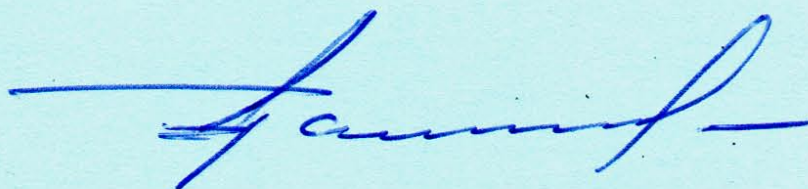


На правах рукописи

Пашкеев Кирилл Юльевич

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Pashkev', with a long horizontal stroke extending to the left.

Теоретические основы и практика алuminотермической выплавки ферровольфрама с
организацией отвода газов из реакционной зоны

05.16.02 Металлургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Челябинск – 2016

Работа выполнена на кафедре «Физическая химия» ФГБОУ ВПО
«Южно-Уральского государственного университета»
(национального исследовательского университета)

Факультет материаловедения и металлургических технологий

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Михайлов Геннадий Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, главный
научный сотрудник Института металлургии
Уральского отделения РАН
Жучков Владимир Иванович;
доктор технических наук, профессор,
научный консультант НПП «Технология»,
Рябчиков Иван Васильевич.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», Институт
металлургии, машиностроения и материалобработки

Защита состоится 29 июня 2016

на заседании диссертационного совета Д 212.298.01 на базе ФГБОУ ВПО «Южно-
Уральского государственного университета» (национального исследовательского
университета) по адресу: 454080 г. Челябинск, проспект Ленина, 76

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральского
государственного университета» и на сайте <http://lib.susu.ru>

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь

диссертационного совета к.т.н., доцент



Н.А. Шабурова

Актуальность работы определена недостаточной изученностью физико-химических свойств рудных материалов для выплавки ферровольфрама, большой долей вольфрамитовых руд в сырьевой базе и возрождением российского производства ферровольфрама с внедрением в производство новых научно-технических разработок в области металлургии.

В настоящее время для выплавки ферровольфрама алюминотермическим способом на долю вольфрамитовых концентратов приходится около половины от общего количества концентратов, поступающих в производство. Однако, переработка этого сырья часто требует его дополнительной подготовки. Для этой цели требуются более детальные сведения о строении вольфрамитов и дополнительные исследования их алюминотермического восстановления.

Целью является дополнительное исследование физико-химических свойств вольфрамитов, исследование алюминотермического процесса производства ферровольфрама из вольфрамитовых концентратов широкого интервала составов, совершенствование технологии и разработка конструкции плавильного горна с отводом газов из реакционного слоя.

При достижении цели решены задачи, относящиеся к теории металлургии, новым конструкторским, методическим разработкам и технологии производства ферровольфрама, которые определяют научную и техническую новизну работы.

Научная и техническая новизна работы

- Сконструирован плавильный горн с дренажным отводом газов из реакционной зоны. Патент РФ № 2465361 от 27.10.2012.
- Экспериментально установлено, что вольфрамиты являются твердыми растворами тройной системы $\text{FeO} - \text{WO}_3 - \text{MnO}$ с постоянным содержанием WO_3 и изменяющимся соотношением FeO/MnO .
- Впервые экспериментально определено в алюминотермическом процессе выплавки ферровольфрама сложное строение реакционного слоя, в котором последовательно и параллельно протекают с различными скоростями реакции восстановления оксидов металлов вольфрамитов.

- Экспериментально определена термодинамическая активность WO_3 в вольфрамитовых.
- Впервые применен метод синхронного термического анализа для исследования алюминотермического восстановления вольфрамитов в сочетании с электронной микроскопией продуктов реакции.
- Впервые измерены давление и температура в реакционном слое при работе промышленного горна типовой конструкции и горна с дренажным отводом газов.
- Экспериментально определен коагуляционный механизм формирования слитка при выплавке ферровольфрама с дренажным отводом.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Инновационная технология и конструкция горна с дренажным отводом газов для проведения металлотермической плавки, анализ его работы.
2. Результаты исследования строения вольфрамитов.
3. Методика и результаты экспериментального определения термодинамической активности WO_3 в вольфрамите.
4. Результаты экспериментального определения последовательности реакций восстановления оксидов в составе вольфрамита: $WO_3 \rightarrow FeO \rightarrow MnO$.
5. Анализ образования и удаления газов из реакционного слоя.
6. Капиллярный механизм образования слитка в перфорированном горне.
7. Методики измерения давления газов и температуры в реакционном слое.
8. Результаты сравнения технико-экономических характеристик плавок в типовом горне и в горне с дренажным отводом газов из реакционного слоя.

Апробация работы: Международный форум по проблемам науки, техники и образования, Москва, 2014. Серебряный диплом; XVII Московский международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед - 2014». Участие в выставке, Бронзовая медаль; II Уральский промышленный партнериат, 13 – 17 апреля 2015; конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург, 2013, 2015; 10-ая Международная научно-техническая

конференция «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013)», Санкт-Петербург, 2013; доклады на шестом и седьмом международном промышленном форуме, г. Челябинск, 2014, 2015.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 7 в изданиях, рекомендованных ВАК. В ходе исследований получено 2 патента.

Объем и структура работы: Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, включает 94 рисунка, 29 таблиц, библиографический список из 148 источников и приложения на 13 стр.

В первой главе приведен критический анализ литературных данных, посвященных особенностям структуры, составам и физико-химическим свойствам вольфрамитов. Из литературных источников следует, что вольфрамиты представляют изоморфный ряд твердых растворов солей вольфрамовой кислоты - вольфрамата железа (FeWO_4) и вольфрамата марганца (MnWO_4). В минералогии границы для каждого из минералов установлены в молярных процентах следующие: ферберит - 100 – 80 мол. % FeWO_4 , вольфрамит - 80 – 20 мол. % FeWO_4 , гюбнерит - 20 – 0 мол. % FeWO_4 , точки F и H на рис. 1.

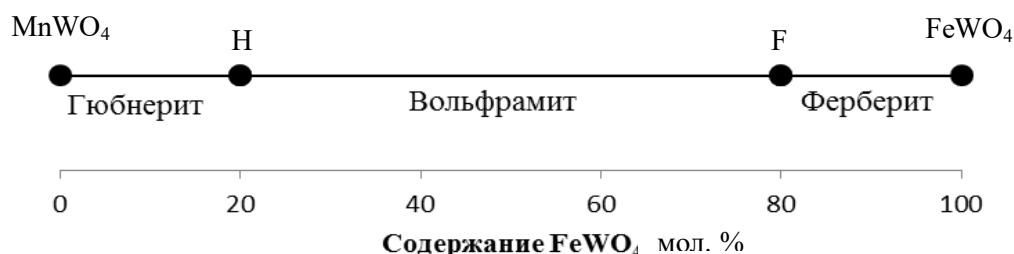


Рис. 1 Существующие представления на ряд твердых растворов FeWO_4 - MnWO_4 .

