Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (национальный исследовательский университет) Факультет материаловедения и металлургических технологий Кафедра «Физическая химия»

На правах рукописи

Пашкеев Кирилл Юльевич

famp-

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

05.16.02 Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н, профессор Г.Г. Михайлов

Челябинск – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СТРУКТУРА, СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА .	. 12
1.1.Кристаллическая структура вольфрамитов	. 14
1.2. Структура и состав фаз, образующих вольфрамит	. 18
1.3. Термодинамическая активность WO <sub>3</sub> в вольфрамите при темпе-	
ратурах ниже температур плавления FeWO4 и MnWO4	. 27
1.4. Экспериментальное определение термодинамической активности	
WO3 в вольфрамите	. 30
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	. 34
2. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВ	. 35
2.1. Исследование алюминотермического восстановления вольфра-	
митовых концентратов методом ДТА при нагреве до 1500°С	. 35
2.2. Структура и состав ферровольфрама на начальной стадии восста-	
новления в горне промышленной плавки	. 43
2.3. Исследование алюминотермического восстановления кристал-	
лического вольфрамита	. 50
2.3.1 Методика эксперимента	. 51
2.3.2 Исследование взаимодействия вольфрамита с алюминием при	
нагреве в защитной атмосфере до 1100°С	. 53
2.3.3 Исследование взаимодействия вольфрамита с алюминием при	
нагреве в защитной атмосфере до 1200°С	. 55
2.3.4 Исследование взаимодействия вольфрамита с алюминием при	
нагреве в защитной атмосфере до 1300°С	. 62
2.3.5 Определение последовательности восстановления алюминием	
оксидов, образующих вольфрамит	. 65
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	. 68

3.	АНАЛ	ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЛАВКИ	
	ΦΕΡΡΟ	ОВОЛЬФРАМА В ФУТЕРОВАННОМ ГОРНЕ	. 69
	3.1.Уд	сельная теплота и температура алюминотермического процесса	
	вы	плавки ферровольфрама	. 69
	3.2.Te	пловой расчет алюминотермических процессов	. 73
	3.3.Pa	счет шихты на плавку ферровольфрама	. 76
	3.4. Ко	нструкция футерованного горна	. 79
	3.5.Пр	отекание плавки в футерованном горне	. 81
	3.5.1.	Газообразование и отвод газов из реакционного слоя в	
		футерованном горне	. 82
	3.5.2.	Существующие представления на формирование слитка в	
		процессе алюминотермической плавки	. 88
	3.5.3.	Формирование шлаков в процессе алюминотермической	
		плавки ферровольфрама	. 94
	3.5.4.	Однородность металла в слитке	107
ВЫ	воды	ПО ГЛАВЕ 3	109
4.	КОНС	ТРУКЦИЯ И РАБОТА ГОРНА С ДРЕНАЖНЫМ	
	OTBO	ДОМ ГАЗОВ	112
	4.1.Ко	нструкция перфорированного горна	113
	4.2.Га	зообразование и отвод газов из реакционного слоя в горне с	
	др	енажным отводом газов	115
	4.3.Да	вление газов в реакционном слое	118
	4.4. Te	мпература в реакционном слое	122
	4.5.Ко	агуляция восстановленного металла в реакционном слое	128
	4.6.Cp	авнение показателей плавки ферровольфрама в типовом и в	
	пе	рфорированном горне	135
ВЫ	воды	ПО ГЛАВЕ 4	137
5.	PA3BI	ИТИЕ КОНСТРУКЦИИ	138
	5.1.Ко	нвейерное производство FeW	138
	5.2.Вь	плавка вакуумированных тугоплавких металлов и сплавов	138
	5.3.Pa	спространение на производство других сплавов	139

#### ВВЕДЕНИЕ

Открытие метода металлотермии относится к началу второй половины 19 века, что подтверждается сообщениями физикохимка Н. Н. Бекетова о «получении бария, кадмия, рубидия при восстановлении их кислородных соединений алюминием». Значительное развитие металлотермия получила в конце 19 века, когда первые эксперименты начинают проводиться в промышленности. В этот период разрабатывается большое число вариантов металлотермического получения металлов и сплавов. «Несмотря на очевидпрактическое металлотермии, ное значение ee научные основы разрабатывались недостаточно. Лишь в 1925 г. в Германии издается К. Гольдшмитом первая книга по металлотермии – «Алюминотермия».» [1].

Толчок к ускоренному развитию металлотермия получила с увеличением спроса в машиностроении на легированные стали с повышенными прочностными характеристиками и коррозионной стойкостью. Для производства легированных сталей с требуемыми свойствами необходимы были безуглеродистые ферросплавы.

Существенное развитие в России металлотермия получила во время Второй мировой войны. Ключевской завод, специализировавшийся на получении ферросплавов металлотермическим способом, был основан на базе хромообогатительной фабрики треста «Союзхромит». Первые плавки для получения хромоалюминиевой лигатуры и металлического марганца были проведены в ноябре 1941 г. В начале 1942 г. было освоено производство металлического хрома [2]. Далее были освоены промышленные технологии производства ферротитана, безуглеродистого и азотированного феррохрома, феррониобия и других ферросплавов. На Челябинском электрометаллургическом комбинате (ЧЭМК) работал цех по производству ферромолибдена металлотермическим способом.

Только после Второй мировой войны, в годы которой металлотермические процессы достигли наибольшего развития как по объемам производства промышленной продукции, так и по совершенствованию тех-

нологии, в СССР и за рубежом в открытой печати появились первые статьи по теории и практике металлотермии. Число публикаций по металлотермии в технических журналах в СССР и за рубежом с каждым годом увеличивалось, и с 1950 по 1960 г. вышло в свет более 100 статей. В следующее десятилетие было опубликовано более 300 работ [1].

Были созданы научные школы: московская (Центральный научноисследовательский институт черной металлургии ЦНИИчермет) и уральская (Уральское отделение российской академии наук, Уральский политехнический Научно-исследовательский институт, институт металлургии (г. Челябинск), Сибирское отделение АН СССР), которые совместно с инжезаводов занимались нерно-техническими кадрами теоретическими И технологическими вопросами металлотермии [2-4]. Наибольшее распространение среди внепечной металлотермии получили алюминотермические процессы. К числу преимуществ алюмотермии, как одного из видов металлотермии можно отнести [3]:

возможность получения высоких температур процесса 2000-2500°С
без подвода тепла извне;

- высокую восстановительную способность алюминия, позволяющую получать алюмотермическим методом большинство металлов;

 возможность получения металла со значительно более низким содержанием углерода, чем при электротермии;

 относительно невысокие затраты аппаратурного оформления промышленного производства;

 - легкость моделирования промышленной выплавки путем проведения плавок небольшого масштаба;

- простоту производства с использованием алюминиевого порошка по сравнению с порошками таких восстановителей, как магний, кальций и т. д.;

- высокую температуру кипения алюминия (2773 К), что приводит к практическому отсутствию потерь восстановителя на испарение при проведении большинства алюминотермических процессов.

Наиболее существенные недостатки процессов внепечной металлотермии перечислены в работе [3] — невозможность управления процессами по ходу плавки, присутствие алюминия в получаемом сплаве, высокая стоимость восстановителя, а также более низкая, чем в электротермических процессах, производительность труда вследствие трудности организации непрерывного конвейерного процесса.

Хотя указанные недостатки и делают алюминотермический процесс неприемлемым в крупнотоннажных производствах ферросплавов: ферросилиция, ферромарганца, большинства сортов феррохрома и др., этот метод до последнего времени остается преобладающим при выплавке металлического хрома, ферротитана, феррониобия, некоторых специальных сортов ферроферровольфрама, высокопроцентного феррованадия, хрома, хромотитановой, хромоалюминиевой, ванадийалюминиевой, титаноалюминиевой, молибденоалюминиевой и других лигатур и ферросплавов [3]. Работы творческих коллективов научных центров и заводов в период 1960-1970 годов дали свои результаты – снизился удельный вес выплавки металла «на блок», были освоены слив шлака по окончании плавки [4], налажено использование высокоглиноземистых шлаков алюминотермических плавок в производстве огнеупоров[4], изменилась конструкция плавильных горнов, опубликовано много научных работ по результатам исследований. Издательство «Металлургия» выпустило монографии [2-5], в которых обобщены теоретические основы процесса, описаны технологии производства и металлургическое оборудование цехов.

