

УДК: 544.2

**О МАКРОКИНЕТИКЕ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СВС
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСПЛАВОВ****Г.И. Ксандопуло, А.Н. Байдельдинова, О.С. Байракова, В.А. Перуева, Е.А. Пономарева**
РГП Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы, Богенбай батыра 172, ksand@inbox.ru**Аннотация**

Представлен критический анализ технологии коммерческого способа получения ферросплавов и рассмотрены его макрокинетические основы. Показано, что в условиях седиментации продукта реакции – ферросплава, существенно затрудняет осаждение металла наличие противотока пузырьков воздуха, вносимого в реакционную смесь вместе с шихтой. Проведение процесса под давлением уменьшает влияние потока воздуха и способствует увеличению коалесценции частиц продукта реакции, за счет чего и достигается более полное осаждение ферросплава. В результате этого значительная масса ферросплава двигается в составе зоны реакции, обуславливая увеличение скорости тепловыделений, позволяющих сохранять оптимальную вязкость расплава. В качестве примера приведен баланс потоков массы ферромолибдена, полученного на производственном участке ТОО «Флога». Также приведены показатели алюмотермического процесса для ферросплавов вольфрама, титана, никеля и ванадия. Показано заметное сокращение потерь металла на этапах обжига сырья и выплавки сплава.

Ключевые слова: алюмотермия, давление, ферросплавы, реакция, вязкость

Введение

Коммерческий процесс внепечного производства ферросплавов основан на алюмотермической реакции восстановления оксидов металлов. Концентрат соответствующего металла смешивается с рассчитанным количеством алюминия и оксида железа и др. реагентами, помещается в вертикальную цилиндрическую печь и далее поджигается в верхней либо нижней части реакционной смеси. Восстановленный металл в виде капель осаждаюсь в расплаве шлака и смешиваясь восстановленным с железом образует слиток ферросплава. Температура расплава достигает 2500-3000°С. Скорость осаждения частиц восстановленного металла зависит от условий сохранения низкой вязкости расплава.

Поэтому реакция восстановления смеси оксидов металлов производится в 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 перефуте-

ровки печи, обусловленной высокой температурой 2800 К в ходе восстановительного процесса. Высокий разогрев расплава обуславливает низкую вязкость в центральных слоях печи и в следствии чего достигается осаждение 96-97,5% металла. В краевых слоях печи, где вследствие возрастания вязкости, остаются не осевшими до 3,5% металла. В последующих новых плавках, если не было перефутеровки, толщина пристенного слоя возрастает, сужая рабочее пространство печи.

Поддержание вязкости расплава не является единственным условием осаждения восстановленного металла. К числу других факторов относится движение восходящих пузырьков воздуха, который содержится в пределах шихты. Двигаясь в направлении противоположном движению капель продукта реакции, пузырьки воздуха задерживают процесс осаждения металла, в условиях нарастающей вязкости из-за теплопотерь.

Наряду с указанным недостатком существенным макрокинетическим фактором является соотношение скорости W инициированной волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) к скорости осаждения частиц продукта V при одноплавленном и разнонаправленном совместном движении.

Устранение влияния вышеуказанных факторов существенно сократит потери металла, уменьшив его переход в шлак.

Решение этой задачи явилось предметом настоящего сообщения и выполнено в ТОО «Флога» [1-9].

Макрокинетика осаждения расплава металла

В условиях действия на макрокинематику СВС лишь гравитационной силы, возможны два направления движения фронта относительно движения продуктов реакции в вертикальном расположенном реакторе: спутное – при зажигании сверху и противонаправленное – при зажигании снизу.

При спутном движении важно каким-либо способом создать условия ускоренной коалесценции рожденных частиц продуктов реакции, а также ограничить рост теплопотерь, ведущих к росту вязкости расплава, в итоге – к росту времени и количественного осаждения продукта СВС. Условия коалесценции частиц при спутном движении предпочтительны, так как преобладание удельного возрастания массы одной частицы в ходе ее коалесценции обусловлено существенным сокращением времени пребывания общей массы продукта в пути.

