. Поэтому, было проведено сравнение основных термодинамических параметров индивидуальных карбидов, а также сравнение температур разложения (плавления) с типичным температурным пределом (950 – 1150 °С) практики поверхностного легирования. Эти данные приведены в табл. 1.

Анализ основных термодинамических параметров индивидуальных карбидов показывает, что большинство из них относится к тугоплавким соеди-

нениям с прочной ковалентной структурой. В соответствии с диаграммой Мовчана-Демчишина, карбиды Nb₂C, NbC, Ta₂C, TaC, TiC, ZrC, при типичной температуре диффузионного карбидного легирования, находятся в области $0,25 T_{пл} < T < 0,5 T_{пл}$.

Таблица 1

Основные термодинамические параметры и отношение $T_{ПРОЦ} / T_{ПЛ}$ (или $T_{ПРОЦ} / T_{РАЗЛ}$) индивидуальных карбидов

| Карбид | ΔG°_{298} кДж/моль | ΔH°_{298} обр кДж/моль | Удельное значение ΔG°_T кДж/(моль атомов ме- талла в карбиде) | | Температура плавления (разложения) К | Отношение $T_{ПРОЦ} / T_{ПЛ}$ (или $T_{ПРОЦ} / T_{РАЗЛ}$) | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|---|---------------|---|--|---------------|
| | | | при 1223 К | при 1423 К | | при 1223 К | при 1423 К |
| Cr ₂₃ C ₆ | - 343,4 | - 321,3 | - 17,1 | - 17,7 | 1793 | 0,68 | 0,79 |
| Cr ₇ C ₃ | - 164,1 | - 152,5 | - 28,6 | - 29,7 | 2053 | 0,60 | 0,69 |
| Cr ₃ C ₂ | - 84,3 | - 79,1 | - 33,5 | - 34,6 | 2168 | 0,56 | 0,66 |
| Mo ₂ C* | - 50,1 | - 45,6 | - 32,0 | - 33,5 | 2696 | 0,45 | 0,53 |
| W ₂ C* | - 49,1 | - 41,1 | - 37,0 | - 39,7 | 3008 | 0,41 | 0,47 |
| V ₂ C | - 145,4 | - 146,4 | - 71,1 | - 70,8 | 2460 | 0,50 | 0,58 |
| VC | - 99,2 | - 102,1 | - 90,2 | - 88,3 | 2921 | 0,42 | 0,49 |
| Nb ₂ C | - 190,8 | - 193,9 | - 90,6 | - 89,5 | 3350 | 0,37 | 0,42 |
| NbC | - 138,6 | - 139,2 | - 136,7 | - 136,3 | 3873 | 0,32 | 0,37 |
| Ta ₂ C | - 195,4 | - 196,4 | - 96,1 | - 95,8 | 3600 | 0,34 | 0,40 |
| TaC | - 143,4 | - 142,9 | - 145,0 | - 145,3 | 4258 | 0,29 | 0,33 |
| TiC | - 183,6 | - 187,4 | - 171,8 | - 169,3 | 3340 | 0,37 | 0,42 |
| ZrC | - 193,9 | - 196,6 | - 185,5 | - 183,7 | 3693 | 0,33 | 0,39 |

*MoC и WC – в исследуемых системах не стабильны, поэтому значения для них не приводятся.

Это означает, что диффузионные процессы в них заторможены и протекают преимущественно в пределах кластеров и дефектов субструктуры.

