

УДК: 546.05

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ДР. ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Г.И. Ксандопуло

РГП Институт проблем горения, Казахстан,
г. Алматы, Богенбай батыра 172, ksand@inbox.ru

Аннотация

Представлен анализ макрокинетики процессов восстановления металла в движущейся СВС-волне. Показана необходимость совершенствования внепечного способа производства ферросплавов W, Mo, V, Ni, Ti и др. металлов путем использования давления и центробежной силы. Продуктивность распространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) исполняемого в коммерческих вертикальных печах лимитируется высотой печи, рассчитанной для концентрата, содержащего восстановленный металл в определенном диапазоне концентраций. Представленные технические данные по технологии производства ферросплавов под давлением до 10-12 атм.

Показано, что в условиях вращения СВС-реактора в горизонтальной плоскости вокруг перпендикулярной оси формируется кинетическая автоускоренная высокотемпературная адиабатическая волна (КАВАВ). Наличие автоускорения обусловлено явлением зажигания впереди волны СВС. Показано, что центробежный способ проведения СВС-процесса позволяет: 1) перерабатывать обедненные и нестандартные концентраты названных металлов; 2) создать внепечной непрерывный процесс производства ферросплавов с разделением металла и шлака; 3) в режиме КАВАВ открыта новая технология запуска высокоэнтальпийных химических процессов и получения новых материалов. Создана документация для промышленного изготовления первой промышленной модели реактора непрерывного внепечного производства ферросплавов и некоторых легированных сталей и лигатур.

Ключевые слова:

адиабатическая волна; кинетическая автоускоренная высокотемпературная адиабатическая волна (КАВАВ); самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС); алюминотермия, ферросплавы.

1. Введение

Коммерческий процесс внепечного производства, например, благородных ферросплавов, большей частью, основан на алюминотермической реакции восстановления оксидов WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 и др. Смесь концентрата соответствующего металла смешивается с рассчитанным количеством алюминия и оксидов железа и др. реагентами. Поджиг такой горючей смеси производится в произвольной точке сверху или снизу.

Образуется металл в виде капель. Осаждаясь в расплаве шлака, укрупняясь и смешиваясь с железом и др. компонентами в результате образуется слиток ферросплава. Осаждение частиц задерживается из-за пузырьков га-

за, следующих в обратном направлении. Реакция восстановления смеси оксидов металлов проводится в цилиндрических футерованных вертикальных печах, в которых за одну плавку образуется от 1 до 2,5 т. ферросплава. Если в исходном концентрате содержание основного металла ниже стандарта, то для достижения необходимого теплового баланса, плавка производится при подогреве электродом или с добавлением смеси селитры и алюминия.

Среди недостатков такого процесса отметим постоянную необходимость перефутеровки печи, обусловленной, высокой температурой 2800-3500 К в ходе восстановительного процесса. Такой разогрев расплава обуславливает низкую вязкость расплава в центральных слоях печи и вследствие чего осаждение 97-98,5% металла. В краевых слоях вследствие возрастания вязкости остаются не осевшими до 3-4 % металла. В последующих новых плавках толщина пристающего слоя возрастает, сужая рабочее пространство печи. С другой стороны, такая форма печи обуславливает рисковые ситуации, когда содержание металла в

поступающем сырье значительно ниже стандарта и непостоянно. Следуют частые перефуртеровки, существенно нарушая экономический баланс производства.

Загрузка печи с большим количеством сырья увеличивает время осаждения капель, из-за чрезмерного газовыделения удлиняющего время полного осаждения металла и из-за охлаждения верхних слоев расплава возможно образования пробок в полости печи.