Ключевской завод ферросплавов выпускал в 1966-1969 гг. сборники научных трудов «Металлотермия» по вопросам теории и практики металлотермического производства. Научно-исследовательский институт металлургии (г. Челябинск) с 1960 г. также выпускал сборники научнотехнических трудов, в которых публиковались работы института в том числе и по металлотермии. В 1972 г. начал выпускаться отраслевой сборник министерства черной металлургии «Производство ферросплавов». Проводи-

лись конференции с публикацией докладов. В 1991 г. вышел тематический сборник научных трудов КлЗФ и НИИМа «Металлотермия», в котором подведены итоги 50 лет работы КлЗФ и указаны перспективы дальнейшего развития [6]. Россия по праву считалась в отрасли и в мире первой страной. В период перестройки резко сократилось производство ферровольфрама. Отраслевые институты распались на отдельные лаборатории, новые работы в этом секторе металлургии сократились. Две монографии [7,8] были изданы по материалам работ прошлых лет. Перечисленные в работе [3] недостатки алюминотермического процесса остались до настоящего времени. По сути отрасль алюминотермического производства металлов и сплавов за в России последние 25 лет остановилась в своем развитии.

Из-за проблем в экономике России с 1993 года были прекращены крупные алюминотермические производства ферросплавов для качественной металлургии, в том числе ферровольфрама, ферромолибдена и др. В небольшом количестве для собственного производства продолжался выпуск алюминотермических сплавов только на предприятии «Электросталь». В связи с дефицитом таких ферросплавов на внутреннем рынке, увеличился объем поставок в Россию из-за рубежа, преимущественно из Китая. Специфика мирового рынка ферровольфрама - высокая степень монополизации этого рынка Китаем (83% мирового рынка сырья) [9]. В этих условиях становятся актуальными задачи развития выплавки ферровольфрама, добычи вольфрамовой руды и производства вольфрамовых концентратов на базе собственных месторождений.

В настоящее время на территории Российской Федерации добывается около 5400 тонн оксида вольфрама в рудах (данные 2012 г.) [10]. На долю шеелитовых руд приходится около 68%. Большая часть российских запасов вольфрама сконцентрирована в геологических объектах Северо-Кавказской металлогенической провинции, крупнейшими месторождениями которой являются Тырныаузское (37% запасов, Кабардино-Балкарская Республика) и Кти-Тибердинского (7% запасов, Карачаево-Черкесская Республика) место-

рождения шеелитовых руд, активно разрабатывавшихся в прошлом. Более 17% запасов вольфрама страны сконцентрировано в недрах месторождений Дальневосточной провинции. Наиболее важными среди них являются скарновые объекты шеелитовых руд Приморского края. Это интенсивно эксплуатируемые и в значительной степени отработанные месторождения богатых руд Восток-2 и Лермонтовское. Получаемые в Приморском крае шеелитовые концентраты из-за высокой стоимости имеют очень ограниченный спрос на внутреннем рынке и в основном поступают на экспорт; основными покупателями в 2012 г. являлись КНР (более 53%), Австрия (более 20%) и Нидерланды (13%) и Япония [10]. В 2013 году экспорт вольфрамовых концентратов сократился по сравнению с 2012 почти на треть, с 6,2 тыс.т. до 4,2 тыс.т. [10.а].

Минерально-сырьевая база России примерно на 31% представлена вольфрамитовыми рудами различного состава по содержанию основных (W, Fe) и примесных элементов (Mn, Si, P, S). Обогащение вольфрамсодержащих руд осуществляется преимущественно гравитационными методами, что не обеспечивает стабильного качества концентратов. Крайне остро стоит проблема очистки концентратов от примесей цветных металлов, таких как медь, мышьяк, свинец, олово, висмут, сурьма, которые не удаляются при гравитационном обогащении. Из вольфрамитовых концентратов, поставляемых для выплавки ферровольфрама, можно выделить получаемые из руд Селенгино-Становой, Монголо-Забайкальской и Восточно-Забайкальской металлогенических провинций, в недрах которых заключено почти 26% балансовых запасов вольфрама страны.

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. Расчет шихты и ведение плавки для получения кондиционного

металла по содержанию марганца нуждается дополнительных исследованиях алюминотермического восстановления вольфрамитов.

В обзоре А.Н. Серегина, заместителя генерального директора ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», по докладам, сделанным на Первой российской конференции ферросплавщиков в октябре 2006, дана характеристика состояния дел в ферросплавной отрасли за период 1992 – 2006 гг. Отмечено, что за минувшие 15 лет не было введено в эксплуатацию ни одного крупного предприятия или цеха, не произошло качественного изменения технологического уровня, не внедрялись печные агрегаты новой конструкции, остается низкой производительность труда, отстает развитие сырьевой базы, снизилось финансирование науки, нарастает кадровый дефицит [11]. Если за прошедшие 8 лет (с 2006 г. до настоящего времени) в других подотраслях ферросплавного производства можно отметить положительные моменты развития, то в металлотермии положение стало еще хуже. Большинство месторождений законсервированы. Некоторые ГОКи в Приморье работают, но получаемые концентраты отправляются зарубежным потребителям [9-10]. Российская сырьевая база вольфрама является одной из крупнейших в мире, однако, Россия уступает Китаю по добыче – почти в 20 раз: на ее долю приходится около 4-5% мировой добычи, тогда как на долю КНР – 80-85%. Потребление вольфрама в России сократилось в 15 раз в сравнении с 1990 г [10, 10.а]. В связи с отсутствием больших объемов сырья стабильного качества возникает необходимость решать задачу получения кондиционного ферровольфрама фактически для каждой конкретной плавки.

После распада НИИМа в 90-х годах прошлого века и в виду отсутствия научных исследований по ферросплавному производству, можно констатировать, что за прошедшие 25 лет в металлотермии практически остановились исследования по теории и практике производства тугоплавких металлов. В связи с наметившимся переходом на выплавку ферровольфрама из вольфрамитовых концентратов следует начинать с исследований строения, структуры, физико-химических свойств вольфрамитов и особенностей вос-

становления их алюминием. Необходимо установить технологические причины потерь металла со шлаком и устранить их или значительно снизить. Для интенсификации процесса необходимо не увеличивать единичную мощбольшим ность плавильного горна, что приводит к потерям восстановленного металла, а разработать новую конструкцию, которая удовбы требованиям, летворяла вытекающим ИЗ теории практики И металлотермии минувших десятилетий.

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

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

#### НАУЧНАЯ И ТЕХНИЧЕСКАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ

 В алюминотермическом процессе выплавки ферровольфрама экспериментально установлено сложное строение реакционного слоя, в котором последовательно и параллельно протекают с различными скоростями восстановительные реакции.

 Впервые установлена последовательность восстановления оксидов металлов, образующих кристаллическую решетку вольфрамита, что научно обосновывает необходимость уточнения методики расчета шихты.

Экспериментально определена термодинамическая активность WO<sub>3</sub> в вольфрамитах.

 Впервые применен метод дифференциального термического анализа для исследования алюминотермического восстановления вольфрамитов, который в отличие от калориметрического метода позволяет установить многостадийность процесса восстановления вольфрамитов.

 Сконструирован плавильный горн с дренажным отводом газов из реакционной зоны. Патент РФ № 2465361 от 27.10.2012.

 Впервые измерены давление и температура в реакционном слое при работе промышленного горна типовой конструкции и горна с дренажным отводом газов из реакционной зоны.

 Экспериментально установлен коагуляционный механизм формирования слитка при выплавке ферровольфрама с дренажным отводом газов из реакционного слоя.

#### АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Актуальность работы определена недостаточной изученностью физикохимических свойств рудных материалов, большой долей вольфрамитовых руд в сырьевой базе и необходимостью возрождения российского производства ферровольфрама с внедрением в производство новых научнотехнических разработок в области металлотермии.

Работа соответствует Перечню основных направлений фундаментальных исследований, в частности, к ним относится:

4. Химические науки и науки о материалах.

4.1. Теория химического строения и химической связи, кинетика и механизмы химических реакций, реакционная способность химических соединений, стереохимия, кристаллохимия.

4.6. Разработка эффективных экологически чистых и максимально безопасных технологических процессов переработки природного сырья (в том числе газа, нефти, угля), органического и минерального сырья (включая полиметаллические руды), облученного ядерного топлива, радиоактивных отходов и материалов.

4.11 Химия и физикохимия твердого тела, расплавов и растворов.