Из анализа молярного состава 188 образцов вольфрамитов (Приложение 1) следует, что все они без исключения состоят из WO_3 , FeO и MnO , в которых на долю примесных элементов приходится менее одного процента. Содержание WO_3 в вольфрамитах величина примерно постоянная (0,330 – 0,333 моль), так же, как и сумма молей FeO и MnO - (0,324 – 0,333 моль), а молярное отношение $n\text{WO}_3$ к ($n\text{FeO} + n\text{MnO}$) равно практически 1,0. Составы вольфрамитов без учета примесных элементов отличаются лишь отношением FeO/MnO .

Два крайних члена изоморфного ряда FeWO_4 - MnWO_4 имеют параметры кристаллической решетки (Å), FeWO_4 : $a - 4,73$; $b - 5,69$; $c - 4,93$; MnWO_4 : $a - 4,84$; $b - 5,76$; $c - 4,97$. Параметры a, b, c кристаллической решетки вольфрамитов во всем интервале составов твердых растворов ряда $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$ изменяются линейно «Минералы», вып. 2, М.: Наука, 1974. Согласно правилу Вегарда, это указывает на непрерывность изменения состава и отсутствие промежуточных фаз с границами между ними.

Из результатов исследований вольфрамитов следует, что в общем случае они представляют систему $\text{FeO} - \text{WO}_3 - \text{MnO}$. На рис. 2 приведена диаграмма трехкомпонентной системы $\text{FeO} - \text{WO}_3 - \text{MnO}$ с линией твердых растворов изоморфного ряда $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$, из которой следует, что два крайних члена ряда FeWO_4 и MnWO_4 лежат на сторонах $\text{WO}_3 - \text{MnO}$ и $\text{WO}_3 - \text{FeO}$. Точки Н и F, ограничивающие гюбнерит и ферберит, на рис. 1 не могут находиться в установленных для них координатах.

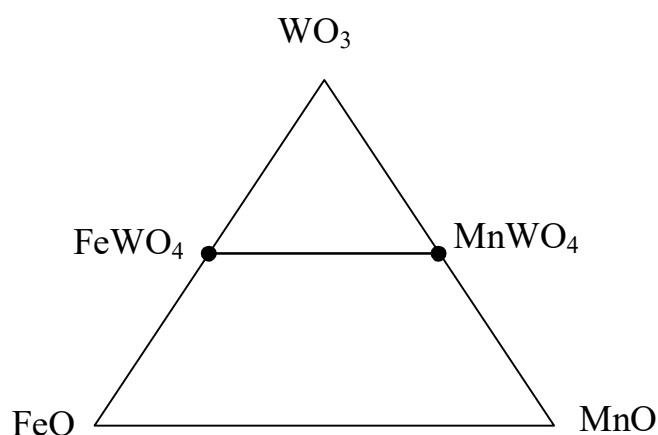


Рис. 2 Диаграмма $\text{FeO} - \text{WO}_3 - \text{MnO}$ с линией твердых растворов вольфрамитов.

Таким образом, из результатов геологических, геохимических и физико-химических исследований следует, что вольфрамиты являются твердыми растворами WO_3 в мангано-вюстите переменного состава с общей формулой $[\text{Fe}_{1-a}\text{Mn}_a]\text{WO}_4$ во всем интервале составов изоморфного ряда $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$.

Характерным для вольфрамитов является наличие трещин, заполненных вторичным геотермальным твердым раствором с включениями сульфидов, рис. 3, табл. 1.

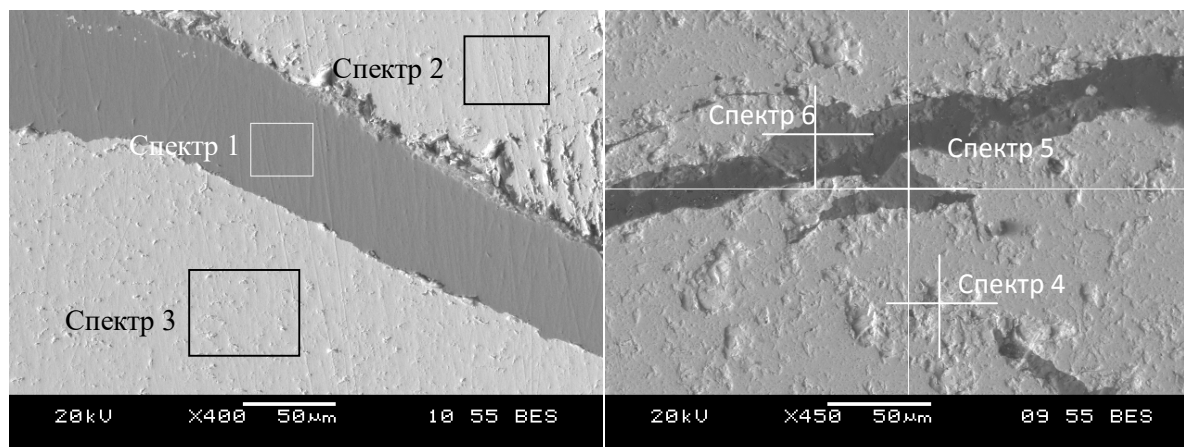


Рис. 3 Вольфрамит из месторождения Кара-Оба (Казахстан) с трещинами, заполненными геотермальным раствором, составы в точках в табл. 1

Табл. 1 Элементный состав спектров мас.% рис. 3.

Спектры	O	Si	Bi	S	Mn	Fe	W
Спектр 1				49,26		50,74	
Спектр 2	14,46				7,14	14,15	64,25
Спектр 3	15,65				7,22	13,35	63,78
Спектр 4	24,88				5,12	11,79	58,21
Спектр 5			82,03	17,97			
Спектр 6	54,99	45,01					

По результатам исследований состава минералов на современных электронных микроскопах можно констатировать, что неоднородность вольфрамитов по примесным элементам обусловлена его дефектной структурой, в которой трещины заполнены различными элементами вторичных геотермальных растворов. Это дает основание полагать, что определенные химическим и атомно-эмиссионным анализом элементы, и вводимые в формулу вольфрамитов, не являются в действительности компонентами раствора $(\text{Fe}_{1-a}\text{Mn}_a)\text{WO}_4$.