2. Макрокинетика осаждения расплава металла

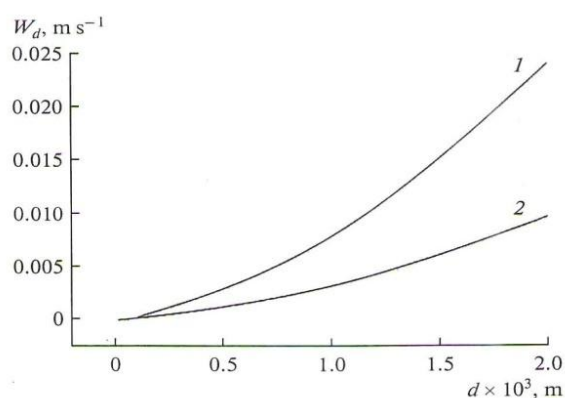
На рисунке 1 представлена вычисленная по формуле Стокса скорость осаждения W_d как функция диаметра частиц при постоянной $\eta = 1,39 \text{ кг м}^{-1}\text{с}^{-1}$ и разных удельных весах капель $\rho_1 = 19,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$ и $\rho_2 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$ [11]. Видно, что при скорости движения волны горения $W_c = 0,01\text{--}0,02 \text{ м с}^{-1}$ частицы с большой плотностью ρ_1 и величиной $d > 1,0 \text{ м}^3$ успевают за движением волны горения. Частицы же с ρ_2 лишь величиной $d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ успевают за движением волны горения. Аналогичный эффект обнаруживается при снижении вязкости $\approx$ в 10 раз (рисунок 2) [11] при неизменности прочих параметров. В этом случае частицы $d = 1,5 \text{ м} \cdot 10^{-3}$ и плотностью ρ_2 успевают за движущейся волной [11], или могут опережать её. Этот случай восстановления в достаточно высокой печи обуславливает некоторое автоускорение скорости движения зоны восстановления металла. Ниже будет показано, что в условиях действия центробежной силы процесс «фильтрации» частиц жидкого металла через

зоны волны СВС создает впереди фронта горения дополнительную зону зажигания свежей горючей смеси. Укрупнение частиц, в условиях вертикально установленной печи, подобный эффект возможен вследствие возникновения дополнительной зоны зажигания под действием сил земного ускорения. Возможно, так называемое уширение волны горения. Величиной этого уширения пренебрежения мала в старте процесса. Однако по мере ее продвижения в вертикальной печи, количество восстановленного металла возрастает, что сопровождается ростом ускорения движения сжигаемой волны горения. В условиях земного тяготения величина этого ускорения ограничена ростом вязкости расплава. Видно, что в условиях действия центробежной силы на движения частиц возможен переход к адиабатическому горению, так как превышение величины земного ускорения составляет 2-3 тыс. раз.

С момента полного выгорания реакционной смеси, наступает период роста вязкости расплава (шлака). По мере передвижения волны горения скоростью осаждения снижается из-за движения снизу газовых пузырьков. Возникает необходимость проведения мероприятий, направленных на снижение скорости роста вязкости расплава. Это возможно, если:

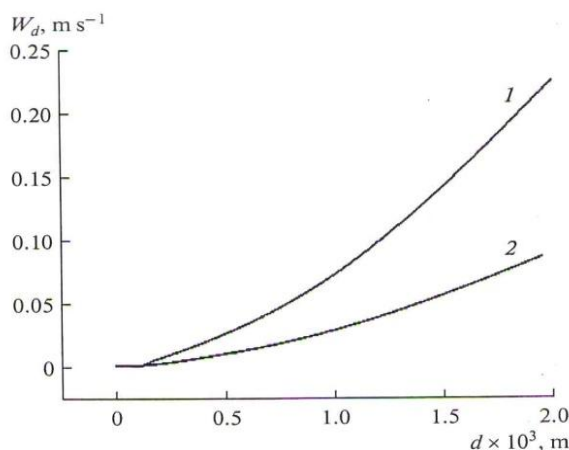
1) выделяющиеся в ходе реакции газы могут удерживаться над расплавом при некотором давлении, а также усилить теплоизоляцию по всей поверхности реактора.

2) Если осаждение ферросплава производить в поле действия центробежной силы [11, 12].



- (1) $\eta = 1,39 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\rho_0 = 19,0 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м с}^{-2}$;
 (2) $\eta = 1,39 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\rho_0 = 10,0 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м с}^{-2}$

Рис. 1 – Расчетное распределение скорости осаждения (W_d) частиц в зависимости от их диаметра (d)



- (1) $\eta = 0,149 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\rho_0 = 19,0 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м с}^{-2}$;
 (2) $\eta = 0,149 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\rho_0 = 10,0 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м с}^{-2}$

Рис. 2 – Расчетное распределение скорости осаждения (W_d) частиц в зависимости от их диаметра (d)

3. ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

На предприятии ТОО «Флога» производятся ферросплавы W, Mo, V, Ti, Ni алюминотермическим способом в 80 литровых тиглях и при давлении 8-12 атм. [1-10]. Предприятие может производить 40-60 тонн/месяц одного из указанных ферросплавов. Производственная линия имеет участок предварительного окислительного и восстановительного обжига. Он состоит из одной горизонтальной вращающейся печи и одной особой конструкции восстановительной вертикальной печи. Далее следует участок магнитной сепарации. Этот участок используется в случае необходимости обогащения сырья удалением избытка железа. Восстановление железа позволяет существенно экономит расход порошка алюминия. Поэтому восстановительный обжиг используется и в тех случаях, когда содержание основного элемента в концентрате достаточно для получения продукта, требуемого содержания в ферросплаве. Поджиг производится сверху. Возникшая волна горения движется вниз, увлекая за собой возникшие капли ферросплава. При этом выделяется в виде пузырьков воздух, находящийся в несгоревшей шихте. Движение вверх пузырьков размером $d = 5-10$ мм существенно препятствует осаждению металла и способствует удлинению времени его полного осаждения. Если принять, что в объеме 80 л. исходной шихты содержание воздуха составляет 15 л., то при разогреве $T/T_0 = 3000 \text{ К} / 300 \text{ К} = 10$ объем воздуха возрастает до 150 л.

Число капель $v = 0,1-0,3 \text{ см}^3$ составит от 1500-500 шт. При давлении 10 атм. размер этого же числа капель воздуха сократится до общего объема 15 л. Учитывая также, что при этом задерживается скорость сбрасывания тепла из тигля, в общем результате имеем более полное осаждение ферросплава. Уровень потерь, по нашим данным, составляет 2,5-3 %, тогда как без давления эта величина достигает 3,4-4,0 %. Основная доля потерь относится к приставленной части реакционной смеси, где заметно возрастает вязкость. В связи с этим, в этом способе производства необходимо предусмотреть участок обработки шлака для выделения корольков металла и также возврата на переплавку части шлака (2-4 кг).

Тигельный способ производства позволяет за 1 час произвести 4-5 сжиганий, что составляет получение 120-150 кг ферросплава. При 5 камерах сжигания количество производимого в час. Например, ферровольфрама составляет 600-750 кг/час или 120-160 т/месяц.

Основную долю сметы затрат составляют статьи по сырьевому концентрату, алюминию и заработной плате. Технология позволяет создавать необходимую мощность производства, маневренность при переходе к сырью иного элементного состава или к производству другого ферросплава.

Главным недостатком ее является прерывность производства и несколько повышенная численность рабочего персонала. Численность одной бригады включающей подготовку сырья составляет 10-12 человек. Однако рост мощности сопровождается сокращением

удельной численности рабочей силы.

4. АДИОБАТИЧЕСКИЙ СВС-ПРОЦЕСС В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ

В работах [11-15] показано, что в условиях действия на реакционный СВС- процесс центробежной силы наблюдается весьма существенное уменьшение «критического» диаметра частиц (рисунок 3) [12], опережающих волну горения слитка (до значения $0,5 \cdot 10^{-3}$ м при $n = 8,3 \text{ с}^{-1}$).

Давление ΔP развиваемое частицей под действием центробежной силы:

$$\Delta P = F/s = 39,4 \text{ м} \cdot R \cdot n^2/s, \quad (1)$$

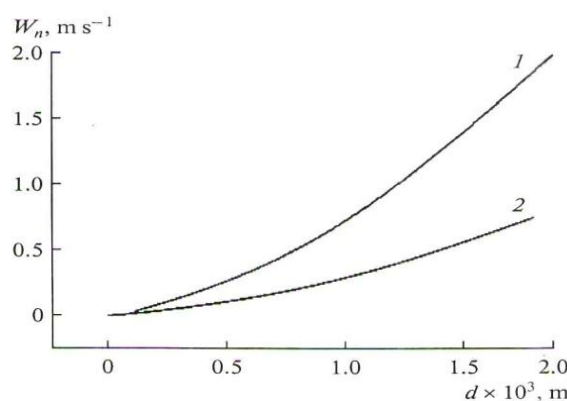
где $F = 39,4 \text{ м} \cdot R \cdot n^2$;
 m – масса частицы;
 R – радиус вращения;
 n – число оборотов;
 s – площадь поверхности частиц).

Непрерывно возрастает по мере роста радиуса вращения частицы в цилиндрическом реакторе. Можно показать, что при некотором значении R скорость W_r будет больше скорости движения волны горения W_0 даже с учетом вязкостного сопротивления f среды:

$$W_r = \Delta P/f = d \cdot m/\rho_m \cdot d \cdot t \quad (2)$$

Таким образом, скорость волны горения:

$$W_c = W_0 + W_r \quad (3)$$



(1) $\eta = 1,39 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\rho_0 = 19,0 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м с}^{-2}$;
 (2) $\eta = 1,39 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $\rho_0 = 10,0 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м с}^{-2}$

Рис. 3 – Расчетное распределение скорости осаждения (W_d) частиц в зависимости от их диаметра (d):