# 1. СТРУКТУРА, СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА

Основными минералами, имеющими промышленное значение для производства ферровольфрама, являются шеелит (CaWO<sub>4</sub>) и группа вольфрамитов с общей формулой (Fe<sub>1-a</sub>Mn<sub>a</sub>)WO<sub>4</sub>. На долю шеелита CaWO<sub>4</sub> (80,6 % WO<sub>3</sub>; 19,4 % CaO) приходится 20-25 % мирового производства вольфрама и его сплавов [10]. Вольфрамиты представляют изоморфный ряд твердых растворов солей вольфрамовой кислоты - вольфрамата железа (FeWO<sub>4</sub>) и вольфрамата марганца (MnWO<sub>4</sub>). В геохимических исследованиях образования вольфрамитов выделяется характерный признак, присущий этим минералам – высокотемпературное геотермальное происхождение, T<sub>обр</sub> = 550 - 750 К, Р = 55 - 165 МПа. [12,13,21]. На долю вольфрамитов приходится примерно 75 % мирового производства вольфрама и его сплавов [14,15]. Отрабатываются месторождения с содержанием 0,3 - 2,0 % оксида вольфрама, с последующим обогащением руды до получения стандартных концентратов по содержанию WO<sub>3</sub>, примесей As, P, S и цветных металлов. На плавку поступают концентраты, основу которых составляют минералы вольфрама, очищенные от вмещающей их породы с оговоренным в ГОСТ 213-83 содержанием вредных примесей и цветных металлов [15].

Два крайних члена изоморфного ряда FeWO<sub>4</sub> - MnWO<sub>4</sub> имеют строгие кристаллографические признаки – состав, параметры кристаллической решетки (Å), FeWO<sub>4</sub> : a - 4,73; b - 5,69; c - 4,93; MnWO<sub>4</sub> : a - 4,84; b - 5,76; c - 4,97; плотность: FeWO<sub>4</sub> - 7,5 г/см<sup>3</sup>, MnWO<sub>4</sub> - 7,1 г/см<sup>3</sup>, для FeWO<sub>4</sub>  $\Delta G^{o}_{298} = -1053,82$  кДж/моль и для MnWO<sub>4</sub>  $\Delta G^{o}_{298} = -1163,81$  кДж/моль, твердость, электрофизические свойства и др. [16-19, 22,28]. Промежуточные члены ряда имеют общее название и переменный состав, отличающийся отношением FeO/MnO, но с примерно одинаковым содержанием WO<sub>3</sub> (76,3 – 76,6 %). Ферберит и гюбнерит встречаются крайне редко [13, 18, 20], самостоятельного значения не имеют, по содержанию WO<sub>3</sub> они соотвествуют изоморфному ряду твердых растворов (FeWO<sub>4</sub> -MnWO<sub>4</sub>), и их включают в вольфрамиты. В минералогии разности минералов с содержанием менее 5,9 % Мп относят к фербериту, а от 17,6 до 23,4 % относят к гюбнериту. При содержании Мп в интервале 5,9 – 17,6 % минерал относят к вольфрамиту [13,17-20]. Причем, оговоренные интервалы существования в ряду гюбнеритов, вольфрамитов и ферберитов введены без обоснований и пояснений. Границы для каждого из минералов по другому варианту установлены в молярных процентах следующие: ферберит - 100 - 80 мол. % FeWO<sub>4</sub>, вольфрамит - 80 - 20 мол. % FeWO<sub>4</sub>, гюбнерит - 20 – 0 мол. % FeWO<sub>4</sub>, точки F и H на рис. 1. Из технической литературы [13-21] по кристаллохимии, минералогии, геохимии с глубиной поиска более 50 лет можно сделать вывод о том, что изучены физические свойства минералов вольфрама, их диагностические признаки, химический состав, кристаллическая структура, образование, форма выделения и др. [12-21]. Основное содержание всех работ сводится к доказательству последовательности и условий осаждения ИЗ растворов компонентов вольфрамитов, их переносу, изучению сопутствующих вольфраму элементов, роли окружающих пород в формировании вольфрамитов и др. опираясь на фактический материал изученных месторождений. Строение и структура вольфрамитов изложены недостаточно, физико-химические свойства, необходимые для расчета шихты алюминотермической плавки и управления ею, отсутствуют. Для того, чтобы восполнить пробелы в этой области нами сделан анализ мольных отношений компонентов в вольфрамитах, химические анализы которых взяты из авторитетных литературных источников, выполнены микрорентгеноспектральные анализы (МРСА) исходных вольфрамитов и сопряженных с ними минералов, изучены их составы и структура, выполнены термохимические расчеты процесса образования вольфрамитов и экспериментальные исследования алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов.

#### 1.1. Кристаллическая структура вольфрамитов

По результатам геохимических исследований, вольфрамиты являются твердыми растворами вольфраматов железа и марганца [12-14,19,21], ряд которых представлен схематически на рис. 1.



Рис. 1 Схема ряда твердых растворов (Fe<sub>1-a</sub>Mn<sub>a</sub>)WO<sub>4</sub>.

Два крайних члена этого ряда FeWO<sub>4</sub> и MnWO<sub>4</sub> имеют кристаллографические признаки и химические свойства индивидуальных веществ, между которыми находятся твердые растворы (Fe<sub>1-a</sub>Mn<sub>a</sub>)WO<sub>4</sub>, [12-14,16,19,21]. Для уточнения физико-химических свойств вольфрамитов нами определены их молярные составы в геологических пробах различных месторождений, химический анализ которых приведен Барабановым В.Ф. в монографии «Минералогия вольфрамовых месторождений Забайкалья» (табл. 93, с. 226 – 227, табл. 132, с. 308 – 317) [13]. Таблицы химического анализа проб вольфрамитов с дополнением молярных составов (всего 188) приведены в Приложении 1. Составы вольфрамитов из Приложения 1 относятся к Забайкальским месторождениям, Якутской АССР, Приморья [12] и дополнены данными о вольфрамитах Болгарии из статьи М.П. Тарасова, Р.3. Илиева «Вольфрамит рудопроявления при с. Полски Градец»/ Записки болгарского геологического общества т. 53 кн. 1, 1992 с. 11 – 18 [13а]. Из анализа молярного состава образцов вольфрамитов следует, что все они без исключения состоят из WO<sub>3</sub>, 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 является примерно постоянной (0,324 – 0,333 моль), а отношение  $nWO_3$  к (nFeO + nMnO) равно практически 1,0. Составы вольфрамитов без учета примесных элементов отличаются лишь отношением FeO/MnO.

В справочнике «Минералы», вып. 2, подготовленном к изданию Институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР [23], приведены параметры кристаллической решетки вольфрамитов  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  в зависимости от содержания в них FeO и MnO, которые воспроизведены на рис. 2, 3, 4.



Рис. 2. Изменение *a*<sub>0</sub> для твердых растворов FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub>:

1 - синтетические образцы; 2 – природные образцы; 3 – результаты Berman J., Campbell W. J. (U.S. Bureau of Mines Rept. Invest., 1957, р. 5300) [23]



Рис. 3. Изменение *b*<sub>0</sub> для твердых растворов FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub>: 1 - синтетические образцы; 2 – природные образцы; 3 – результаты Berman J., Campbell W. J. (U.S. Bureau of Mines Rept. Invest., 1957, p. 5300) [23]



Рис. 4. Изменение *c*<sub>0</sub> для твердого раствора FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub>: 1 - синтетические образцы; 2 – природные образцы; [23]

Параметры a,b, с кристаллической решетки вольфрамитов во всем интервале составов твердых растворов ряда FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub> изменяются линейно, что, в соответствии правилу Вегарда [29], указывает на непрерывность изменения состава и отсутствие промежуточных фаз с границами между ними.

В наших исследованиях алюминотермического восстановления вольфрамитов, что подробно будет изложено в п. 2.1, экспериментально установлено, что вольфрам из вольфрамитов при нагревании совместно с алюминием восстанавливается первым, но при температурах выше его восстановления из чистого WO<sub>3</sub> (725°C) [37,38]. Остатки вольфрамита после восстановления вольфрама являются твердым раствором (Fe<sub>1-a</sub>Mn<sub>a</sub>)O, восстановление которого происходит в свою очередь при более высоких температурах и определяется отношением FeO/MnO. Экспериментально наблюдаемая последовательность восстановления компонентов вольфра-МИТОВ различных температурах определяется строением при И термодинамической прочностью исходных минералогических структур.



Рис. 5 Диаграмма состояния FeO-MnO [24,25] с экспериментальными точками на линии ликвидус из работы [26]

На рис. 5. представлена диаграмма состояния системы FeO-MnO, приведенная в литературных источниках [24,25] с дополнениями [26], из которой следует, что FeO и MnO образуют растворы с неограниченной растворимостью.