Данные по исследованию активности WO_3 в вольфрамитовых отсутствуют. Для определения a_{WO_3} нами разработана методика, основанная на термовесовом методе анализа. Для определения давления паров WO_3 применен видоизмененный метод Ленгмюра, который обычно применяют для определения давления паров металлов над открытой поверхностью в вакууме. В нашей задаче вычисление абсолютных значений p и $p_{\text{ст.}}$ в принципе не требуется, а их отношение для определения a_{WO_3} запишется следующим образом:

$$a_{WO_3} = \frac{p}{p_{ст.}} = \frac{m}{\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}} \frac{\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}}{m_{ст.}} = \frac{m}{m_{ст.}}, \quad (1)$$

где m – потеря массы вольфрамитов, $m_{ст.}$ – потеря массы стандарта (чистого WO_3), M – молекулярная масса оксида вольфрама, T – температура опыта, α – коэффициент Ленгмюра. Определение активности WO_3 в вольфрамите сводится к определению отношения убыли массы образца вольфрамитов и стандарта. В качестве стандарта взят чистый WO_3 .

Во второй главе приведены результаты синхронного термического анализа алюминотермического восстановления вольфрамитов, выполненные для определения последовательности восстановления оксидов, входящих в состав вольфрамитов.

С целью детального изучения восстановления вольфрамитового концентрата алюминием применялся метод синхронного термического анализа на дериватографе Q-1500 D в атмосфере аргона и нагреве до 1500°C со скоростью $15^\circ/\text{мин}$. Пробыв вольфрамитов для анализа готовились из порошков фракции менее 100 мкм и одинаковой массы (400 мг).

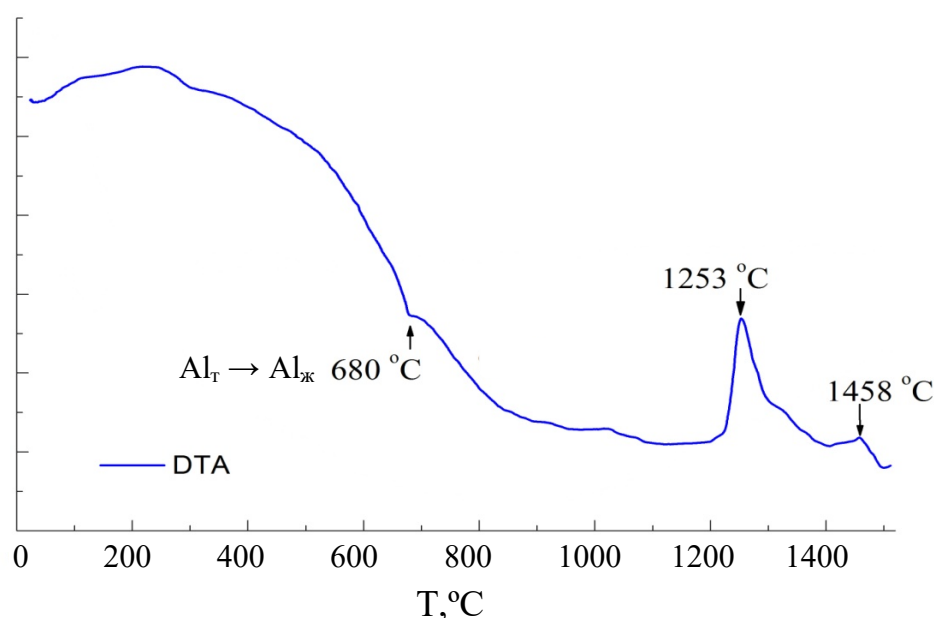


Рис. 4. Термограмма восстановления концентрата WO_3 – 65,48%, MnO – 18,20%, FeO – 10,06% $a_{WO_3} = 0,65$ (1253°C - $WO_3 \rightarrow W$; 1458°C - $MnO \rightarrow Mn$)

Экспериментально установлено, что восстановление оксидов в вольфрамитах происходит не одновременно, а последовательно и параллельно. Результаты проведённого микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) продуктов восстановления подтверждают последовательность восстановления оксидов в составе вольфрамита, экспериментально установленную в дериватографическом исследовании. Первому пику на термограмме соответствует тепловой эффект восстановления WO_3 , рис. 5, табл. 2.