Вследствие этого возможны варианты их движения в составе фронта. При этом, учитывая что скорость распространения волны СВС есть функция температуры зоны расплава $W=f(T)$, а $T=f(Q+q)$, где q – количество тепла,

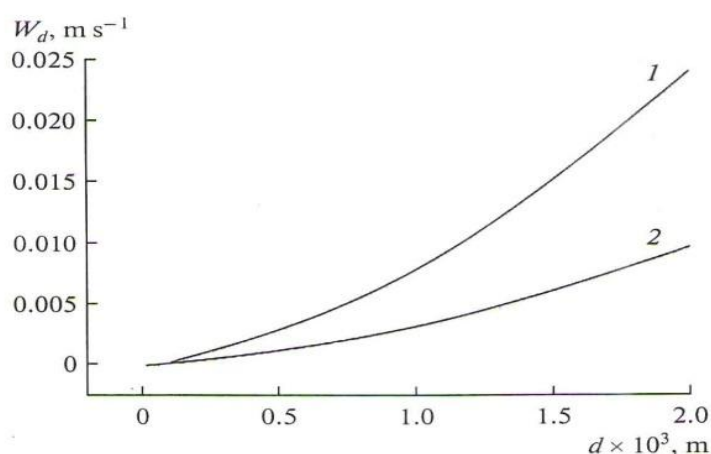
переданного фронту другими частицами, а Q – теплота реакции, можно ожидать автоускоренное движение волны СВС и, следовательно, рост скорости тепловыделения.

В случае же противонаправленного движения фронта и частиц продукта движение фронта зависит только от условий теплопередачи в реакционную смесь, если пренебрегать незначительным ростом температуры свежей горючей смеси из-за теплопередачи от восходящих пузырьков воздуха.

Тем не менее, этот вариант организации процесса имеет смысл, в тех случаях когда в химическом механизме восстановления металла образуется заметная доля летучих, промежуточных оксидов металла, которые возгоняясь, покидают фронт. Эти оксиды восстанавливаются в пограничном с фронтом слое свежей реакционной смеси, где предотвращается потеря металла.

Далее рассмотрим макрокинетическую особенность осаждения восстановленных частиц, которая и определяет соотношение с величиной W .

На рисунке 1 представлена вычисленная в [1] по формуле Стокса скорость осаждения W_d , как функция диаметра частиц при постоянной $\eta = 1,39 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\text{с}^{-1}$ и разных удельных весах капель и среды соответственных $\rho_1 = 19,0\cdot 10^{-3} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ и $\rho_2 = 10\cdot 10^{-3} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [11].



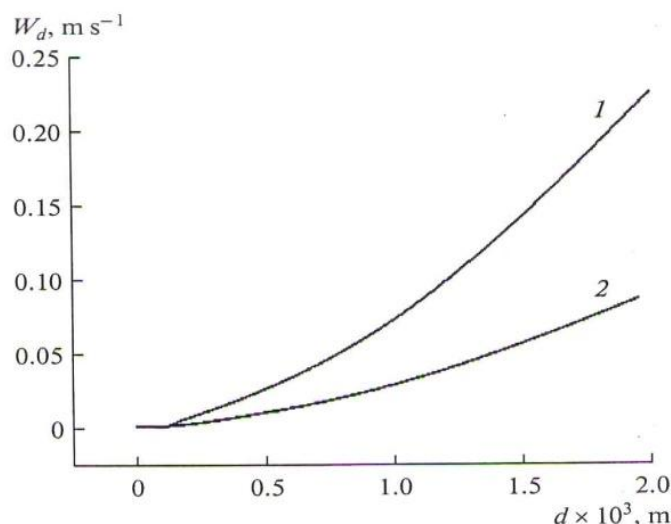
- (1) $\eta = 1,39 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\text{с}^{-1}$; $\rho_0 = 19,0 \times 10^3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$; $\rho_c = 4 \times 10^3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$; $g = 10 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$;
 (2) $\eta = 1,39 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\text{с}^{-1}$; $\rho_0 = 10,0 \times 10^3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

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

Видно, что при скорости движения волны горения $W_c = 0,01-0,02 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ лишь частицы с большой плотностью ρ_1 и величиной $d > 1,0 \text{ м}^{-3}$ успевают за движением волны горения. Частицы же с меньшей ρ_2 величиной $d = 2\cdot 10^{-3} \text{ м}$ осаждаются с меньшей скоростью.

Аналогичный эффект обнаруживается при снижении вязкости \approx в 10 раз (рисунок 2)

[1] при неизменности прочих параметров. В этом случае даже скорость осаждения частиц $d = 1,5\cdot 10^{-3} \text{ м}$ и плотностью ρ_2 приближается к скорости движущейся волны. С момента полного выгорания реакционной смеси ($W_r=0$) наступает период роста вязкости расплава (шлака) и снижения скорости осаждения частиц с меньшим диаметром.