Обобщая результаты исследований по образованию вольфрамитов [12,13] следует, что вольфрамиты в общем случае представляют систему FeO - WO<sub>3</sub> – MnO. На рис. 6 приведена диаграмма трехкомпонентной системы FeO - WO<sub>3</sub> - MnO с линией твердых растворов изоморфного ряда FeWO<sub>4</sub> - MnWO<sub>4</sub>, из которой следует, что точки крайних членов ряда ряда лежат на сторонах треугольника WO<sub>3</sub> - MnO и WO<sub>3</sub> – FeO. Точки Н и F, отграничивающие гюбнерит и ферберит, на рис. 1 не могут находиться в установленных для них координатах.



Рис. 6 Диаграмма FeO - WO<sub>3</sub> - MnO с линией твердых растворов изоморфного ряда FeWO<sub>4</sub> - MnWO<sub>4</sub>.

Из двойных систем, представляющих частные случаи трехкомпонентной системы FeO - WO<sub>3</sub> – MnO только FeO – MnO детально изучены в широком интервале температур и составов[30 - 36].

Таким образом, из результатов геологических, геохимических и физико-химических исследований следует, что вольфрамиты являются твердыми растворами WO<sub>3</sub> в мангано-вюстите переменного состава с общей формулой [Fe<sub>1-a</sub>Mn<sub>a</sub>] WO<sub>4</sub> во всем интервале составов изоморфного ряда FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub>.

#### 1.2. Структура и состав фаз, образующих вольфрамит

Исследование структуры кристаллических образцов вольфрамитов призматической формы размером 6 – 8 мм выполнено нами на электронном микроскопе JEOL JSM – 6460 LV. Для этой цели выделены по внешнему признаку два типа образцов: со стеклянным блеском граней и матовые. На рис. 7 (а, б) приведены макроструктура вольфрамитов. Образцы не подвергались дополнительному измельчению.



Рис. 7. Образцы кристаллов вольфрамита:

а. – кристалл со стеклянным блеском граней, б. – кристалл матовый.

Таблица 1

Элементный состав вольфрамитов различного блеска\*, мас %

Спектр	0	S	Ca	Mn	Fe	W	Итог
Спектр а	22.79	0.05	0.52	5.34	13.47	57.83	100.00
Спектр б	25.39	0.25	0.19	4.43	14.33	55.41	100.00

\*- Сканирование проведено со всей площади. В состав вошли минералызаполнители трещин.

Результаты исследования поверхности образца вольфрамита месторождения Кара-Оба (Казахстан) методом МРСА, рис. 8, табл. 2 позволяют сделать вывод о том, что состав вольфрамита может значительно изменяться в пределах одного образца.



Рис. 8. Исследование состава поверхности образца вольфрамита. Составы в точках на линии сканирования соответствуют табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав вольфрамита в точках, мас %, рис. 8. Кристаллический образец месторождения Кара-Оба, MPCA , JEOL JSM – 6460 LV

N⁰	0	Mn	Fe	W	N⁰	0	Mn	Fe	W
1	26,01	5,76	12,60	55,64	7	20,10	9,36	9,70	60,84
2	25,00	6,20	12,07	56,73	8	21,14	5,89	13,30	59,66
3	23,51	13,41	5,08	57,99	9	21,60	6,53	12,55	59,32
4	22,73	13,02	5,54	58,71	10	21,52	6,47	12,90	59,12
5	20,47	12,67	7,08	59,78	11	25,37	5,45	12,81	56,37
6	21,73	13,27	5,88	59,12	12	22,58	6,02	12,79	58,60



Рис. 9 Изменение состава вольфрамита на поверхности образца по линии сканирования. Кристалл. обр., Кара-Оба. – - FeO, → - MnO.

Исследование образца проводилось сканированием по линии, длиной 14 мм. При изменении состава происходит замещение Mn на Fe и наоборот, но сумма молей Fe и Mn остается постоянной. На графике изменения состава вольфрамита по линии сканирования в точке *a*. произошло замещение Fe на Mn, а в точки *б*. – Mn на Fe, что экспериментально подтверждает неоднородность состава вольфрамита. График изменения состава вольфрамита построен по точкам первой части линии сканирования, 4,8 мм от края кристалла. Составы полного анализа всей длины образца в 34 точках составов представлены в Приложении2, см. рис. 1П, табл. 3П. Изменение состава вольфрамита при исследовании площади кристалла приведено в Приложении 2 на рис. 2П и табл. 4П.

Неоднородность составов вольфрамитов также отмечена ранее в работе [13а]. В табл. 5П. В Приложении приведены данные, подверждающие различие состава в центре образца и на периферии из работы [13а].

Характерным для вольфрамитов является трещиноватость, ориентированная по одной из осей симметрии. На образцах кристаллов есть остатки горной породы, на которой они образовались. Трещины заполнены

геотермальным твердым раствором; состав которого совместно с составом вольфрамита и горной породы приведены в табл. 1 и 3.



Рис. 10 Структура вольфрамита:

а. – структура вольфрамита слоистая, практически однородная по слоям,

б. – структура заполнителя трещины

Таблица 3

Элементный состав фаз вольфрамита и заполнителя трещины, мас %

Спектр	0	Si	S	Mn	Fe	Cu	W	Итог
Спектр а.	22.65			5.92	13.65		57.79	100.00
Спектр б.	41.57	1.14	0.31		55.14	1.85		100.00



Рис. 11 Вольфрамит, сопряженный с горным хрусталем:

а. - Общий вид поверхности шлифа 1. – вольфрамит. 2. – горный хрусталь с вкраплениями сульфида висмута; б. – сульфид висмута в горном хрустале

Включение вольфрамита, спектр б, содержит FeO и сульфид меди, но эта фаза является всего лишь заполнителем трещины в структуре вольфрамита. В сопряженной с вольфрамитом горной породе выделяются вкрапления висмута, рис. 11 (а, б); табл. 4.

Таблица 4

n v				~		0	0 /
	COCTOD	CHEVTHOD	$OO \Pi O C T I I$	6	nuc	×	
JICMCHIHDIN	COCTAB	CHCKIDOB	001a01H L	υ.	DRU.	о.	Mac. / 0
		1	-		1	-	

Спектр	0	Si	S	Bi
Спектр 1	53,04	46,96		
Спектр 2			17,81	82,19

Затвердевший раствор, пронизывающий вольфрамит, – неоднороден по составу. Структуры и точки определения элементов состава фаз приведен в табл. 5 и на рис. 12, выделяющиеся на сером фоне черные включения магнезиального феррита.

Фазовая неоднородность вольфрамитов обусловлена, прежде всего, напряжённым тектоническим режимом в процессе формирования, приводившем к трещинообразованию в кристаллах минерала и заполнению трещин геотермальным раствором другого состава.



Рис. 12 Трещины в структуре вольфрамита область 1 рис. 8 ув. X100 Состав спектров представлен в табл. 5.

Таблица 5

Спектр	0	Mg	S	Ca	Mn	Fe	W
Спектр 1	22,79		0,05	0,52	5,34	13,47	57,83
Спектр 2	44,38	8,71		1,16	1,51	44,24	
Спектр 3	43,39	9,15		1,31	2,14	44,02	

Элементный состав фаз области 1, мас.%

Спектр 1 – вольфрамит, спектр 2 – оксид железа с высоким содержанием MgO, магнезиальный феррит, спектр 3 – заполняющий трещины магнезиальный феррит

При большем увеличении трещины (X800) вблизи спектра 3 видна фазовая неоднородность внутри трещины, рис.13.



Рис.13 Анализ трещины в структуре вольфрамита

Состав спектра 1 : О – 41,93 %; Мg – 8,13 %; Са – 1,38 %; Мn - 3,48 %; Fe – 45,09 % (магнезиальный феррит).

Результаты исследования крупных кристаллов вольфрамита месторождения Кара-Оба (Казахстан) дополнили полученную нами информацию о структуре вольфрамитов, из рудных материалов, поступающих в производственный передел от различных поставщиков. На рис. 14 и табл. 6 представлен состав фаз и структура трещины. Затвердевший раствор, пронизывающий вольфрамит, – неоднороден.



Рис. 14 Вольфрамит из месторождения Кара-Оба (Казахстан), трещина, заполненная геотермальным раствором:

1 – вольфрамит, 2 – сульфид висмута, 3 – кварц

Таблица 6

Элементный состав спектров мас.% рис. 13.

Спектры	0	Si	Bi	S	Mn	Fe	W
Спектр 1	24,88				5,12	11,79	58,21
Спектр 2			82,03	17,97			
Спектр 3	54,99	45,01					

Трещина заполнена кварцем и сульфидом висмута. На этом же образце другая трещина в вольфрамите заполнена сульфидом железа спектр 1, рис 15., табл. 7.