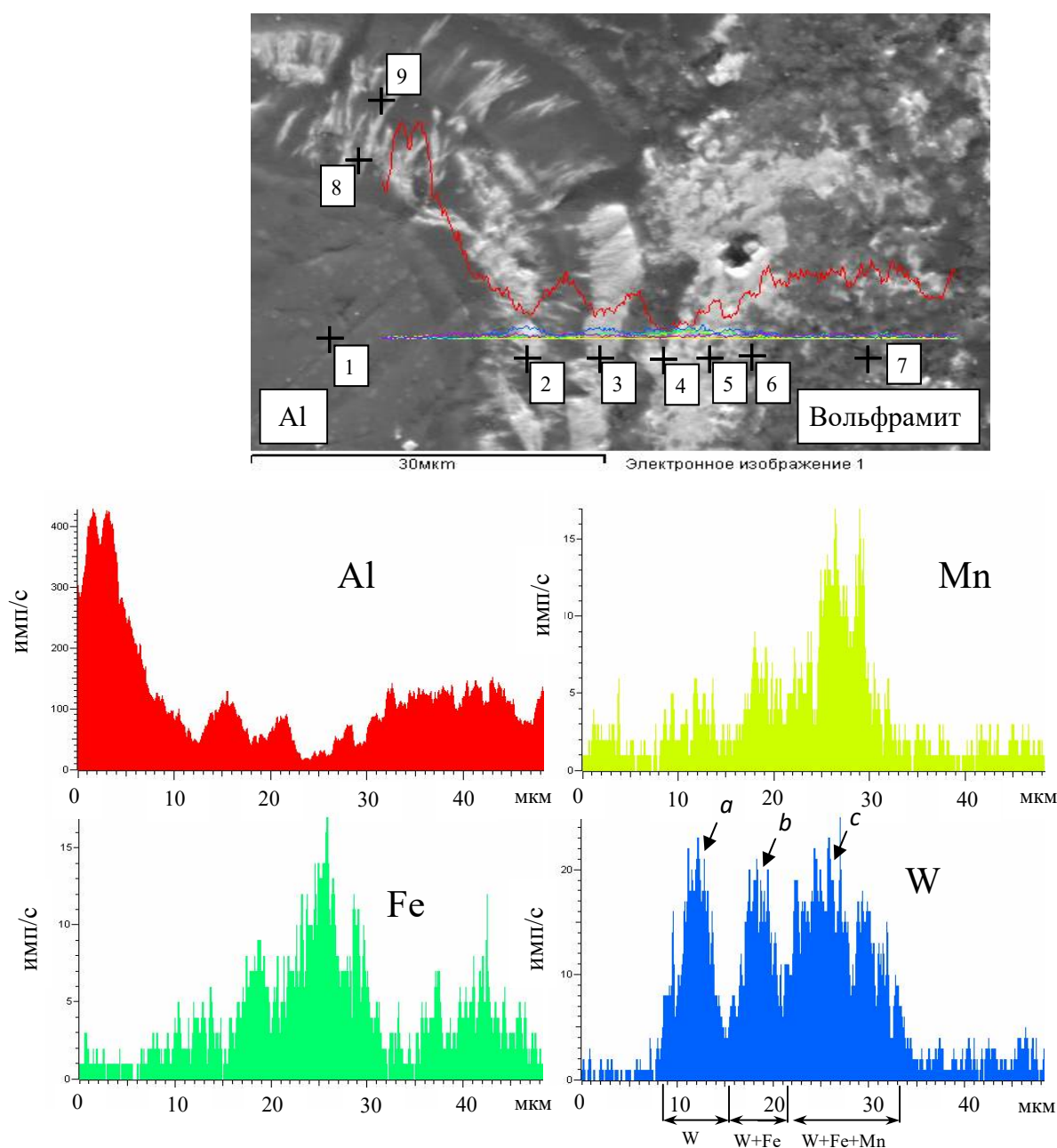


Рис.5 Изменение концентрации элементов по линии сканирования от алюминия до вольфрамита: *a* – восстановление WO_3 , *b* – WO_3 и FeO, *c* – WO_3 , FeO и MnO.

Таблица 2 Состав фаз по линии сканирования, мас. %, рис. 5

Сп.	O	Na	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	W	Итого
1	5.60		94.40							100.00
2	29.41	1.95	12.25		0.28			0.64	55.48	100.00
3	28.10	2.22	14.47				1.22	3.24	50.75	100.00
4	29.00	1.31	8.09			1.02	5.24	5.63	49.71	100.00
5	30.23	0.98	15.29			1.82	5.55	3.43	42.69	100.00
6	30.51	0.77	15.71			5.64	2.66	1.73	42.98	100.00
7	36.77	0.82	43.77	4.76			0.66	3.64	9.58	100.00
8	33.70	1.37	18.34		0.36				46.22	100.00
9	33.69	1.17	28.20		0.53			0.68	35.73	100.00

При этом в контакте с поверхностью жидкого алюминия происходит восстановление парового оксида вольфрама. Далее с участием жидкого алюминия происходит восстановление оставшегося в структуре вольфрамита WO_3 , FeO и MnO . Восстановление MnO протекает после восстановления WO_3 и FeO . Об этом свидетельствует изменение концентрации W, Fe и Mn, при удалении от расплава алюминия в глубинные слои вольфрамита.

По результатам МРСА построена общая картина алюминотермического восстановления вольфрамита, рис. 6.

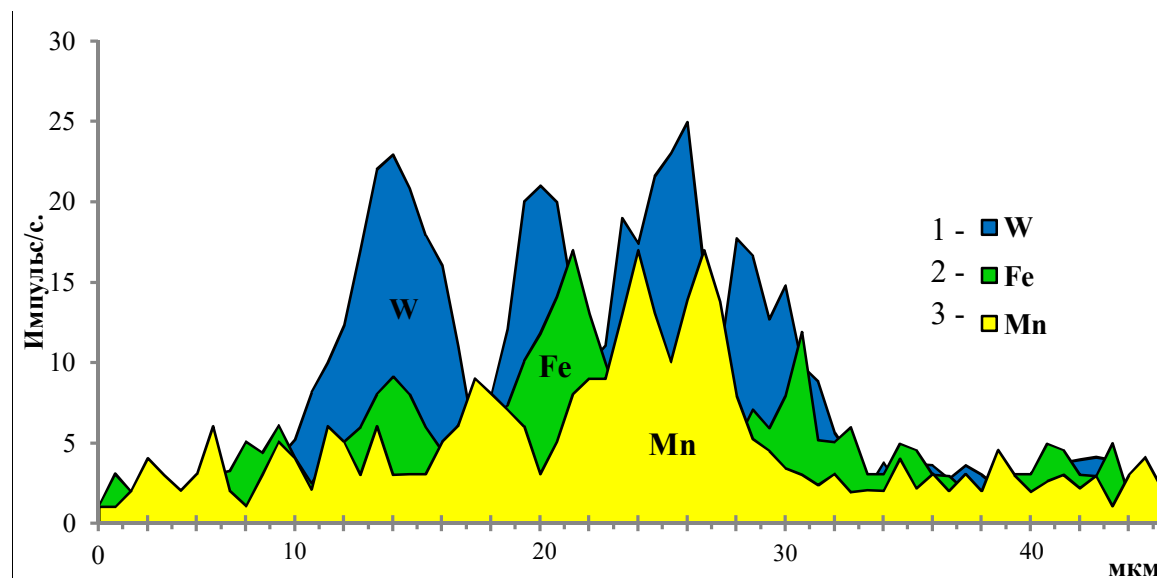


Рис. 6 Изменение концентрации элементов по линии сканирования в образовавшейся фазе: 1.- W, 2.- Fe, 3.- Mn.

По оси абсцисс отложено расстояние от начальной точки сканирования, мкм. По оси ординат откладывается число импульсов в секунду - величина, пропорциональная количеству вещества в образце. На отрезке 10-16 мкм

зафиксирован в продуктах реакции чистый вольфрам. В интервале 16-21 мкм – 57,75% W и 3,24% Fe, остальное приходится на Al_2O_3 и 1,22 MnO, в интервале 21-33 мкм происходит восстановление MnO совместно с остатками WO_3 и FeO. Спектры 8 и 9 определяют состав сплава вольфрама, восстановленного из газовой фазы. Установлена последовательность восстановления оксидов вольфрамита: $WO_3 \rightarrow FeO \rightarrow MnO$.

В третьей главе приведены результаты анализа технологического процесса выплавки ферровольфрама.

Конструкция плавильного горна представляет собой цилиндрическую шахту, футерованную внутри огнеупорным кирпичом. За время плавки 230-240 кг ферровольфрама из горна, высотой 1200 мм и внутренним диаметром 530 мм за 15 – 20 минут выделяется около 30 м^3 газов или $1,5 - 2,0\text{ м}^3/\text{мин}$. Для изучения изменения давления выделяющихся газов в реакционном слое нами была разработана методика, которая позволила измерить давление газов в реакционном слое и зафиксировать изменение давления по высоте горна, рис. 7.