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

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

Данные рисунков 1 и 2 указывают на необходимость проведения мероприятий направленных на подавление эффекта торможения процесса осаждения из-за газовыделения.

Это возможно если:

- 1) Уменьшить размер пузырьков выделяющихся в ходе реакции газов при некотором давлений, что также сократит теплотери.
- 2) Производить осаждение ферросплава в поле действия центробежной силы [10, 11] в непрерывном режиме.

Технология выплавки ферросплавов под давлением

Использование давления предпринято на предприятии ТОО «Флога» для производства ферросплавов W, Mo, V, Ti, Ni [3] алюминотермическим способом в 80-120 литровых закрытых чугунных нефутерованных тиглях и при давлении 8-12 атм. [1-10].

Производственная линия имеет участок предварительного окислительного и восстановительного обжига. Он состоит из одной горизонтальной вращающейся печи и восстановительной вертикальной печи. Восстановительный обжиг позволяет существенно экономить расход порошка алюминия. Он используется в тех случаях, когда содержание основного элемента в концентрате не достаточно для получения продукта, требуемого содержания в ферросплаве. Поджиг производится сверху.

Возникшая волна горения движется вниз, увлекая за собой возникшие капли ферросплава. При этом находящийся в несгоревшей шихте воздух выделяется в виде пузырьков. Движение вверх пузырьков размером $d = 5-10 \text{ мм}$ существенно препятствует осаждению металла и способствует удлинению времени возрастания вязкости полного осаждения.

Если принять, что в объеме 80 л. исходной шихты содержание воздуха составляет 15

л., то при разогреве $T/T_0 = 10$ объем воздуха возрастает до 150 л. Число капель $\nu = 0,1-0,3 \text{ см}^3$ составит от 1500-500 шт.

Так как после сжигания свободный объем в тигле составляет около 10 л, то при полностью закрытом тигле давление достигает 15 атм. Поэтому в крышке тигля предусмотрен ниппель диаметром 6-8 мм, позволяющий сдерживать давление равное 10 атм.

При давлении 10 атм. размер капель воздуха сократится и их общий объем составит 15 л. Учитывая, что давление при этом сокращает скорость сбрасывания тепла из тигля, наблюдается более полное осаждение ферросплава и уровень потерь, по нашим данным, составляет 1,5-2,5 %.

Основная доля потерь также, как в технологии с вертикальными футерованными печами, относится к пристенной части реакционной смеси, где заметно возрастает вязкость. В

связи с этим в способе производства необходимо предусмотреть участок обработки шлака для выделения королек металла и возврата на переплавку части шлака.

Тигельный способ позволяет за 1 час произвести 4-5 сжиганий [1-9], что дает возможность получения 120-150 кг/час ферросплава. При 5 камерах сжигания количество производимого в час, например, ферровольфрама составляет 600-750 кг/час или 120-160 т/месяц.

Технология позволяет создавать необходимую мощность производства, маневренность при переходе к сырью иного элементного состава или к производству другого ферросплава. В таблице 1 представлены примеры материального баланса по молибдену, а в таблице 2 приведены сертификационные данные благородных ферросплавов, получаемых на производстве ТОО «Флога».

Таблица 1 – Материальный баланс по молибдену на технологической линии изготовления ферромolibдена из концентрата дисульфида молибдена (29 % Mo, 27 % S)

№	Концентрат	Физ. вес, кг	Влажность, %	Сухой вес, кг	Чистый Mo, кг	Содержание S, %
1	До обжига	776.0	4.8	738.0	225.0	27.0
2	После обжига	509.3	–	–	222.0	0.05
3	Потери при обжиге				3.0	
4	Продукты сжигания: ФМо-58 шлак	283.0 330.0			164.1 58.2	
5	Возврат из шлака				46.0	
6	Сплав ФМо-58				216.9	
7	Потери при сжигании				5.1	
8	Общие потери				8.1	
9	Потери, %				4.0	

Потери при обжиге и при сжигании в сумме составляющие 3,7 % в дальнейшем могут быть снижены за счет улавливания летучего оксида молибдена MoO_3 на скрубберах в печах обжига и сжигания шихты, орошаемых раствором соды.

Продукт улавливания, так называемая, молибденовая синь применяется для легирования сталей, окраски тканей и в аналитической химии и др.

Судя по небольшой значимости показателей отклонения от средней величины, можно сказать, что получаемые ферросплавы являются достаточно однородными.

