

ШЛАКООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ВНЕПЕЧНОЙ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА

И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко

Приведены результаты физико-химического анализа шлакообразования при выплавке ферровольфрама внепечным способом. Представлены результаты исследований металла и шлака в образцах, взятых из реакционного слоя в процессе промышленной плавки. Исследована линейная скорость горения металлотермической шихты при увеличении ее начальной температуры в промышленном горне.

Ключевые слова: алюминотермия, ферровольфрам, шлакообразование, горение металлотермической шихты.

Шлаки внепечной алюминотермической плавки являются неотъемлемой частью производства ферровольфрама и образуются из пустой породы рудных концентратов и технологических добавок. В зависимости от типа концентратов и количества добавок содержание Al_2O_3 в шлаках изменяется в широких пределах, но остается основным компонентом шлаков. Составом шлаков определяются их физико-химические свойства: вязкость, температура затвердевания, межфазное взаимодействие между шлаком и металлом, теплопроводность, теплоемкость, термодинамическая активность компонентов шлака и др. Поскольку все перечисленные свойства шлака относятся к гомогенным расплавам, особое значение имеет процесс гомогенизации в алюминотермических плавках. Во многих публикациях по алюминотермии перечисляются необходимые свойства шлаков, но изучению про-

цесса шлакообразования и его роли во взаимодействии «шлак – металл» экспериментальных работ недостаточно.

Для связывания серы в простые сульфиды обычно в шихту добавляют известь. Это наиболее непредсказуемая добавка, так как даже сразу после обжига при повторном термобалансировочном анализе еще горячих образцов установлено повторное образование $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ в процессе охлаждения CaO на воздухе [1]. Температура плавления CaO – 2600 °С, что существенно выше температуры горения шихты в реакционной зоне, и, следовательно, шлакообразование идет за счет растворения извести в более легкоплавких компонентах шлака: MnO , FeO , SiO_2 , CaF_2 . Замена CaO в шихте на $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ дала положительные результаты (рис. 1). Температура гомогенизации шлака понизилась, газовыделение снизилось, десульфур-

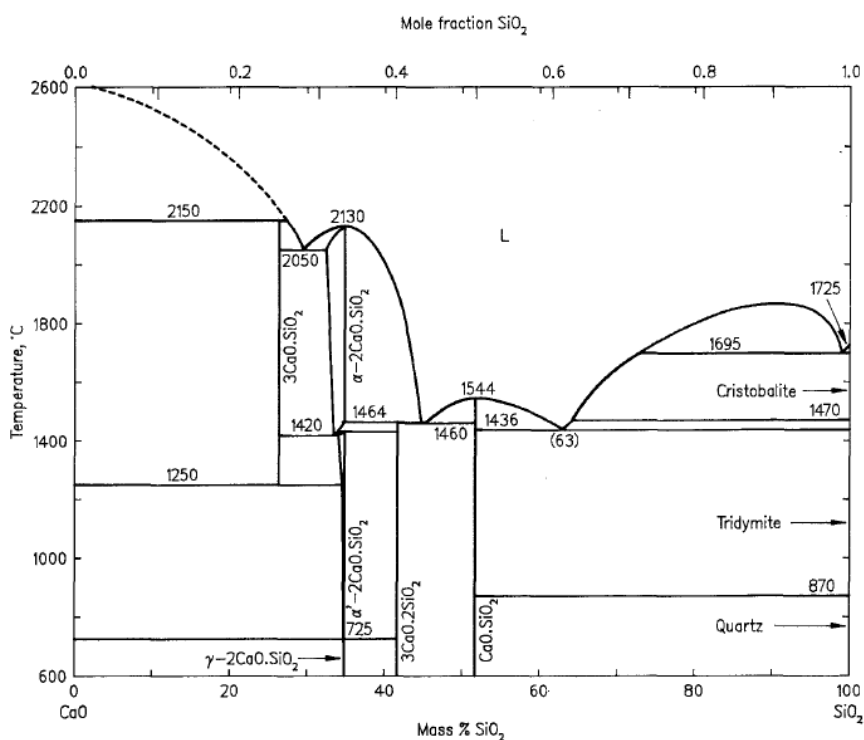


Рис. 1. Диаграмма равновесий системы CaO–SiO₂ [13]

рующая способность шлака обеспечивает получение металла с требуемым содержанием серы [1].