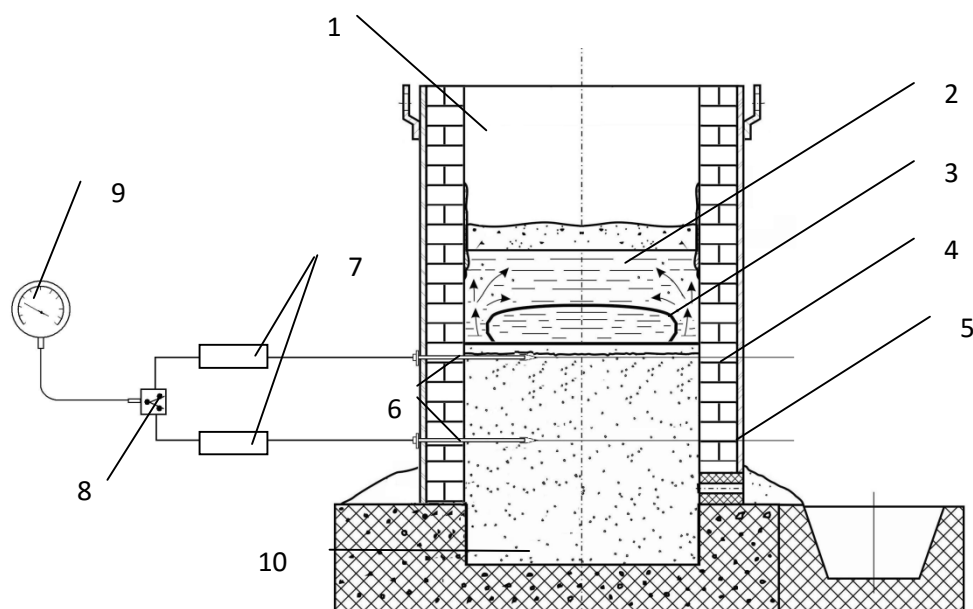


Рис. 7. Схема измерения давления газов в процессе алюминотермической плавки в типовом футерованном горне. Стрелками показан выход газов из горна.

1 - горн; 2 - жидкий шлак; 3 - жидкий металл; 4 - реакционный слой; 5 - металлотермическая шихта; 6 - газоотводные трубы; 7 - газовые фильтры; 8 - переключатель газовых каналов; 9 - манометр; 10 - копильник для металла.

Давление газов измерялось деформационным манометром (9) класса 1,5. Показания манометра записывались на цифровую камеру, которая включалась в момент зажигания шихты. По результатам показаний манометра, фиксированных во времени и согласованных с работой горна, строили график изменения давления в реакционном слое, рис. 9. Методика эксперимента, разработанная нами, включающая запись на цифровую камеру показания манометра, сочетает безинерционность, высокую чувствительность, простоту и надежность.

Таким образом, конструкция горна без отвода газа из реакционного слоя обеспечивает протекание плавки только в пульсирующем режиме с барботажным перемешиванием шлака и металла и периодическими выбросами.

Анализ металлотермического восстановления в футерованном горне выявил несоответствие научно обоснованных требований к ведению плавки с возможностями технологического оборудования.

В четвертой главе описаны конструкция и работа горна с дренажным отводом газов из реакционной зоны.

Плавильный горн цилиндрической формы с отводом газов из реакционного слоя, рис. 8, установленный на огнеупорное основание, характеризуется тем, что в стенках корпуса (1) шахты выполнены отверстия. В горн временно вставляется тонкостенный ($\delta_{ст} = 1,0 - 1,2$ мм) технологический цилиндр диаметром d , равным $0,6-0,8 D$ диаметра корпуса шахты (3). Технологический цилиндр наполняется металлотермической шихтой (4), а полость между стенками корпуса горна и цилиндром засыпается зернистым огнеупорным материалом $\varnothing 0,5-2,0$ мм (5). В корпусе горна закреплена на внутренней поверхности металлическая сетка (2) для предотвращения высыпания огнеупорного материала через крупные отверстия корпуса. После заполнения шахты горна огнеупорным материалом и металлотермической шихтой технологический цилиндр (3), удаляется из горна.

Горн стоит свободно на газопроницаемом огнеупорном основании (6) с копильником (7), заполненным металлотермической смесью. В результате экзотермической реакции образуется подвижный слой металла и шлака, перемещающийся сверху вниз следом за реакционным фронтом. Рис. 8 поясняет перемещение реакционного слоя и изменение направления газового потока в перфорированном горне.

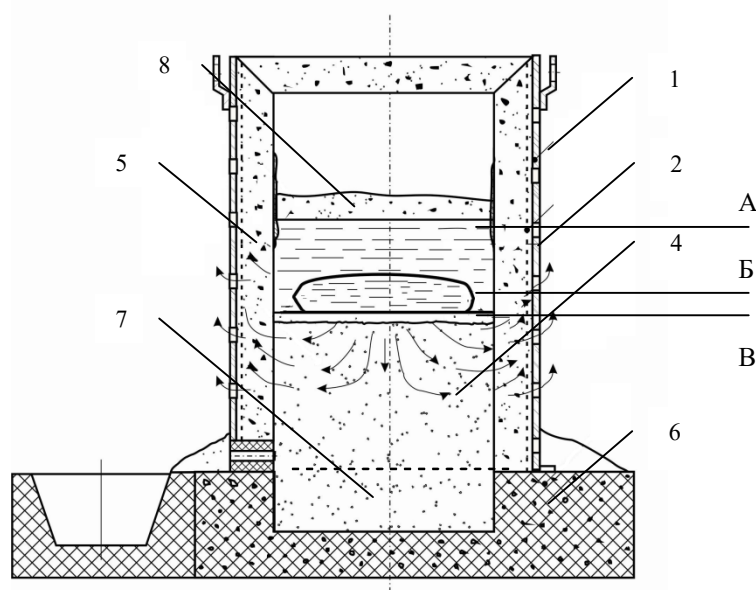


Рис. 8 Схема протекания процесса плавки с дренажным отводом газов из реакционного слоя.