Рис. 15 Вольфрамит из месторождения Кара-Оба (Казахстан), трещина, заполненная геотермальным раствором

Спектр	0	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

Элементный состав спектров, мас.% рис. 15.

0 неоднородности структуры вольфрамита указывает В.Ф. Барабанов на стр. 190 монографии [13]. Исследованиями вольфрамитов из Куналейского месторождения Западного Забайкалья методом инфракрасной спектрометрии установлено выделение фазы SiO<sub>2</sub>, не различимой под бинокуляром. По результатам исследований структуры минералов на современных электронных микроскопах можно констатирочто неоднородность вольфрамита по примесным элементам вать, обусловлена его дефектной структурой, в которой трещины заполнены элементами их вторичных геотермальных растворов. Это дает основание полагать, что определенные химическим и атомно-эмиссионным анализом элементы, и вводимые в формулу вольфрамита, не являются в действительности компонентами раствора ( $Fe_{1-a}Mn_a$ ) $WO_4$ .

Цветные металлы и сульфиды являются вкраплениями в породу, сопряженную с вольфрамитом, и не входят в твердый раствор вольфрамита. При дроблении образуют механическую смесь с вольфрамитом. Полное разделение их по удельному весу практически невозможно, так как они обладают примерно одинаковой плотностью с вольфрамитом. Магнитная восприимчивость сульфидов цветных металлов, пустой породы и вольфрамитов различна, что можно использовать для очистки вольфрамитов от примесей в магнитных полях. Нашими исследованиями установлено, что основную массу серы можно удалить из вольфрамового концентрата без окислительного обжига. В результате магнитной сепарации с магнитной индукцией на поверхности магнита до 130 мТл удаляются сульфиды железа – пирротины с общей формулой FeS (магнитный колчедан), их содержание в исследуемых концентратах достигает 3 – 4%. При сепарации с магнитной индукцией на поверхности магнита 130 – 850 мТл выделяется собственно вольфрамит (Fe,Mn)WO<sub>4</sub>. Остаток от магнитной сепарации (диамагнитные минералы) представляют собой в основном сульфиды и оксиды цветных металлов, пирит (FeS<sub>2</sub>) и сложные сульфиды свинца и висмута (сульфосоли), суммарное содержание которых достигает 8% от массы концентрата. На рис. 16 показаны структуры сульфидов Pb, Bi, Fe и оксида олова, выделенные из вольфрамитовых концентратов, а их элементный состав приведен в табл. 8.



Рис. 16. Структуры хвостов обогащения магнитной сепарацией вольфрамитового концентрата:

а- сульфид свинца, b- сульфид железа (темное поле), сопряженный со сложным сульфидом свинца и висмута (светлое поле), с- висмут металлический, d- оксид олова (касситерит).

Таблица 8

Элементный состав сульфидных включений, выделенных при магнитном обогащении вольфрамитового концентрата, мас %.

Спектр	0	S	Pb	Fe	Ag	Sb	Bi	Sn
Сп. а	-	13,57	86,43	-	-	-	-	-
Сп. b (темн.)	-	53,50	-	46,50	-	-	-	-
Сп. b (свет.)	-	14,47	48,57	-	1,57	1,87	33,57	-
Сп. с	-	-	-	-	-	-	97,83	-
Сп. d	26,09	-	-	-	-	-	-	73,91

Таким образом, при варьировании напряженностью магнитного поля, удаляется не только сера, но и примеси цветных металлов, неотделяемые от (Fe,Mn)WO<sub>4</sub> гравитационным обогащением, но которые в процессе плавки переходят в металл практически полностью.

1.3. Термодинамическая активность WO<sub>3</sub> в вольфрамите при температурах ниже температур плавления FeWO<sub>4</sub> и MnWO<sub>4</sub>

Высокая упругость паров WO<sub>3</sub> при температурах твердофазного восстановления [27], различная температура восстановления WO<sub>3</sub> при одинаковых его концентрациях из порошкообразных концентратов и кристаллических образцов [37,38] свидетельствуют о различной термодинамической активности WO<sub>3</sub> в вольфрамитах.

Данные по исследованию активности  $WO_3$  в вольфрамитах отсутствуют. Для определения  $a_{WO_3}$  нами разработана методика, основанная на термовесовом методе анализа.

Из известных методов определения активности компонентов растворов наиболее подходит для нашей задачи метод сравнения давления насыщенных паров над раствором и стандартом. Поскольку вольфрамит представляет собой твердый раствор, то для него также как для любого раствора справедливо равенство:

$$a_{WO_3} = \frac{p_{WO_3 \text{ вольфрамита}}}{p_{WO_3}^{\text{ст.}}},\tag{1}$$

где  $p_{WO_3}$  – давление паров WO<sub>3</sub> над образцом вольфрамита,

 $p_{WO_3}^{\text{ст.}}$  – давление паров чистого WO<sub>3</sub>, принятого за стандартное состояние.

Для определения давления паров WO<sub>3</sub> нами применен видоизмененный метод Ленгмюра, который обычно применяют для определения давления паров металлов над открытой поверхностью в вакууме [38]. Масса молекул, испаряющихся с единицы поверхности в единицу времени:

$$m = \frac{d \cdot \bar{c}}{4},\tag{2}$$

где d – плотность пара,  $\bar{c}$  – средняя скорость молекул.

С привлечением универсального закона идеальных газов (Клапейрона – Менделева) запишем состояние исследуемой системы:

$$pV_{WO_3} = nRT = \frac{m}{M}RT,\tag{3}$$

где p – давление пара WO<sub>3</sub> над образцом,  $V_{WO_3}$  – объем пара, m - масса испарившегося WO<sub>3</sub>, M – молекулярная масса WO<sub>3</sub>, T – температура испарения.

Плотность пара равна:

$$d = \frac{m}{V},\tag{4}$$

После подстановки значения V из уравнения (3) в уравнение (4) получим выражение для определения плотности пара по величине давления и молекулярной массе WO<sub>3</sub>.

$$d = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \,. \tag{5}$$

Из кинетической теории газов следует, что средняя скорость молекул равна:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}},\tag{6}$$

Подставляя в уравнение (2) значения d и  $\bar{c}$  получим уравнение для расчета давления пара по массе испарившегося WO<sub>3</sub>:

$$m = \frac{1}{4} \frac{pM}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = p \sqrt{\frac{M}{2RT\pi}}$$
(7)

ИЛИ

$$p = \frac{m}{\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}},\tag{8}$$

где *α* – коэффициент испарения (коэффициент Ленгмюра).

В уравнение (8) вводится эмпирический коэффициент испарения  $\alpha$ , учитывающий условия испарения и оседания молекул газа на конденсаторе. Массу конденсата определяют, и по ней рассчитывают по формуле (8) давление пара. В нашей задаче вычисления абсолютных значений р и р<sub>ст.</sub> в принципе не требуется, а их отношение, полученное из формулы (8) для определения  $a_{WO_3}$  запишется следующим образом:

$$a_{WO_3} = \frac{m}{\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}} \frac{\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}}{m_{\text{ct.}}} = \frac{m}{m_{\text{ct.}}},\tag{9}$$

где *т* – потеря массы вольфрамита,

 $m_{\rm ct.}$  – потеря массы стандарта (чистого WO<sub>3</sub>).

Таким образом, при одинаковых условиях проведения опыта нет надобности в подборе эмпирического коэффициента *а*. Определение активности WO<sub>3</sub> в вольфрамите сводится к определению убыли массы образца вольфрамита и стандарта. Их отношение (9) определяет активность WO<sub>3</sub> в вольфрамите. В качестве стандарта взят чистый WO<sub>3</sub>. Определение изменения массы образца при нагреве проводилось в защитной атмосфере аргона, т.к. в окислительной или восстановительной атмосфере будет происходить изменение массы не только за счет испарения WO<sub>3</sub>, но и вследствие окисления-восстановления вольфрамита.

 1.4. Экспериментальное определение термодинамической активности WO<sub>3</sub> в вольфрамите

Подготовка образцов. Образцы вольфрамита известного состава истирались в агатовой ступке до фракции менее 100 мкм. Определялось количество WO<sub>3</sub> в навеске вольфрамита, и такое же количество чистого вольфрамового ангидрида взвешивалось для стандарта. В навеску стандарта добавлялся балласт SiO<sub>2</sub> до одинаковой массы с пробой вольфрамита и перетирался совместно с навеской. Такая подготовка пробы приводит к сравнению одинаковых по массе навесок вольфрамита и чистого WO<sub>3</sub> в стандарте, но при этом учитывается влияние на испарение WO<sub>3</sub> порошкообразного состояния сравниваемых веществ. Оксид кремния SiO<sub>2</sub> не взаимодействует с WO<sub>3</sub> и остается нейтральным во всем интервале температур опыта. Другие высокотемпературные оксиды, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, ZrO<sub>2</sub> и BeO вступают в твердофазное взаимодействие с WO<sub>3</sub> [40]. Масса образца вольфрамита и стандарта во всех опытах была 1000 мг.