Помимо добавок в шихту γ -2CaO·SiO₂ и CaF₂ есть принципиально иной способ снижения серы в металле. В процессе предварительной подготовки шихты к плавке производится магнитная сепарация концентрата при напряженности магнитного поля 120–130 мТл и 850 мТл. При первой сепарации удаляется сульфид железа FeS. При напряженности магнитного поля 850 мТл извлекается вольфрамовый концентрат, а остаток около 8 % немагнитной фракции представляет собой сульфиды цветных металлов и FeS₂, а также самородные цветные металлы – Cu, Cd, Bi [1]. Дополнительный окислительный обжиг снижает содержание серы в результате разложения сложных сульфидов. Такая подготовка шихтовых материалов снижает содержание серы и одновременно цветных металлов в шихте, чего нельзя достичь только при окислительном обжиге, при котором сера удаляется в виде SO₂.

Шлакообразование в реакционной зоне и разделение в ней шлака и металла при производстве ферровольфрама вообще не изучено. Если исходить из того, что капли металла в шлаковом слое оседают вертикально, образуя слиток, то слиток должен соответствовать внутреннему диаметру горна и по ходу плавки изменяться лишь по толщине. Для описания оседания металлических капель приводится закон Стокса, а потери металла со шлаком определяются высокой вязкостью и тугоплакостью шлака [3–5]. Такой механизм формирования слитков в какой-то мере приемлем для описания металлургических процессов при зажигании снизу, когда с первых же минут плавки формируется слиток на падине футерованного горна, а реакционный слой находится на границе раздела шлак – металлургическая шихта.

Выполненные нами исследования формирования слитка и измерение давления в реакционной зоне [2] дают основание утверждать, что выбросы газов и вместе с ними перемешивание шлакометаллического расплава приводят к нарушению нормального течения алюминотермического процесса. Неоднородность капель металла, застрявших в шлаке, и несоответствие их состава металлу

в слитке свидетельствуют об отрицательном эффекте выбросов газов, хотя это обычное течение плавки в стандартных футерованных горнах [2]. Поиск оптимальных размеров горна и скорости проплавления шихты привел к компромиссному решению удаления газов из зоны горения, происходящему через шлакометаллический расплав, но без значительных выбросов металла за пределы горна.

Выполненное авторами статьи исследование формирования слитка FeW сводилось к следующему. Были проведены лабораторные плавки из металлургической шихты одного и того же состава, в которых рабочее пространство горна ($D_p = 63,5$ мм; $h = 150$ мм) заполнялось на разную высоту. В первой плавке горн заполнялся на $\frac{3}{4}h$ высоты огнеупорной засыпкой и на $\frac{1}{4}h$ металлургической шихтой. В последующих плавках заполнение горна металлургической шихтой составляло $\frac{1}{2}h$, $\frac{3}{4}h$ и h . Поджигание шихты производилось сверху. При «капельном механизме» формирования слитка оседающие капли металла должны были сформировать слиток, соответствующий диаметру реакционного пространства (D_p), с толщиной, пропорциональной количеству проплавленной шихты. Результаты исследований показали, что представление о формировании слитка FeW не соответствует факту. Экспериментально установлено образование слитка в форме лежащей капли, изменяющейся в размерах как по диаметру, так и по высоте (рис. 2).

Происходит коалесценция мелких капель металла, образующихся в реакционном слое, в единую большую каплю (слиток). При малом количестве металла слиток собирается в каплевидную форму силами поверхностного натяжения. При увеличении количества металла в процессе проплавления шихты начальный размер слитка также увеличивается, но форма слитка в виде лежащей капли сохраняется. В процессе формирования слитка основную роль играет поверхностное натяжение ферровольфрама и межфазное взаимодействие между металлом и шлаком. Жидкотекучесть шлака и перегрев металла облегчают коалесценцию капель металла и отделение их от шлакового слоя. Таким образом, образующиеся в реакцион-