Заключение

Представленный материал анализа алюминотермического производства ферросплавов под давлением обуславливает возможность дальнейшего усовершенствования внепечной технологии. Показано практическое получение ферросплавов со значительным уменьшением неизбежных потерь металла на предприятии ТОО «Флога» [1-9]. Установленное значение потерь 2,36% значительно меньше наблюдаемых при использовании коммерческой технологии в открытых вертикальных печах (3,50 %). Возможность непрерывного алюминотермического производства не исключена, привлекательность ее показана в [10, 11].

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 алю-

минотермического 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.

Таблица 2 – Элементный состав ферросплавов

Ферросплав	Показатель	Содержание, в весовых %								
		Al	Fe	Co	Ni	Si	Mo	W	V	Ti
Ферроникель	Среднее значение	2.20	26.16	2.03	69.61	–	–	–	–	–
	Стандартное отклонение	0.10	0.06	0.19	0.24	–	–	–	–	–
Ферротитан 35	Среднее значение	5.66	48.14	–	0.35	4.25	–	–	0.34	35.23
	Стандартное отклонение	0.48	0.34	–	0.21	0.18	–	–	0.04	0.52
Феррованадий	Среднее значение	8.37	10.68	–	1.90	0.42	–	0.57	77.46	–
	Стандартное отклонение	0.13	0.19	–	0.71	0,06	–	0.16	1.08	–
Ферромolibден	Среднее значение	0.60	38.91	–	0.25	0.09	58.80	0.67	–	–
	Стандартное отклонение	0.05	1.30	–	0.07	0.03	1.15	0.10	–	–
Ферровольфрам	Среднее значение	–	26.47	–	–	1.50	0.05	69.98	–	–
	Стандартное отклонение	–	1.10	–	–	0.63	0.01	0.55	–	–

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.

МАКРОКINETICS OF ALUMINOTHERMIC SHS PROCESS UNDER PRESSURE WHEN SMELTING FERROALLOYS**G.I. Kсандопуло, A.N. Baydeldinova, O.S. Bairakova, V.A. Perueva, E.A. Ponomareva**

Institute of Combustion Problems, Kazakhstan, Almaty, Bogenbai batyra 172, ksand@inbox.ru

Abstract

The critical analysis of technology of a commercial approach of receiving ferroalloys is submitted and its macrokinetic basics are covered. It is shown that in the conditions of sedimentation of reaction product – ferroalloy, existence of a countercurrent of vials of the air brought in reactionary mix together with furnace charge significantly complicates metal sedimentation. Carrying out process under pressure reduces influence of blast and promotes increase of coalescence of particles of reaction product at the expense of what fuller sedimentation of ferroalloy is reached. As a result of it the considerable mass of ferroalloy moves as a part of a reaction zone, causing increase in speed of the thermal emissions permit to keep optimum melt viscosity. The balance of streams of mass of the ferro-molybdenum received on a production site of Floga LLP is given as an example. Indicators of aluminothermic process for ferroalloys of tungsten, the titanium, nickel and vanadium are also given. Noticeable reduction of losses of metal at stages of roasting of raw materials and smelting of an alloy is shown.

ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА ФЕРРОБАЛҚЫМАНЫ БАЛҚЫТУ КЕЗІНДЕГІ АЛЮМОТЕРМИЯЛЫҚ ӨЖС ПРОЦЕСІНДЕГІ МАКРОКИНЕТИКАСЫ**Г.И. Ксандопуло, А.Н. Байдельдинова, О.С. Байракова, В.А. Перуева, Е.А. Пономарева,**

Жану проблемалар институт, 050012, Қазақстан, Алматы, Бөгенбай батыр көш.,172

e-mail: ksand@inbox.ru**Аннотация**

Ферробалқыма алудағы коммерциялық технологиясының макрокинетика негізінде сараптама жасалынды. Седиментация кезіндегі ферробалқымадан , шихтамен ауаны қосу кезінде металдың тұнуы қиындауы байқалды. Жоғары қысымда ауа ағымын азайту арқылы ферробалқымадағы металды тұндыру процесі жақсы нәтиже берді. Мысалы осы аталған процесс кезінде ферробалқыма реакция ауданына түсіп балқыманың тұтқырлығы артты. Сонымен қатар алюминотермиялық процесс кезіндегі вольфрам, титан, никель және ванадий ферробалқымаларының көрсеткіштері көрсетілген. Ферробалқымадағы метал концентрациясының жоғалуы тоқтаған жайлы эксперименттер аталған жұмыста көрсетілген.