Анализ проводился на дериватографе Q-1500 D в атмосфере аргона. Чтобы исключить окисление на подину печи дериватографа доплнительно устанавливались два тигля с геттерами на кислород (Fe порошок и графит). Нагрев производился до температуры 1000°C, с постоянной скоростью  $15^{\circ}$ /мин и дальнейшей выдержкой образца при этой температуре для фиксации убыли массы за постоянный промежуток времени, рис. 18. Погрешность измерения  $\pm 0,02$  %.

На рис. 17 показана схема дериватографа Q-1500D, на котором были выполнены исследования.



Рис. 17. Принципиальная схема дериватографа Q-1500D

1- тигель с исследуемым образцом; 2- печь; 3- керамическая трубка с термопарами; 4- весы; 5- программатор нагрева; 6- датчик скорости изменения массы; 7- дифференциальный трансформатор; 8 – усилитель сигнала 9- дериватограмма; 10- термопара; 11- защитный керамический стакан; 12- подвод инертного газа; а- изменение температуры эталона (T); b- запись дифференциального термического (DTA); с- изменение массы (TG); d- скорость изменения массы образца (DTG)

Выбор температуры 1000°С был обусловлен отсутствием других фазовых превращений в образце, кроме испарения.



Рис.18. Пример дериватограммы нагрева и выдержки вольфрамита при постоянной температуре за период t:  $\Delta m$  – изменение массы образца

Для эксперимента были выбраны образцы с высоким содержанием WO<sub>3</sub>, различным содержанием FeO и MnO и отношением (FeO/MnO). В табл. 9 приведены составы вольфрамитов и результаты определения активности WO<sub>3</sub>.

Таблица 9

№ концентрата	WO <sub>3</sub> , %.	MnO, %	FeO, %	FeO/MnO	активность
9	66,13	13,02	16,97	1,30	0,35
2	60,83	21,87	5,67	0,26	0,5
5/a	71,00	10,91	15,85	1,45	0,58
5/b	69,85	10,58	19,05	1,80	0,63
3	63,54	9,76	17,60	1,80	0,73
5	62,41	10,65	17,15	1,61	0,87
6	70,73	26,85	2,01	0,07	0,98
12	70,42	16,72	12,86	0,77	0,41

Активность WO<sub>3</sub> вольфрамитах

Таким образом, экспериментально подтверждается связь активности  $WO_3$  в вольфрамите с составом твердого раствора  $(Fe_{(1-a)}Mn_a)WO_4$ . На рис. 19,20 показана связь между активностью  $WO_3$  и содержанием FeO и MnO в вольфрамите.



Рис. 19. Зависимость активности WO<sub>3</sub> в вольфрамите

от содержания FeO

Предельное содержание FeO в вольфрамите по эквимолярному соотношению составляет 23,7 мас.%. Проанализировав график, можно сделать вывод, что активность WO<sub>3</sub> имеет минимум при содержании FeO 11,1 мас.%. Аналогичная картина с минимумом наблюдается на графике зависимости активности WO<sub>3</sub> от содержания MnO.



Рис. 20. Зависимость активности WO<sub>3</sub> в вольфрамите от содержания MnO

#### Выводы по главе 1

1. При обработке массива данных (188 составов) химического анализа геологических проб вольфрамитов Забайкальских месторождений установлена закономерность, что отношение  $\frac{WO_3}{(nFeO+nMnO)}$  в вольфрамитах есть величина постоянная независимо от месторождения и равно 1,0.

2. Вольфрамиты являются твердыми растворами системы WO<sub>3</sub> - FeO - MnO, в которой их составы отличаются соотношением FeO/MnO при постоянном содержании WO<sub>3</sub>.

 Определена экспериментально термодинамическая активность
WO<sub>3</sub> в вольфрамите во всем интервале составов твердых растворов изоморфного ряда FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub>.

### 2. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВ

Наработанная практика выплавки ферровольфрама внепечным способом опирается на опыт работы с шеелитовым концентратом (CaWO<sub>4</sub>), в то время как вольфрамитовый концентрат применялся для подшихтовки. При переходе на выплавку ферровольфрама из вольфрамитового концентрата появилась у металлургов проблема контроля и регулирования восстановления марганца из вольфрамитов в процессе плавки.

Технологическая оценка концентратов производится по содержанию в них  $WO_3$ , вредных примесей – S, P, As и цветных металлов. Оценка сырья без учета особенностей кристаллической структуры и знаний механизма протекания процесса плавки приводит к получению некондиционного по содержанию марганца ферровольфрама. В немногочисленных литературных источниках [42,43] приведены без пояснений очень ограниченные сведения по калориметрическому исследованию процесса алюминотермического восстановления вольфрамитов И фотографии структуры продуктов вольфрамитов низкотемпетратурного восстановления алюминием при 1000°С. В литературных источниках отсутствует какая-либо информация о последовательности восстановления алюминием оксидов вольфрамитов, о структуре реакционного слоя, нет теоретического обоснования поведения марганца в процессе плавки. Ниже представлены новые результаты экспериментальных исследований алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов в низкотемпературной области.

# 2.1. Исследование алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов

Пробы концентратов для исследований отбирались по двум критериям: по содержанию в них WO<sub>3</sub> и отношению FeO/MnO. Таким образом, исследованы богатые по WO<sub>3</sub> концентраты, соответствующие требованиям
ГОСТ 213-83, и бедные, с содержанием WO<sub>3</sub> от 40,0 до 50,0% в широком интервале концентраций MnO и отношения FeO/MnO. Составы исследованных концентратов приведены в табл. 10.

Таблица 10

№ п.п	WO <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	S	ZnO Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO, % MnO, %
1	70,81	2,02	26,88	0,29	-	-	-	-	-	0,07
2	60,83	5,69	21,86	1,55	5,42	1,70	ZnO 2,95	-	-	0,26
3	65,48	18,20	10,06	2,46	-	0,67	-	3,12	-	1,81
4	63,34	17,47	10,81	2,68	3,32	0,85	-	1,54	-	1,62
5	66,10	17,00	13,00	3,80	-	-	-	-	-	1,30
6	68,18	19,74	11,74	-	-	0,34	-	-	-	1,68
7	51,30	11,67	15,68	3,21	5,83	-	TiO <sub>2</sub> 5,50	5,11	1,70	0,74
8	40,88	14,44	17,92	1,32	15,11	-	-	7,54	1,67	0,8
9	39,70	13,10	13,31	0,90	6,32	0,49	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13,20	5,56	6,43	1,0
10	45,90	21,36	17,08	1,13	11,32	0,24	-	2,60	-	1,25
11	48,90	20,10	18,05	1,96	3,60	0,97	TiO <sub>2</sub> 2,13	3,74	-	1,11
12	44,73	18,80	8,64	1,59	15,47	0,63	-	9,62	-	2,18

Составы исследованных вольфрамитовых концентратов, мас. %.

Исследование алюминотермического восстановления калориметрическим методом не позволяет разделить тепловые эффекты последовательно происходящих реакций [42]. Поэтому с целью детального изучения восстановления вольфрамитового концентрата алюминием применялся метод синхронного термического анализа [39,44-46] на дериватографе Q-1500 D, рис.18. в атмосфере аргона и нагреве до 1500°C со скоростью 15°/мин. Пробы вольфрамитов для анализа готовились фракции менее 100 мкм и одинаковой массы (400 мг), достаточной для качественной записи процесса. Метод дифференциального термического анализа позволяет определить температуры начала реакций восстановления компонентов вольфрамита, определить их последовательность, порядок реакций и тепловые эффекты, соответствующие фазовым превращениям. Результаты дифференциального термического анализа алюминотермического восстановления гюбнерита, ферберита и двух типичных вольфрамитов (концентраты № 1,3,5,11 табл. 12) приведены на рис. 21 – 24, а остальные составы табл. 10 – в Приложении 3. На всех термограммах интервалу температур 680 - 685°С соответствует пик теплового эффекта плавления алюминия.