1 – корпус горна, 2 – металлическая сетка, 4 - металлотермическая шихта, 5 – огнеупорная засыпка, 6 – огнеупорное основание горна, 7 – копильник для металла, заполненный металлотермической шихтой, 8 – теплоизолирующий зернистый огнеупорный материал. А – жидкий шлак с теплоизолирующим зернистым огнеупорным материалом, Б – жидкий металл, В – реакционный слой

В процессе плавки опускающийся металл и шлак выполняют роль жидкого поршня, сжимающего газы в поровом пространстве горна под реакционным слоем шихты. Газопроницаемость зернистого огнеупорного материала и отверстия в стенках корпуса горна обеспечивают отвод газов в процессе плавки из шихты ниже реакционного слоя. Изменение направления газового потока в горне приводит к повышению температуры нижних слоев шихты с одной стороны, с другой –

конденсации паров, содержащихся в газовом потоке, в слое холодной шихты. Шихта, лежащая ниже реакционного слоя является также своеобразным фильтром, в котором конденсируются пары и оседает пыль, возвращаясь в реакционный слой. При этом не происходит повышения давления до критического значения, соответствующего выбросу шлако-металлического расплава из горна. Результаты измерения давления в горне представлены на рис 9, график 3 -измерение давления в реакционном слое перфорированного горна на уровне 0,75 м.

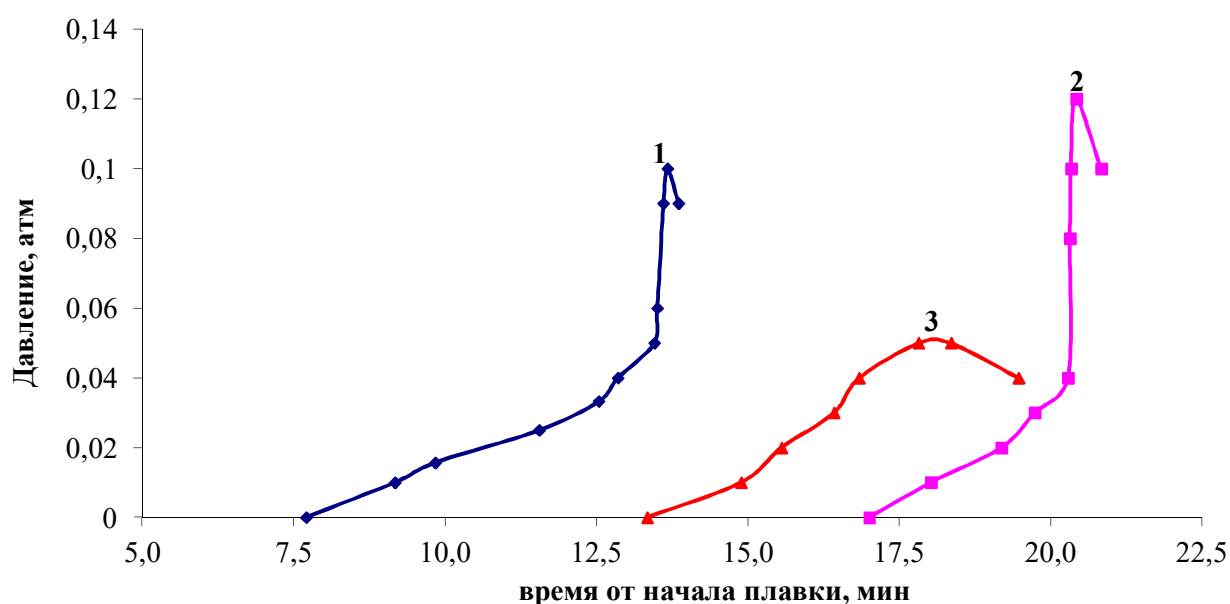


Рис. 9 Изменение избыточного давления в горне $V = 0,285 \text{ м}^3$ при выплавке 240 кг ферровольфрама:

1,2 – горн типовой, футерованный кирпичом. горизонты измерения давления 0,5 и 0,75 м соответственно; 3 – горн перфорированный, измерение давления на уровне 0,75 м от верхнего уровня шихты.

Из сравнения графиков 3 и 2 следует, что в перфорированном горне, критическое давление, соответствующее выбросу шлако-металлического расплава, не достигается. Максимальное избыточное давление в реакционном слое достигает лишь 0,05 атм, тогда как избыточное давление выброса расплава - 0,12 атм.

Для измерения температуры применялись вольфрам-рениевые термопары ВР 5/20 (ГОСТ 3044-84) в керамической арматуре из BeO . Погрешность измерения $\pm 10^\circ\text{C}$ при 2000°C . Для введения термопар (ТП) в горн выполнены отверстия с

некоторым смещением по корпусу. Запись температуры производилась двухкоординатным потенциометром (графопостроителем) Н307/1. Быстрота действия, большой диапазон измерений сигнала, непрерывная запись сигнала выгодно отличают Н307/1 от потенциометров других типов.

ТП-3 ($\frac{3}{4}h$) зафиксировала температуру 2484°C в интервале 620-630 секунд от начала плавки. Разница в скоростях горения в типовом горне и в горне с дренажным отводом газов очевидна. Фронт горения в перфорированном горне новой конструкции опережает примерно на 100 секунд достижение слоя $\frac{3}{4}h$. Температура в слое также выше почти на 100°C . Температура металла в копильнике 2200°C зафиксирована термопарой ТП-4, что выше чем в футерованном горне. Общее время течения плавки 14 мин ($1,43 \text{ мм/с}$), в типовом горне время плавки – 16 мин ($1,25 \text{ мм/с}$).

Коагуляция восстановленного металла и шлака в реакционном слое

Все источники информации описывают в различных вариациях процесс укрупнения капель металла начиная с того момента, когда капли металла оседают через шлаковый слой. Скорость осаждения капель описывается уравнением Стокса. Экспериментальные исследования структуры реакционного слоя, его формирования и фазоразделения шлака и металла отсутствуют.

Исследования коагуляции металла при выплавке ферровольфрама нами было выполнено в лабораторном перфорированном горне ёмкостью до 2 кг шихты с дренажным отводом газов из реакционного слоя. Рабочее пространство горна ($D_p = 63,5 \text{ мм}$, $h = 160 \text{ мм}$) заполнялось на разную высоту металлотермической шихтой одного и того же состава – на $\frac{1}{4}h$, $\frac{1}{2}h$, $\frac{3}{4}h$ и h . Остальное рабочее пространство горна в первых трех плавках заполнялось огнеупорным зернистым материалом. Инициирование металлотермического процесса осуществлялось сверху. При «капельном механизме» формирования слитка оседающие капли металла должны были бы сформировать слиток, соответствующий диаметру реакционного пространства горна $D = 63,5 \text{ мм}$ и высотой, пропорциональной количеству проплавленной шихты.

Результаты эксперимента опровергли существующие представления на формирование слитка в алюминотермических процессах. Экспериментально установлено, что слиток металла имеет форму лежащей капли, изменяющейся в размерах, как по диаметру, так и по высоте. На фотографии рис. 10 представлены диаметральные сечения полученных слитков при заполнении рабочего пространства горна термитной смесью на $\frac{1}{2}h$ и $\frac{3}{4}h$.