Объемная диффузия в этих карбидах в интервале 950 – 1150 °С протекать не может. Удельное значение изобарно-изотермического потенциала об-

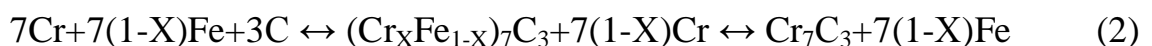
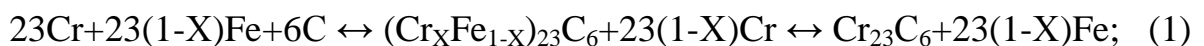
разования карбидов NbC, TaC, TiC, ZrC при температуре легирования превышает 135 кДж/моль, что в совокупности с температурами плавления выше 3000 °С свидетельствует о прочных ковалентных связях в указанных соединениях. Таким образом, в условиях диффузионного легирования железоуглеродистых сплавов карбиды NbC, TaC, TiC, ZrC являются термодинамически – стабильными продуктами. Это означает, что они не будут коагулировать при образовании в матрице легируемого сплава в виде дисперсных частиц. По тем же причинам, они не способны к «исправлению» ошибок синтеза и химическому рафинированию от примесей, поэтому самоорганизация карбидных слоев при легировании NbC, TaC, TiC, ZrC невозможна.

Однако, как показывает анализ приведенных данных, карбиды металлов VI подгруппы Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂, Mo₂C, W₂C отличаются как раз относительной слабостью связывающих взаимодействий. Это позволило сделать предположение о том, что образование сплошных поверхностных карбидных слоев при диффузионном легировании вольфрамом, молибденом, и особенно – хромом, может протекать как самоорганизующийся процесс. Такая возможность при легировании хромом была доказана в работе [10].

Так, если сравнить удельный изобарно-изотермический потенциал образования карбидов хрома, составляющий $\Delta G^{\circ}_{1000} = -17,2$ кДж/моль для Cr₂₃C₆, $\Delta G^{\circ}_{1000} = -28,9$ кДж/моль для Cr₇C₃, и $\Delta G^{\circ}_{1000} = -33,8$ кДж/моль для Cr₃C₂ [19], с диапазоном потенциалов, характерным для процессов самосборки – от 1 – 4 кДж/моль до 12 – 34 кДж/моль (для сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей соответственно), то становится очевидно, что энергия связи Cr – C, в карбидах хрома, полностью ему соответствует.

Для дополнительного подтверждения относительной слабости связывающих взаимодействий, в исследуемом карбидном слое, был проведен термодинамический анализ его формирования на основании данных о фазовых превращениях в железоуглеродистых сплавах, легированных хромом [1, 13, 14, 16], ферросплавах хрома [17, 18] и карбидах [19].

Анализ показал, что в исследованном диапазоне концентраций (3 < Cr < 100 %; 0 < Fe < 97 %; 0,03 < C < 9 %), при температурах поверхностного легирования (1000 – 1100 °С), фазовый состав систем Cr – Fe – C полностью определяется равновесием в реакциях (1, 2):



Это означает, что, независимо от доли ковалентной составляющей химической связи в карбидах хрома, термодинамически-стабильных продуктов в исследуемой системе нет. При этом все фазы системы, в соответствии с диаграммой Мовчана-Демчишина, находятся в области $0,5 T_{пл} < T < T_{пл}$, а, следовательно, способны к полной перестройке при смещении равновесия, благодаря протеканию объемной диффузии.

Более того, структурная перестройка систем Cr – Fe – C, по отношению к типичному времени выдержки при ДКПЛ, протекает с высокой скоростью. Например, процесс растворения избыточных карбидов в хромоуглеродистых сталях X12, 95X18, при нагреве под закалку ($T = 950 - 1100$ °C), происходит за несколько минут. Обратный процесс протекает еще быстрее, лимитируя минимальную скорость охлаждения, при закалке на мартенсит [1, 16]. В то же время выдержка при ДКПЛ составляет около 5 часов. И это притом, что типичное сечение дисперсных карбидов в сталях X12, 95X18 составляет 10 – 25 мкм, полностью соответствуя типичному сечению карбидного слоя.