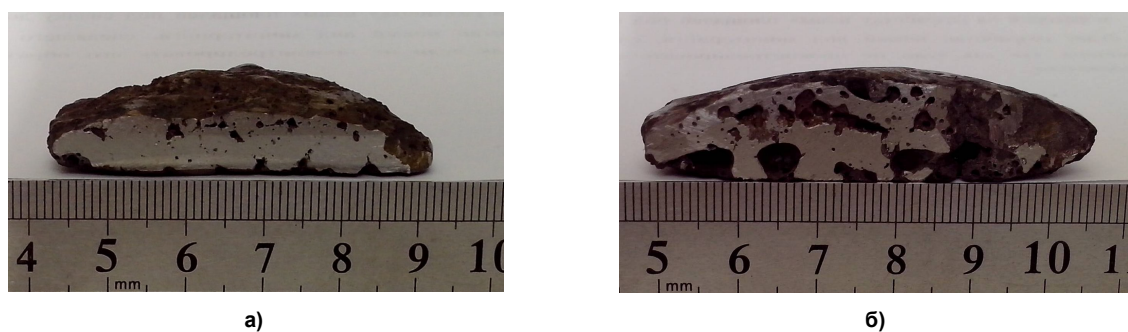


Рис. 2. Формирование слитка ферровольфрама в лабораторном горне при различном заполнении горна металлургической шихтой: а – заполнение горна на $\frac{1}{2}h$, $D_{сн} = 49$ мм; б – заполнение горна на $\frac{3}{4}h$, $D_{сн} = 58$ мм

ном слое капли металла постоянно собираются формирующимся слитком, который находится в непрерывном контакте с реакционным слоем. Поверхностное натяжение металлических и шлаковых расплавов и межфазное натяжение на границе «шлак – металл» велики, поэтому слияние мелких металлических капелек сопровождается уменьшением площади раздела и убылью энергии Гиббса $\Delta G < 0$ [6–8]. Параллельно протекает коалесценция капель шлака, процесс их укрупнения в общем случае называется коагуляцией, зависящей от температуры и вязкости шлака. Скорость коагуляции (коалесценции) характеризуют периодом коагуляции $\tau_{1/2}$, в течение которого исходное число частиц уменьшается вдвое [7]:

$$\tau_{1/2} = \frac{3\eta}{4k_B T n_0}, \quad (1)$$

где η – динамическая вязкость шлака; k_B – константа Больцмана; T – температура шлака; n_0 – исходное число образовавшихся капель шлака.

Таким образом, период коагуляции зависит от вязкости образовавшегося в реакционном слое шлакового расплава, который, в свою очередь, является функцией состава и температуры. Межфазное взаимодействие между шлаком и металлом рассчитывается по следующим формулам:

$$\sigma_{\text{шл-м}} = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_{\text{шл}}^2 - 2\sigma_m \sigma_{\text{шл}} \cos \alpha}, \quad (2)$$

где σ_m , $\sigma_{\text{шл}}$ – поверхностное натяжение металла и шлака соответственно; $\sigma_{\text{шл-м}}$ – межфазное взаимодействие «шлак – металл»; α – угол контакта между шлаком и металлом в жидком состоянии.

В свою очередь, работа адгезии шлака к металлу в жидком состоянии определяется из следующего уравнения [8]:

$$W_a = \sigma_m + \sigma_{\text{шл}} - \sigma_{\text{шл-м}}. \quad (3)$$

При затвердевании слитка работа адгезии шлака к металлу определяется из уравнения Юнга [8]:

$$W_a = \sigma_{\text{шл}} (1 + \cos \theta), \quad (4)$$

где θ – угол краевого смачивания жидким шлаком на поверхности затвердевшего ферровольфрама.

Таким образом, коагуляция капель металла и шлака в зоне реакции и их разделение определяются вязкостью шлака, температурой процесса, поверхностным натяжением шлака и металла, межфазным взаимодействием шлака и металла как в жидком, так и в твердом состоянии.

В реакционном слое капли металла постоянно поглощаются формирующимся слитком, находящимся в постоянном контакте с реакционным слоем. Перемешивание металла и шлака с газами в реакционном слое приводит к нарушению протекания алюминотермической реакции, формирования металлического слитка и отделения шлака.

Исследования горения конденсированных веществ и теоретическое описание процесса [9–11] дают возможность оценить скорости горения для реакций нулевого, первого и более высоких по-

рядков. Горение анализируется на основе решения дифференциального уравнения теплового баланса в горящем веществе:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c \rho u \frac{dT}{dx} + Q \rho u \frac{d\alpha}{dx} = 0, \quad (5)$$

где λ , c , ρ – теплопроводность, теплоемкость, плотность конденсированного вещества соответственно; Q – тепловой эффект реакции горения; u – линейная скорость перемещения фронта горения; T – температура во фронте горения (в реакционном слое); x – координата в направлении перемещения фронта горения.

В уравнении (5)

$$u \frac{d\alpha}{dx} = k_0 \varphi(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где k_0 – предэкспонента в уравнении зависимости константы скорости химической реакции от температуры; α – степень превращения исходных веществ в продукты реакции.