Рис. 21. Термограмма восстановления концентрата 1:  $a_{WO_3} = 0,90, n_1 = 1,2, n_2 = 0,67.$ 

На рис. 21 температуре 1010°С соответствует восстановление W, порядок реакции  $n_1 = 1,2$ , а температуре  $1265^{\circ}C$  – восстановление Fe и Mn из твердого раствора ( $Fe_{(1-a)} \cdot Mn_a$ )O<sub>x</sub> порядок реакции  $n_2 = 0,67$ . Поскольку в этом концентрате содержание FeO – 2,02 %, то можно считать, что второй пик на термограмме относится к восстановлению Mn из практически чистого MnO, последовавшему после восстановления W. Для расшифровки термограмм и их анализа нами дополнительно определены температуры начала алюминотермического восстановления компонентов системы WO<sub>3</sub>-MnO-FeO, составляющей вольфрамиты. Восстановление W из WO<sub>3</sub> происходит при 725°С, Fe из FeO<sub>1,14</sub> - 1130°С и 1360°С (два пика), Mn из MnO - 1280°С. Восстановление металлов из твердого раствора (Fe<sub>(1-a)</sub>·Mn<sub>a</sub>)O<sub>x</sub> происходит в интервале температур – 1285 - 1500°С. Зафиксированное нами постоянство температуры плавления алюминия в смеси с вольфрамитами и отклонение температур восстановления WO<sub>3</sub>, FeO и MnO вольфрамитов подтверждают

данные работ [12,13] и наши доказательства, что вольфрамиты – это твердые растворы переменного состава (Fe<sub>(1-a)</sub>·Mn<sub>a</sub>)WO<sub>4</sub>.



Рис. 22. Термограмма восстановления концентрата 5:  $a_{WO_3} = 0,65 \text{ n}_1 = 2,6, \text{ n}_2 = 1,0$ 

На рис. 22. небольшие по величине пики, соответствующие восстановлению Fe, но тепловой эффект реакции настолько мал, что можно полагать -Fe восстанавливается совместно с Mn из твердого раствора ( $Fe_{(1-a)} \cdot Mn_a$ )O<sub>x</sub>. Восстановление остатков твердого раствора с отношением FeO/MnO = 1,81 происходит при температуре 1385°C (порядок реакции n<sub>2</sub>=1,0) значительно позже восстановления W, которое произошло при температуре 1290°C, порядок реакции n<sub>1</sub>=2,6.



Рис. 23. Термограмма восстановления концентрата 3:



 $a_{WO_2} = 0.65 n_1 = 1.0, n_2 = 1.2$ 

Рис. 24. Термограмма восстановления концентрата 11:  $a_{WO_3} = 0,80 \text{ n}_1 = 1,0, \text{ n}_2 = 0,5$ 

На термограммах рис. 23 и 24 представлены результаты изменения параметров процесса восстановления вольфрамитов с различным содержанием  $WO_3 - 66,10 \%$  и 48,90%, с отношением FeO/MnO = 1,3 и 1,11 соответственно. Твердые растворы (Fe<sub>(1-a)</sub>·Mn<sub>a</sub>)O<sub>x</sub> имеют различную термодинамическую прочность в зависимости от их состава [30-36]. Это, на наш взгляд, отражается на процессе восстановления вольфрама из вольфрамитов. Значения активности  $a_{WO_3}$  в вольфрамитах, изменяющиеся в зависимости от состава, подтверждают связь между температурой восстановления WO<sub>3</sub> и его термодинамической активностью в вольфрамитах. Чем выше  $a_{WO_3}$  в вольфрамите, тем ниже температура начала его восстановления.

Восстановление оксидов в вольфрамитах происходит не одновременно, а последовательно. В результате восстановления вольфрама остается твердый раствор различного состава, который требует для дальнейшего восстановления соответствующих энергетических затрат. Прямые экспериментальные доказательства того, что первым в порядке очередности из оксидов в вольфрамитах восстанавливается WO<sub>3</sub>, приведены в следующих разделах.

Таким образом, из полученных результатов следует вывод о том, что реакционный слой характеризуется сложным спектром протекающих последовательно реакций в различном интервале температур.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) применяется для определения кинетических параметров гетерогенных процессов [45,46]. Наиболее просто по кривым ДТА определяется порядок реакции графическим методом. По результатам обработки большого экспериментального материала Киссенджер [45,46] получил эмпирическую формулу, связывающую порядок реакции с ассиметрией пика ДТА, рис. 25.



Рис. 25. Схема расчета ассиметрии пика ДТА исследуемой реакции (пояснения в тексте)

На кривой ДТА проводят касательные в точках перегиба к восходящей и нисходящей ветви кривой до их взаимного пересечения в точке В и с базо-

вой линией в точках A и C. Из вершины В проводят перпендикуляр на базовую линию, точка D. Отношение отрезков а и b есть количественная характеристика ассиметрии формы пика. Связь порядка реакции и индекса формы пика по Киссинджеру представлена формулой (10).

$$n = 1,26\sqrt{F} \, unu \, n = 1,26\sqrt{\frac{a}{b}},\tag{10}$$

где F – индекс формы пика выражен отношением *a* и *b*, (F = a/b). Порядки реакций, протекающих при алюминотермическом восстановлении вольфрамитов, изменяются от 0,5 до 2,5. Для восстановления чистого WO<sub>3</sub> n = 3. На рис. 21 – 24 реакция восстановления WO<sub>3</sub> алюминием меняется: 1,18 для гюбнерита, рис. 21, для ферберита - 2,6, рис 22 и для вольфрамитов -1,0. При этом последующие реакции имеют порядок меньше 1,0. Это может свидетельствовать лишь о том, что изменяется механизм реакции. Какиелибо другие выводы делать нельзя, так как протекают различные реакции, но в одном процессе. Графический метод определения порядка реакции подпроцессе алюминотермического тверждает, что В восстановления вольфрамита в реакционном слое протекают различные по своему механизму реакции. Исследования горения конденсированных веществ и теоретическое описание процесса [47 - 50] дают возможность оценить скорости горения для реакций нулевого, первого и более высоких порядков. Горение анализируется на основе решения дифференциального уравнения теплового баланса в горящем веществе:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c \cdot \rho \cdot u \frac{dT}{dx} + Q \cdot \rho \cdot u \frac{d\alpha}{dx} = 0, \qquad (11)$$

где λ, c, ρ - теплопроводность, теплоемкость, плотность конденсированного вещества соответственно,

Q – тепловой эффект реакции горения,

и – линейная скорость перемещения фронта горения,

T – температура во фронте горения (в реакционном слое),

*х* – координата в направлении перемещения фронта горения.

В уравнении (11)

$$u\frac{d\alpha}{dx} = k_0 \varphi(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),\tag{12}$$

где k<sub>0</sub> – предэкспонента в уравнении зависимости константы скорости химической реакции от температуры.

α – степень превращения исходных веществ в продукты реакции.

Новожиловым Б. В. [48] были получены формулы расчета скоростей горения конденсированных веществ для реакции нулевого и первого порядка. Позже Мержанов А. Г. [49] разработал модели горения для реакций второго порядка, в которых скорость описывается параболическим законом:

$$u_0 = \sqrt{2a \cdot \frac{k_0 Q}{c} \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{\exp(-E/(RT))}{(T - T_H)^2}} , \qquad (13)$$

$$u = \sqrt{6a \cdot \left(\frac{Q}{c}\right)^2 \cdot k_0 \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{\exp(-E/(RT))}{\left(T - T_H\right)^3}} \quad .$$
(14)

Здесь *а* – температуропроводность веществ,

T – температура во фронте горения (в реакционном слое),

*T<sub>н</sub>* – начальная температура конденсированного вещества.

Физический смысл остальных параметров дается в пояснениях к уравнению (11).

Из уравнений (13) и (14) следует, что в процессе реализации металлотермической реакции параметр Т<sub>н</sub> в целом определяет скорость горения при неизменных прочих параметрах. В практике работы предварительно подогревая исходную металлотермическую шихту получают более высокую скорость ее проплавления в металлургическом агрегате. 2.2. Структура и состав ферровольфрама на начальной стадии восстановления в горне промышленной плавки.

Типовые промышленные горны для проведения плавки представляют собой металлические цилиндрические шахты, футерованные огнеупорным кирпичом и отличающиеся объемом и отношением высоты шахты к диаметру. Корпуса горнов изготавливают из листовой стали (сварные, литые, цельные, разъемные, стационарные или на тележках, различного объема и отношения высоты к диаметру). При всем многообразии ни одна типовая конструкция горна не предусматривает отвода газов из реакционной зоны, и это является их общей характерной особенностью, отложившей отпечаток на практику работы. Многолетняя практика работы на горнах, футерованных огнеупорным кирпичом, описана в монографиях [6-9,51]. Во время выплавки 220-240 кг ферровольфрама ФВ-75 из горна объемом 0,285 м<sup>3</sup> выделяется около 30 м<sup>3</sup> газа [54]. При интенсивном течении реакции плавка сопровождается бурлением расплава и шлакометаллическими выбросами [7,54]. Анализ состава и структуры шлакометаллических выплесков указывает на неоднородность металла, несоответствие металлических включений в выплесках составу слитка. Также следует отметить высокое содержание невосстановленного WO<sub>3</sub> в шлаке, спектр 1, табл. 11.