Следует отметить, что диффузионное карбидное поверхностное легирование молибденом и вольфрамом применяется редко и в настоящее время мало исследовано. Одной из основных причин, сдерживающих разработку указанных процессов, является термодинамически-обусловленная закономерность фазовых превращений железоуглеродистых сплавов при поверхностном легировании этими элементами, приводящая в итоге к смешанному многофазному слою карбидов Me_6C , Me_2C и интерметаллидов $Fe_7W(Mo)_6$, $Fe_3W(Mo)_2$ характерных для быстрорежущих сталей и сплавов с интерметаллидным упрочнением. Таким образом, вместо желаемого образования сплошного карбидного слоя на поверхности, происходит образование слоя дисперсных, частично коагулированных избыточных фаз в матрице сплава. Для преодоления этих трудностей, при поверхностном легировании W и Mo, необходимо:

- проводить процесс при максимально возможном потенциале карбидообразователя в насыщающей среде (который, по отношению к железу и другим металлическим компонентам матрицы, должен приближаться к 100 %);

- параллельно осаждают углерод или углеродсодержащие кластеры W_xC_y (Mo_xC_y);

- понижать температуру обработки на начальном этапе легирования (особенно – до смыкания карбидного монослоя) с целью подавления диффузии элементов матрицы в растущий карбидный слой;

- повышать температуру на заключительной стадии обработки (когда рост

слоя уже завершен и идет его уплотнение) с целью приближения системы к самоорганизующемуся состоянию и снижения остаточной пористости.

Техническое решение этих задач упрощается при применении технологий CVD и PVD (благодаря возможности управлять составом насыщающей газовой среды, давлением, температурой насыщающей среды и матрицы в «ручном режиме» и с высокой точностью).

Анализ фазового равновесия в железоуглеродистых сплавах легированных молибденом и вольфрамом [13, 16, 17, 18], сложных карбидах Me_6C , и карбидах Mo_2C , W_2C [13, 19] показывает, что в исследованном диапазоне концентраций ($3 < Mo(W) < 100 \%$; $0 < Fe < 97 \%$; $0,03 < C < 5 \%$), карбиды Mo_2C , W_2C являются труднорастворимыми продуктами. При их образовании, система замедленно реагирует на смещение равновесия и способна к перестройке лишь при повышенной температуре в условиях, понижающих энергию связи в карбидах (примеси, напряжения и т.д.).

Это означает, что природа диффузионного поверхностного легирования железоуглеродистых сплавов, молибденом и вольфрамом, решающим образом зависит от технологических факторов: в условиях, понижающих энергию связи в карбидах и при повышенной температуре, процесс может пойти как самоорганизующийся; в обратном случае – как кинетически-контролируемый процесс, ведущий к образованию стабильных продуктов.

Еще один элемент, который занимает промежуточное положение по силе химической связи в карбидах – это ванадий. Анализ фазового равновесия в железоуглеродистых сплавах легированных ванадием [13, 16, 17, 18], и карбидах V_2C , VC [13, 19] показывает, что в исследованном диапазоне концентраций ($0,5 < V < 100 \%$; $0 < Fe < 99,5 \%$; $0,03 < C < 17 \%$), карбид V_2C труднорастворим, а насыщенный карбид VC в исследуемом температурном диапазоне – нерастворимый продукт. Это означает, что диффузионное поверхностное легирование железоуглеродистых сплавов ванадием может пойти как самоорганизующийся процесс, до появления в системе VC ; после смыкания VC в сплошной моно слой процесс становится кинетически-контролируемым.

Обобщенно, полученные результаты представлены в таблице 2.

Выводы.

1. В работе проведен теоретический анализ возможности самоорганизации карбидных слоев, при диффузионном поверхностном легировании железоуглеродистых сплавов такими элементами как: Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo.