Сначала Б.В. Новожиловым [10] были получены формулы расчета скоростей горения конденсированных веществ для реакции нулевого и первого порядка. Позже А.Г. Мержанов [11] разработал модели горения второго порядка, скорость реакции подчиняется параболическому закону:

$$u_0 = \sqrt{2a \frac{k_0 Q}{c} \frac{RT^2}{E} \frac{\exp(-E/(RT))}{(T - T_n)^2}}; \quad (6)$$

$$u = \sqrt{6a \left(\frac{Q}{c}\right)^2 k_0 \frac{RT^2}{E} \frac{\exp(-E/(RT))}{(T - T_n)^3}}. \quad (7)$$

Здесь a – температуропроводность веществ; T_n – начальная температура конденсированного вещества.

Физический смысл остальных параметров дается в пояснениях уравнениям (1–5).

Из уравнений (6) и (7) следует, что в процессе реализации металлотермической реакции параметр T_n в целом определяет скорость горения при неизменных прочих параметрах. В перфорированном горне газовый поток из зоны горения направляется в нижний холодный слой шихты и разогревает его. Разность между температурой в реакционном слое и температурой шихты ($T - T_n$) уменьшается и линейная скорость горения возрастает, т. е. линейную скорость горения шихты можно изменять в процессе плавки, увеличивая T_n .

При сравнении горения одинаковых по количеству, составу и термичности шихт в двух одинаковых по объему горнах, но различной конструкции – серийного горна, футерованного огнеупорным кирпичом, и перфорированного горна с организованным отводом газов [12] – получены следующие значения линейной скорости: 1,43 мм/с – для стандартной конструкции футерованного горна и 2,00 мм/с – для перфорированного, т. е. в 1,4 раза больше. Время горения значительно снизилось: 14 мин для горна стандартной конструкции и 10 мин для перфорированного горна.

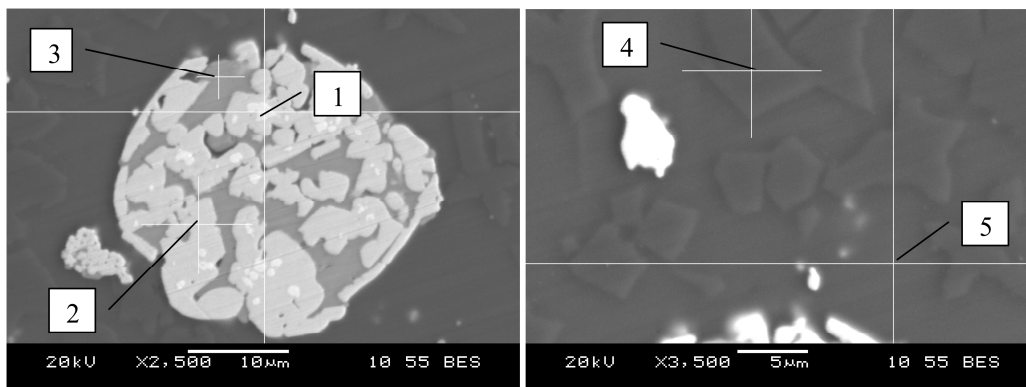


Рис. 3 Структура металла и шлака в пробах из реакционного слоя. Цифры на рисунке соответствуют номерам спектров в таблице

Элементный состав металла и шлака в пробах из реакционного слоя

Точка анализа	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	W
Сп. 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4,10	95,90
Сп. 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	29,22	70,78
Сп. 3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	79,69	20,31
Сп. 4	36,04	–	–	3,16	28,64	–	–	–	16,92	13,27	–
Сп. 5	38,40	2,97	1,19	0,50	13,57	11,41	0,57	7,19	15,50	6,61	–

Анализ процессов, протекающих в горне, позволил оптимизировать их на базе существующих теоретических основ горения и межфазного взаимодействия продуктов плавки. В практике производства ферровольфрама из вольфрамитового концентрата (WO_3 52–59 %, MnO 13–18 %, FeO 10–19 %, CaO 0,3–1,2 %, S 0,3–1,0 %) наиболее технологичными оказались шлаки следующего состава: Al_2O_3 34–42 %, SiO_2 17–24 %, CaO 6–9 %, MnO 11–20 %, FeO 4–12 %.