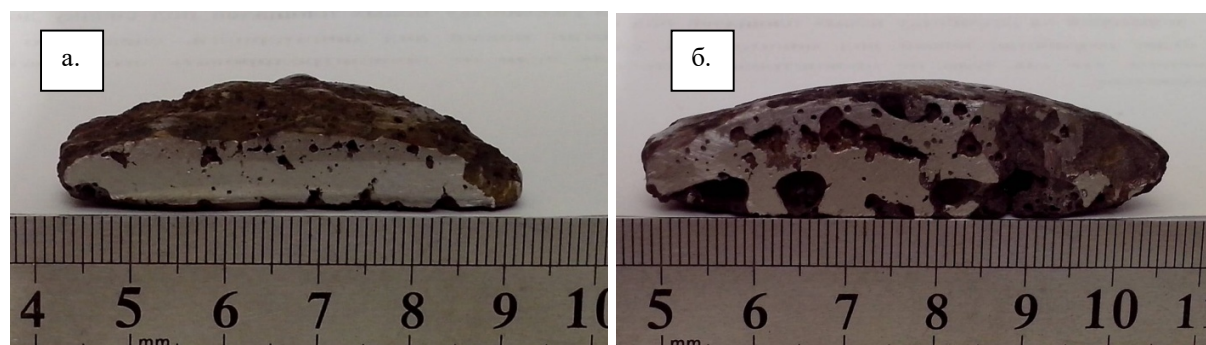


Рис. 10. Формирование слитка ферровольфрама в лабораторном горне при различном заполнении горна металлותרмической шихтой. а.- заполнение горна на $\frac{1}{2} h$, $D_{сл.}$ - 49 мм б.- заполнение горна на $\frac{3}{4} h$. $D_{сл.}$ - 58 мм.

Формирование слитка происходит в результате горизонтальной коагуляции микрокапель металла и шлака в реакционном слое, образующей единую массу металла (слиток). Отделенный от металла шлак выдавливается массой металла из реакционного слоя по периметру в шлаковый слой, рис. 11.

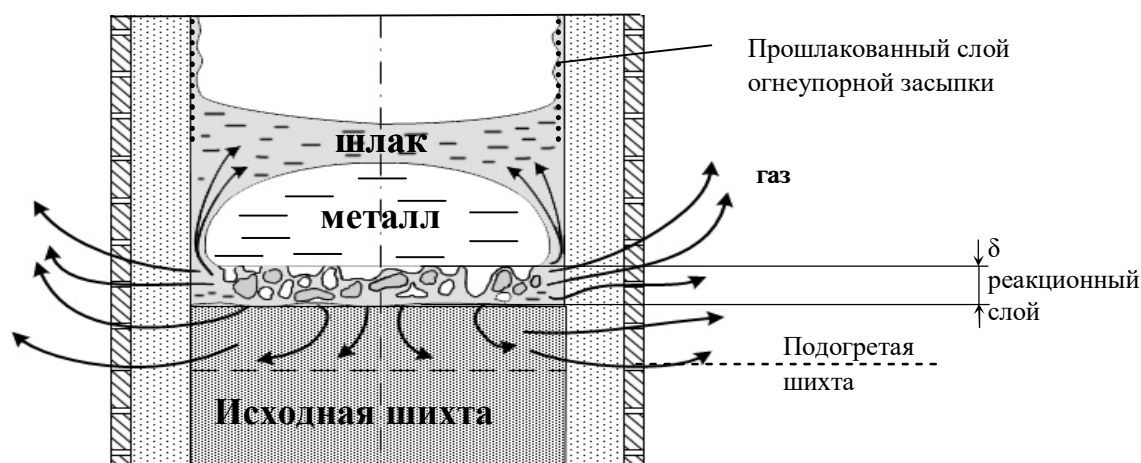


Рис. 11 Схема разделения металла, шлака и газа в реакционном слое в перфорированном горне с дренажным отводом газов.

В перфорированном горне между жидким металлом и металлотермической шихтой расположен реакционный слой, в котором происходит восстановление металла и разделение продуктов реакции: шлака, металла и газа. Реакционный слой опускается со скоростью проплавления шихты, при этом в нем параллельно протекают процессы коагуляции шлака и металла с удалением газов. Соприкасающиеся фазы сжаты в диск толщиной 2-5 мм (толщина реакционного слоя), равным рабочему диаметру горна. Газовые пузырьки, перемещаясь по пути наименьшего сопротивления от центра к периферии, укрупняются, принимают продолговатую форму. Объем газа больше объема расплава и при перемещении газовые пузыри расталкивают капли шлака и металла, создавая условия для их быстрой коагуляции при столкновении. Часть газов удаляется через поровое пространство шихты, лежащей ниже реакционного слоя, подогревают ее, ускоряя тем самым процесс горения металлотермической шихты.

Дренажный отвод газов из реакционного слоя ускоряет процесс восстановления вольфрамит. Фактором ускорения реакции восстановления является нагрев шихты, лежащей ниже реакционного слоя, теплом отходящих газов. Подогрев шихты на 100°C эквивалентен увеличению удельной теплоты на 133,8 кДж/кг и приводит к нагреву металла и шлака на 56°C, что в свою очередь облегчает коалесценцию металла и шлака и их разделение. На рис. 12 показана схема слияния двух одинаковых по размеру капель. В реальных условиях алюминотермического процесса капли деформируются дополнительно усилием сжатия пропорционально массе расплава. Строгое решение задачи определения площади перешейки сливающихся капель вязкой жидкости, выполненное Я.И. Френкелем, опубликовано в ЖЭТФ, 1946, Вып. 1, т. 16, с 29 - 38. Площадь контактной поверхности сливающихся капель гомогенной жидкости, увеличивается пропорционально поверхностному натяжению расплава, радиусу капель времени контакта и обратнопропорционально вязкости:

$$\pi r^2 = \frac{3}{2} \frac{\sigma a}{\eta} \tau, \quad (2)$$

где a – радиус капли, r – радиус перешейка, τ – время слияния капель, σ и η – поверхностное натяжение и вязкость жидкости соответственно.