Таблица 2

Классификация карбидообразователей по способности к самоорганизации карбидных слоев при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов

| Карбидо-образующий элемент | Карбид | Удельное значение ΔG°_T кДж/(моль атомов металла в карбиде) | | Отношение $T_{\text{проц}}/T_{\text{пл}}$ (или $T_{\text{проц}}/T_{\text{разл}}$) | |
|--|----------------------------|--|------------|--|------------|
| | | при 1223 К | при 1423 К | при 1223 К | при 1423 К |
| <p>Благодаря относительной слабости связывающих взаимодействий и нахождению в области $0,5T_{\text{пл}} < T_{\text{проц}} < T_{\text{пл}}$, система быстро реагирует на смещение равновесия. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов хромом протекает как самоорганизующийся процесс, приводящий к образованию термодинамически-равновесных продуктов.</p> | | | | | |
| Cr | Cr_{23}C_6 | - 17,1 | - 17,7 | 0,68 | 0,79 |
| | Cr_7C_3 | - 28,6 | - 29,7 | 0,60 | 0,69 |
| | Cr_3C_2 | - 33,5 | - 34,6 | 0,56 | 0,66 |
| <p>Из-за промежуточного положения по силе химической связи и нахождению в области $0,5T_{\text{пл}} \approx T_{\text{проц}}$, система замедленно реагирует на смещение равновесия. Природа диффузионного легирования железоуглеродистых сплавов молибденом, вольфрамом и ванадием решающим образом зависит от технологических факторов: в условиях, понижающих энергию связи в карбидах и при повышенной температуре, процесс пойдет как самоорганизующийся; в обратном случае – как процесс, ведущий к образованию стабильных продуктов.</p> | | | | | |
| Mo | Mo_2C^* | - 32,0 | - 33,5 | 0,45 | 0,53 |
| W | W_2C^{**} | - 37,0 | - 39,7 | 0,41 | 0,47 |
| V | V_2C | - 71,1 | - 70,8 | 0,50 | 0,58 |
| V | VC | - 90,2 | - 88,3 | 0,42 | 0,49 |
| <p>Сильные ковалентные связи и нахождение в области $0,25T_{\text{пл}} < T_{\text{проц}} < 0,5T_{\text{пл}}$, обуславливают термодинамическую стабильность продуктов реакции. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов ниобием, танталом, титаном и цирконием протекает как реакционно-, диффузионно-, и реологически- контролируемый процесс, приводящий к образованию термодинамически-стабильных продуктов.</p> | | | | | |
| Nb | Nb_2C | - 90,6 | - 89,5 | 0,37 | 0,42 |
| | NbC | - 136,7 | - 136,3 | 0,32 | 0,37 |
| Ta | Ta_2C | - 96,1 | - 95,8 | 0,34 | 0,40 |
| | TaC | - 145,0 | - 145,3 | 0,29 | 0,33 |
| Ti | TiC | - 171,8 | - 169,3 | 0,37 | 0,42 |
| Zr | ZrC | - 185,5 | - 183,7 | 0,33 | 0,39 |

2. Доказано, что помимо диффузионного поверхностного легирования железуглеродистых сплавов хромом, процесс может пойти как самоорганизующийся при поверхностном легировании молибденом, вольфрамом и ванадием.

3. Природа диффузионного легирования железуглеродистых сплавов молибденом, вольфрамом и ванадием решающим образом зависит от технологических факторов: в условиях, понижающих энергию связи в карбидах и при повышенной температуре, процесс пойдет как самоорганизующийся; в обратном случае – как процесс, ведущий к образованию стабильных продуктов.

4. Диффузионное легирование железуглеродистых сплавов ниобием, танталом, титаном и цирконием протекает как реакционно-, диффузионно-, и реологически- контролируемый процесс, приводящий к образованию термодинамически-стабильных продуктов. Самоорганизация карбидных слоев при поверхностном легировании этими элементами в исследованном диапазоне технологических режимов невозможна.