На рис. 3 представлены фотографии структур металла и шлака, взятых из реакционного слоя в процессе плавки промышленного горна, а в таблице – их составы.

Металл выбросов (рис. 1, работа [2]) и в пробе из реакционного слоя имеют одинаковую структуру – это экспериментально подтверждает, что газовые выбросы препятствуют нормальному процессу плавки ферровольфрама, так как не происходит гомогенизация металла в реакционном слое, реакция прерывается, часть металла выбрасывается в шлаковый слой и там теряется в виде капель.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что замена чистого CaO в шихте на $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ приводит к улучшению гомогенизации шлака в процессе плавки, упрощает отделение шлака от слитка металла.

2. Установлена определяющая роль поверхностного натяжения FeW на формирование слитка.

3. Экспериментально установлено, что при уменьшении разности температуры горения и тем-

пературы шихты увеличивается линейная скорость фронта горения.

Литература

1. Папкеев, И.Ю. Газообразование в процессе алюминотермической выплавки ферровольфрама / И.Ю. Папкеев, К.Ю. Папкеев // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». – 2012. – Вып. 18, № 15 (274). – С. 85–90.

2. Давление газов в реакционном слое шихты в процессе внепечной выплавки ферровольфрама / К.Ю. Папкеев, И.Ю. Папкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». – 2012. – Вып. 19, № 39 (298). – С. 31–36.

3. Алюминотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лапто. – М.: Metallurgia, 1978. – 424 с.

4. Плинер, Ю.Л. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур / Ю.Л. Плинер, С.И. Сучильников, Е.А. Рубинштейн. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 175 с.

5. Плинер, Ю.Л. Восстановление окислов металлов алюминием / Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко. – М.: Metallurgia, 1967. – 248 с.

6. Некоторые вопросы теоретического и экспериментального исследования поверхностных явлений / С.И. Попель, В.В. Павлов, В.Н. Кожурков, В.П. Немченко // Поверхностные явления в расплавах: сб. – Киев: Наукова думка, 1968. – С. 86–105.

7. Попель, С.И. Физикохимия дисперстных систем в металлургии / С.И. Попель. – Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. – С. 52.

8. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.

9. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблат, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

10. Новожиллов, Б.В. Скорость распространения экзотермической реакции в конденсированной фазе / Б.В. Новожиллов // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 141, № 1. – С. 151–153.

11. Мерджанов, А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода / А.Г. Мерджанов // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 233, № 6. – С. 1180–1133.

12. Пат. 2465361 Российская Федерация, МПК C22C33/04, C21B15/02. Аллюминотермический способ получения металлов и плавильный горн для его осуществления / И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, Ю.И. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко, А.В. Антипин; патентообладатель ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ). – № 2011137901/02; заявл. 14.09.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – 6 с.

13. Slag Atlas, 2nd Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 616 p.

Пашкеев Игорь Юльевич, кандидат технических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679491.

Пашкеев Кирилл Юльевич, аспирант кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

Калинин Константин Сергеевич, кандидат технических наук, заместитель генерального директора, ООО «Ферропроммет». Тел.: (351)2672998

Карпенко Евгений Николаевич, генеральный директор, ООО «Ферропроммет». Тел.: (351)2672998.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2013, vol. 13, no. 1, pp. 29–33**

SLAG FORMATION IN NON-FURNACE ALUMINOTHERMIC SMELTING OF FERROTUNGSTEN

I.Yu. Pashkeev, K.Yu. Pashkeev, K.S. Kalinin, E.N. Karpenko

The paper describes results of physicochemical analysis of slag formation during smelting of ferrotungsten by non-furnace method. The results of investigation of the metal and slag samples are presented. Samples were taken from the reaction layer in the process of industrial heat. The linear burning rate of metallothermic charge while increasing its initial temperature in an industrial furnace is investigated.

Keywords: aluminothermy, ferrotungsten, slag formation, burning of metallothermic charge.

Pashkeev Igor' Yul'evich, candidate of engineering science, associate professor of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. Tel.: 7(351)2679491.

Pashkeev Kirill Yul'evich, post-graduate student of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080.

Kalinin Konstantin Sergeevich, candidate of engineering science, deputy general director, LLC "Ferro-prommet". Office 714, 21v Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454091. Tel.: 7(351)2672998.

Karpenko Evgeniy Nikolaevich, general director, LLC "Ferro-prommet". Office 714, 21v Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454091. Tel.: 7(351)2672998.

Поступила в редакцию 25 марта 2013 г.