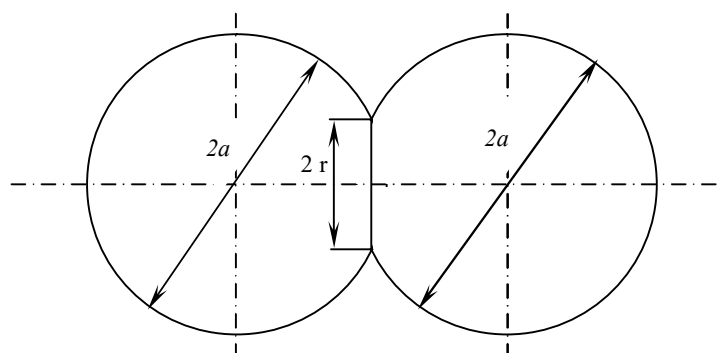


Рис. 12 Схема коалесценции капель одинакового диаметра

r – радиус перешейка, a – радиус капли.

Таким образом, коагуляция капель металла и шлака в реакционном слое и их разделение, формирование слитка и шлакового слоя в горне определяются вязкостью шлака, температурой процесса, поверхностным натяжением шлака и металла и их межфазным взаимодействием.

Сравнение показателей плавки ферровольфрама в типовом и перфорированном горне. Для производства 200 – 250 кг ферровольфрама ФВ-75 (ГОСТ 17293-93) из вольфрамита (WO_3 51,8 %, FeO 2,83 %, MnO 13,34 %, CaO 2,32 %, SiO_2 26,18 %, Al_2O_3 2,09 %) используется футерованный огнеупорным кирпичом горн следующих размеров: H – высота 1000 мм, D – наружный диаметр 700 мм, d – диаметр плавильного пространства 500 мм.

Таблица 3 Сравнительные параметры плавки в горне традиционной конструкции и перфорированном горне с дренажным отводом газов из реакционного слоя

	Параметр плавки	Футерованный горн	Перфорированный горн
1	Время горения шихты, мин.	26	21
2	Линейная скорость перемещения фронта горения шихты, мм/с	0,77	0,94
3	Скорость проплавления шихты, кг/(м ² ·мин)	101	126
4	Содержание вольфрама в сплаве, %	71,6	73,4
5	Степень извлечения ведущего элемента (W), %	93,4	96,2
6	Температура слитка °С	1959	2056

Из сравнения технологических показателей плавки очевидно преимущество горна новой конструкции. Необходимо сделать существенное дополнение, что простота извлечения металла после плавки, разборка горна, его сборка перед плавкой, постоянство тепло-физических свойств засыпной футеровки, спокойное течение плавки являются положительными характеристиками металлургического агрегата, которые в совокупности обеспечивают возможность конвейерного производства сплавов.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработана инновационная технология и конструкция горна с дренажным отводом газов для проведения металлотермической и исследована её работа.

2. Вольфрамиты являются твердыми растворами изоморфного ряда $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$, в котором их составы отличаются соотношением FeO/MnO при постоянном содержании WO_3 .

3. Определена экспериментально термодинамическая активность WO_3 в вольфрамите во всем интервале твердых растворов изоморфного ряда $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$.

4. Экспериментально установлено последовательное протекание реакций алюминотермического восстановления оксидов в составе вольфрамита:



5. Удаление газов в типовом горне из реакционного слоя через шлак и металл приводит к барботажному перемешиванию шлако-металлического расплава, сопровождается выбросами расплава из горна с потерями микродисперсных металлических гранул со шлаком и значительными тепловыми потерями.

6. Экспериментально установлено отличие структуры металла в шлако-металлических выбросах из плавильного горна в процессе плавки от структуры металла в слитке, что свидетельствует о прекращении нормального течения процесса восстановления. Барботажное перемешивание расплавов шлака и металла сопровождается повышенным переходом марганца из шлака в металла.

7. Экспериментально и научно обоснован коагуляционный механизм образования слитка.

8. По результатам сравнения технико-экономических характеристик плавок в типовом горне и в горне с дренажным отводом газов из реакционного слоя выявлены преимущества горна нового типа.

9. Разработаны методики определения давления газов и температуры в реакционном слое, проведены измерения в горнах различной конструкции.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев. Газообразование в процессе алюминотермической выплавки ферровольфрама// Вестник ЮУрГУ, Metallurgy, 2012, Выпуск 18, с 85 – 90.

2. К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко Давление газов в реакционном слое шихты в процессе внепечной выплавки ферровольфрама// Вестник ЮУрГУ, Metallurgy, 2012, Выпуск 19, с 31 – 36.

3. И.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко, А.В. Антипин. Алюминотермический способ получения металлов и плавильный горн для его осуществления Патент №2465361приоритет изобретения 14 сентября 2011.

4. И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко. Шлакообразование в процессе внепечной алюминотермической выплавки ферровольфрама// Вестник ЮУрГУ, Metallurgy, 2013, Т. 13, №1. с.29 – 32.

5. К.Ю. Пашкеев, И.Ю.Пашкеев, Г.Г. Михайлов, М.В. Сударилов, П.А. Тарасов Термодинамическая активность WO_3 в вольфрамитах// Вестник ЮУрГУ Серия Metallurgy 2015, Т. 15, №4 с. 6-16

6. К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, М.В. Сударилов, П.А. Тарасов Исследование алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов// Вестник ЮУрГУ Серия Metallurgy, 2015, Т. 15, №2 с. 13-19

7. И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко Способ металлургического получения металлов и сплавов с вакуумированием их в

жидком состоянии и устройство для его осуществления патент № 2557856
приоритет изобретения 22.01.2014

8. Пашкеев К.Ю. Аллюминотермическая выплавка ферровольфрама с организацией дренажного отвода газов из реакционной зоны: труды конференции Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции. – Спб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2013. с.213-218.

9. И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев Выплавка ферровольфрама внепечным способом в перфорированном горне// Сб. Наука ЮУрГУ Т.2 (2013) с.70-73

10. К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов. Внепечная аллюминотермическая выплавка ферровольфрама с дренажным отводом газов из реакционного слоя: Труды научно-практической конференции "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург Изд. «Уральский рабочий» 2015 с. 233-238.

11. К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов. Аллюминотермический способ получения металлов с отводом газов из реакционной зоны: Труды научно-практической конференции "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург: ООО «УИПЦ» 2013. с.195 - 199

12. К.Ю. Пашкеев. Оптимизация выплавки ферровольфрама аллюминотермическим способом из вольфрамитовых концентратов: Труды XVII Международного Форума по проблемам науки, техники и образования. – М.: Академия наук о Земле. с. 98-101.

Пашкеев Кирилл Юльевич

**Теоретические основы и практика алюминотермической выплавки
ферровольфрама с организацией отвода газов из реакционной зоны**

05.16.02 Metallurgy of black, colored and rare metals

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Подписано в печать 28.04.2016. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «Активист».

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 74б