Список литературы: 1. *Boyer H.E. Metals handbook “Desk Edition” / H.E. Boyer, T.L. Gall. – Ohio: ASM-Metals Park, 1997. – P. 1250.* 2. *Колотыркин Я.М. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов: открытие № 368 / [Я.М. Колотыркин, И.И. Заец, И.Д. Зайцев и др.] // Сб. Открытия в СССР. – 1989. – С. 13.* 3. *Лоскутов В.Ф. Диффузионные карбидные покрытия / [В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндарчук]. – К.: Техника, 1991. – 168 с.* 4. *Arai T. Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan / T. Arai // J. Heat Treat. – 1979. – Vol 18, № 2. – P. 15 – 22.* 5. *Товажнянский Л.Л. Термодинамика процессу дифузійного карбідного поверхневого легування / Л.Л.Товажнянский, О.М.Чуняев, Л.О. Чуняева // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 5. – С. 568 – 573.* 6. *Чуняева Л.О. Противокоррозионное карбидное легирование углеродистых сталей – ресурсосберегающий процесс / Л.О. Чуняева, И.И. Заец, О.Н. Чуняев // Физико-химическая механика материалов. – 2002. – № 3. – С. 483 – 488.* 7. *Arai T. Chromizing and Bonding by Use of a Fluidized Bed / T. Arai, J. Endo, H. Takeda: Proceedings of the International Congress' 5th Heat Treatment of Materials Conference, (20 – 24 Oct 1986). – P. 1335 – 1341.* 8. *Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.* 9. *Мельник П.И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах / П.И. Мельник. – М.: Металлургия, 1993. – 128 с.* 10. *Товажнянский Л.Л. Нанотехнология в химико-термической обработке железуглеродистых сплавов / [Л.Л. Товажнянский, О.Н. Чуняев, И.И. Заец, Л.О. Чуняева] // ИТЕ. – 2007. – № 3. – С. 109 – 120.* 11. *Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 389 с.* 12. *Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.* 13. *Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М.: Металлургия, 1996. – Т. 2. – 1023 с.* 14. *Раузин Я.Р. Термическая обработка хромистой стали / Я.Р. Раузин. – [4-е изд.]. – М.: Машиностроение, 1978. – 277 с.* 15. *Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.* 16. *Геллер Ю.А. Инструментальные стали / Ю.А. Геллер. – М.: Металлургия, 1983. – 527 с.* 17. *Мизин В.Г. Ферросплавы: справочник. / [В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатъев, и др.] – М.:*

Металлургия, 1992. – 415 с. **18.** Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов. / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Metallurgy, 1988. – 784 с. **19.** Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: справочник / И.С. Куликов. – Челябинск: Metallurgy, 1988. – 320 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 661.321.3.048

В.М. ФРУМИН, докт. техн. наук, **Р.В. МИРОШНИЧЕНКО**,
НИОХИМ, г. Харьков

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В ОТДЕЛЕНИИ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Розглянуто вплив аміачного циклу в теплообміннику дистиляції (RH) на процес десорбції діоксиду вуглецю. Показано, що відведення пароаміачного газу з змішувача дистиляції, минаючи RH, в конденсатор дистиляції (RH – CD) дозволяє знизити аміачний цикл. Наведені результати досліджень схеми з подачею пароаміачного газу в RH – CD, що показують підвищення інтенсивності процесу десорбції CO₂ в RH.

The influence of the ammonia cycle in the heat exchanger of distillation (RH) on the process of desorption of carbon dioxide. It is shown that the removal ammonia gas from the distillation of the mixer, bypassing the RH, in the condenser distillation (RH – CD) can reduce the ammonia cycle. Results on the scheme with the filing ammonia gas in the RH – CD, showing increased intensity of the process of desorption of CO₂ in the RH.

Типовая схема распределения вторичных тепловых потоков в отделении дистиляции предусматривает подачу пара первого испарителя и парогазовой смеси, выделившейся в смесителе дистиляции при разложении хлорида аммония гидрокарбонатом кальция, в нижнюю часть теплообменника дистиляции (RH). Также, на некоторых содовых заводах, распространена схема с подачей пара первого испарителя в среднюю часть RH, а на заводах оснащенных первым и вторым испарителем, пар последнего эжектируют и подают в дистиллер аммиачных конденсатов [1, 2].

Если ввод пара первого испарителя в RH практически не сказывается на процессе десорбции диоксида углерода, то подача пароаммиачного газа из