В условиях, когда $W_r = 0$ движение волны горения обусловлено только теплопроводностью. При $W_r > 0$, как показано выше, частицы жидкого металла обгоняют волну горения, производя зажигание раньше. По сути, непрерывный рост кинетической энергии, системы за счет W_r обуславливает непрерывный рост ускорения общего процесса тепловыделения и приводит к рождению кинетически автоускоренной высокотемпературной **адиабатической волны (КАВАВ)**. Как показано в [11, 12], благодаря этому эффекту можно: во-первых, переходить к извлечению металла из менее обогащенных концентратов, предварительно избрав нужный радиус или частоту вращения так, чтобы оставаться в пред волновой области КАВАВ. Открывается возможность использовать концентрат, который непригоден для тривиального процесса [10, 13,

14]. Во-вторых, кинетическая энергия массы достигающей стенки (область до КАВАВ), например тигля столь велика, что при торможении происходит рафинирование металла. Это особенность центрифуги, может быть реализована для осуществления непрерывного алюминотермического процесса или процесса на другом восстановителе. Главное в том, что этот путь не исключает даже производство стали заданного состава. В третьих, кинетическая мощь КАВАВ достаточна, для старта реакции с огромной эндотермичностью. За счет возможности и высокого фактора соударений и высоких температур. Это существенное уширение синтетических и металлоорганических материалов открывающих огромное число синтезов.

На рисунке 4 представлена модель экспериментального центробежного реактора [14]

для непрерывного восстановления и сепарирования металла и шлака. Условиями реализации процесса является требование о преобладании плотности металлического продукта восстановления над плотностью шлака. При выплавке ферросплавов W, Mo, V, Ti, Ni или сталей,

разница составляет $5\div 17$ г/см³. Возможные и другие варианты, требующие соответствующие конструктивные изменения ректора [16].

Создана документация к заказу промышленного изготовления первой модели ректора.



Рис. 4 – Фрагмент центробежного реактора для непрерывного восстановления, плавления и разделения металла и шлака

Литература

1. Байракова О.С., Ксандопуло Г.И., Исайкина О.Я. Способ получения безуглеродистого феррохрома. Патент РК № 48481 от 28.09.2004.
2. Ксандопуло Г.И., Байракова О.С., Исайкина О.Я., Байдельдинова А.Н. Нечистых Г.А. Способ получения ферроборхрома для легирования сталей. Патент РК № 43506 от 18.09.2003.
3. Ксандопуло Г.И., Байракова О.С., Байдельдинова А.Н., Гассан Н.В. Способ алюминотермического получения ферровольфрама. Патент РК № 63034 от 23.07.2007.
4. Ксандопуло Г.И., Байракова О.С., Байдельдинова А.Н. Способ получения ферротитана. Патент РК № 61837 от 12.09.2007.
5. Ксандопуло Г.И., Байракова О.С. Устройство для выплавки ферросплавов алюминотермическим способом. Патент РК № 62021 от 23.10.2008.
6. Ксандопуло Г.И., Байракова О.С., Байдельдинова А.Н. Алюминотермический способ получения ферромolibдена. Патент РК № 61593 от 17.06.2008.
7. Ксандопуло Г.И., Байракова О.С. Алюминотермический способ выплавки феррованадия. Патент РК № 70516 от 14.10.2010.
8. Байракова О.С., Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н. Способ получения металлов и сплавов. Патент РК № 68566 от 26.05.2010.
9. Байракова О.С., Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н. Способ переработки анодной массы отработанных положительных пластин никелево-железных и никелево-кадмиевых аккумуляторов. Патент РК № 42354 от 28.05.2003.
10. Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н., Ксандопуло Г.Г., Айнабаев А.М., Архипов М.П. Способ получения металлов и сплавов. Патент РК № 68565 от 26.05.2010.
11. Ksandopulo G.I., SHS in Conditions of Rotation: Thermal and Concentration Combustion Limits for oxide systems taken as an Example // International Journal of Self-propagating High-temperature synthesis. – 2011, №4. – Vol. 20, – PP. 220-223.
12. Ksandopulo G.I., Baydeldinova A.N., Ainabaev A.M., Arkhipov M.P., Omarova K.I. Macrokinetics of SHS-process under the effect of centrifugal force. // Eurasian Chemical-Technological Journal. – 2011, №3-4. – Vol. 13.
13. Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н., Шевченко В.Н., Ксандопуло Г.Г., Высокотемпературная центрифуга. Патент РК № 68316 от 26.05.2010. Инновационный патент РК № 23988 от 26.05.2010.
14. Ксандопуло Г.И., Ксандопуло Г.Г., Высокотемпературная центрифуга для выплавки ферросплавов металлотермическим способом. Патент РК № 23989 от 16.05.2011.
15. Ainabaev A.M., Arkhipov M.P., Baydeldinova A.N., Omarova K.I., Ksandopulo G.I. Ont of furnace synthesis of High-temperature

ceramic materials un the revolving reactor // 2nd International Conference on Competitive materials and Technology Processes. – Mics – Lillafured, Hungary. –2012. – P. 139.

16. Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н., Айнабаева А.М., Архипов М.О., Омарова К.И. Высокотемпературная центрифуга. Патент РК № 26722 от 11.03.2013.

**PHYSICO-CHEMICAL FUNDAMENTALS ALUMOTHERMAL PROCESS
SMELTING FERRO TUNGSTEN ALLOYS, MOLYBDENUM, VANADIUM
END ETC. UNDER PRESSURE**

G.I. Ksandopulo

Institute of combustion problems, Kazakhstan,
Almaty, Bogenbai Batyr Street 172, ksand@inbox.ru

Abstract

The paper describes analysis of the metal reduction macrokinetics in a moving SHS-wave. The necessity of improving the out-of-furnace production of W, Mo, V, Ni, Ti ferroalloys and other metals by application of pressure and centrifugal force. Efficiency of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) carried out in the commercial vertical furnaces is restricted by the furnace height designed for reduced metal containing concentrates with a certain concentration range. Specifications related to the ferroalloys production under 10-12 atm pressure are provided.

It has been found that under the SHS-reactor rotation effect the kinetic auto-accelerated high-temperature adiabatic wave (KAHAW) is formed in the horizontal plane around the perpendicular axis. Auto-acceleration is caused by the ignition phenomenon occurring ahead of the SHS wave. The centrifugal way of the SHS-process allows to: 1) process depleted and substandard concentrates of the mentioned metals; 2) establish out-of-furnace continuous process of the ferroalloy production with metal and slag separation; and 3) apply a newly developed KAHAW mode technology to launch highly endothermic chemical processes and produce new materials. There has been executed documentation for the full-scale fabrication of the first commercial model of the reactor for continuous out-of-furnace production of ferroalloys and some alloyed steels and addition alloys.

**ALUMINOTHERMAL ФИЗИКАЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ
ВОЛЬФРАМ ФЕРРОҚОРЫТПА БАЛҚЫТУ, МОЛИБДЕН, ВАНАДИЙ,
ЖӘНЕ Т.Б. ҚЫСЫММЕН**

Г.И.Ксандопуло

РМК Жану проблемалары Институтты, Қазақстан,
Алматы қ. Бөгенбай батыр к-сі 172, ksand@inbox.ru

Аннотация

Қозғалыстағы ӨЖС- толқында металлдың қалпына келу макрокинетикалық процесстерінің талдауы ұсынылған. W, Mo, V, Ni, др Ti ферроқұйындылардың және т.б. металлдардың өндірістері пештен тыс қысым және центрден тепкіш күш қолдануы жолымен өндіру әдістің әбден жетілдіру қажетілігі және.

Таралып жатқан жоғары температуралы синтездің өнімділігі коммерциялық тік пештерде (ӨЖС) атқаратын концентрат үшін өлшенген концентратқа өлшенген, белгілі бір қалпына келтірілген металл концентрациясының диапазонында концентрат үшін есептелген пеш биіктігімен шектеледі. Ферроқұйындыларды 10-12 атм дейінгі қысымда өндіріс технологиясының техникалық деректер берілген.

ӨЖС – реакторы горизонтальды кеңістікте айналу шарттарында перпендикулярлы осінде кинетикалық автожылдамдатылған адиабаталық толқын (КАВАВ) құралатыны көрсетілген. ӨЖС толқыны алдында тұтану құбылысы автожылдамдықтың барлығымен шартталады. ӨЖС – процессінің центрден тепкіш арқылы жүргізу әдісі : 1) аталған металлдардың стандартты емес және үйреншікті концентраттарын –өндіру; 2) металл мен шлақты бөлумен ферро құйындылардың пеште емес үздіксіз өндісін құру; 3) КАВАВ тәртібінде жоғарыэндотермиялық химиялық процесстердің іске қосылуы және жаңа материалдарды алудың жаңа технологиясы ашылғандығы көрсетілген. Ферроқұйындылар мен кейбір Бірінші өндірістік үздіксіз пештен тыс реакторды өндірісте өдірудің моделінің құжаттары құрылған