На рис. 26 представлена структура металла и шлака в выплесках промышленной плавки [52], а в табл. 11 приведены их составы. В результате плавки был получен сплав: W– 71,51 %, Fe– 27,95 %, Al- 0,54 %, остальные элементы в металле не превышают требований ГОСТ 17293-93 Неоднородность капли металла хорошо видна на фотографии, рис. 26. Микровключения вольфрама, светлые округлые пятна рис.27 г, не растворились в железе (серая матрица рис.27 в.) на момент выплеска. Шлак без видимых включений при увеличении 100 содержит 7,3% WO<sub>3</sub> (сделан пересчет элементного состава, спектр б, табл. 11).



Рис. 26. Структура шлакометаллических выплесков из горна:

а- общий вид шлакометаллического выплеска, серое поле – шлак, светлые включения – металл; б - шлаковый выплеск без видимых металлических включений; в – серая фаза, железо в металлической грануле; г – белая фаза, вольфрам глобулярной формы в металлической грануле из шлакового выплеска

Характерная особенность металла: вольфрамовые глобули, мелкие, диаметром 0,7-3,5 мкм, разобщены и занимают 46% площади сечения гранулы.

## Таблица 11

спектр	Ο	F	Na	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cu	W
б	41.40	2.60	2.15	20.02	1.50	0.67	20.03	1.03	4.82	-	5.79
В	1.71	-	0.48	-	0.25	-	0.71	-	89.89	6.97	-
Г	2.78	-	0.87	-	-	-	1.37	-	-	-	94.97

Элементный состав фаз шлакометаллического выплеска, мас. %

На рис. 27 представлены фотографии структур проб металла и шлака, взятых с помощью зонда из реакционного слоя в процессе плавки промышленном горне [53], а в табл. 12. приведены их составы.



Рис. 27 Структура металла и шлака в пробах из реакционного слоя. Цифры на рисунке соответствуют номерам спектров в табл. 12.

Таблица 12.

точка анализа	0	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	-

Элементный состав металла и шлака в пробах из реакционного слоя.

Металл выбросов из горна, рис. 26 и в пробе из реакционного слоя, рис. 27 имеют одинаковую структуру – это экспериментально подтверждает, что вольфрам и железо являются последовательно восстановленными компонентами из вольфрамита, но еще не гомогенезироваными, сп.1 табл. 14. Содержание вольфрама в глобулях 95,9 %. В процессе плавки происходит растворение восстановленного вольфрама в железе с образованием более од-Сравнение нородного состава. структур составов И металла шлакометаллических выплесков из горна с металлом пробы, взятой из реакционного слоя, позволяет сделать вывод также о том, что газовые выбросы препятствуют нормальному протеканию процесса плавки ферровольфрама.

Не происходит гомогенизация металла в реакционном слое, реакция прерывается, часть металла выбрасывается в шлаковый слой и там теряется в виде капель. Повышение содержания WO<sub>3</sub> в шлаке, спектр б табл. 11. свидетельствует также о том, что из реакционного слоя выбрасывается не только первичный металл, но и прилегающий слой исходной шихты.

На рис. 28 и табл. 13 представлена структура металла и состав фаз в слитке.



Рис. 28 Структура и состав металла в слитке:

а.- общий вид, ув.100, б.- спектральный анализ, ув.800, табл. 13

Таблица 13

Элементный состав фаз в слитке ферровольфрама, мас.%.

Спектр	Mn	Fe	W	Итог
Спектр а		20.33	79.67	100.00
Спектр 1		0.86	99.14	100.00
Спектр 2	0.79	36.29	62.92	100.00
Спектр 3		28.29	71.71	100.00

Структура металла в слитке (рис. 28 б) более однородна, но при увеличении хорошо различимы глобулярные включения с высоким содержанием вольфрама, 99,14% на сером фоне сплава ферровольфрама с содержанием 62,92 – 71,71% W, также неоднородного. Характерным отличием металла в слитке является коагуляция вольфрамовых глобулей первичного металла из реакционного слоя, укрупнение до 30 мкм при основном размере 8 – 12 мкм. Линейный метод стереологии исследования структуры литых и порошковых

металлов, а также композиционных материалов позволяет оценить гомогенизацию металла [55-57]. На рис. 26 г вольфрамовые включения занимают 46,0% сечения гранулы шлакометаллического выплеска, а в образце металла из слитка – 31,3%, рис. 29 б. Уменьшение поверхности включений в образце металла происходит в результате растворения вольфрама в железной матрице сплава. Растворение вольфрама в железе – процесс диффузионный, определяемый продолжительности температурой И пребывания В жидком состоянии. В случае более высокого перегрева металла увеличивается время гомогенизации сплава. На рис. 30 фотография разрушения глобулей вольфрама в перегретом железе с небольшим содержанием W, спектры 1, 5. На рис. 29 светлое пятно в центре вольфрамовой глобули, 98,04% W, спектр 2, зафиксировано также разрушение.



Рис. 29 Структура и состав металла в слитке. Растворение вольфрама в железе: а.- общий вид, ув.800, б.- ув.2000, табл. 14

Таблица 14

Спектр	S	Mn	Fe	W	Итог
Спектр 1			91.53	8.47	100.00
Спектр 2	0.43		1.52	98.04	100.00
Спектр 3			25.42	74.58	100.00
Спектр 4			30.21	69.79	100.00
Спектр 5		0.97	94.52	4.52	100.00

Элементный состав фаз в слитке ферровольфрама, мас.%

Поверхностный слой вольфрамовой глобули интенсивно разрыхляется

и распадается на мелкие элементы, в которых содержание вольфрама 69,69%,

спектр 4. Это свидетельствует о том, что первичный расплав железа диффундирует в вольфрам. Рыхлый контур глобули,  $\delta = 7$  мкм, содержит 25,42% железа, которое продиффундировало вглубь вольфрама, спектр 3. На рис. 30 фотография остатка вольфрама в центре и переходный слой, с содержанием 82,96%W, спектр 7, табл. 15, толщиной 2 мкм, в контакте с разрыхленным поверхностным слоем, спектр 8, табл. 17, 74,51% W.



Рис. 30 Структура и состав металла в слитке. Остатки вольфрамовой глобули и диффузионный слой: а- общий вид, ув.2500, б- спектральный анализ, ув.5000, табл. 15

Спектр	Fe	W	Итог
Спектр 6	2.25	97.75	100.00
Спектр 7	17.04	82.96	100.00
Спектр 8	25.49	74.51	100.00

Элементный состав фаз в слитке ферровольфрама, мас.%.

В данном случае зафиксирован сложный процесс гомогенизации сплава, который может развиваться при перегреве и увеличении времени существования жидкого металла, но может прекращаться в результате выбросов и газового барботажа шлака, металла и исходной шихты в горне. Особенно интенсивно происходит разрушение глобулей вольфрама с перегретым железом. 2.3. Исследование алюминотермического восстановления кристаллического вольфрамита.

Исследование кинетических закономерностей алюминотермического восстановления вольфрамитов осложняется высокой температурой и скоростью протекания процессов. Различные косвенные методы получения информации о восстановлении оксидов металлов основаны на изучении продуктов реакций при изменении внешних параметров процесса: фракционный состав реагентов, давление, плотность шихты, активирующие и флюсующие добавки и др.

Недостаток информации о процессах, протекающих в горне, разноречивость данных об источниках газообразования и роли газов в алюминотермическом процессе не позволяют разработать принципы выбора оптимальной конструкции плавильного агрегата. Данные о начале процесса и его развития базируются на внешних наблюдениях [7].

В работе [58] предложена схема горения термитных смесей в предположении газификации реагентов, а в работе [59] высказано предположение о решающей роли низших оксидов алюминия (AlO, Al<sub>2</sub>O) в алюминотермических процессах. На существенную роль низших оксидов алюминия указывали также авторы работ [60] и [61]. Справедливым, на наш взгляд, является мнение А.С. Дубровина, изложенное в его монографии на стр. 83 [7], по поводу газификации реагентов: «Рассмотрение их роли в процессе без связи с конкретными условиями металлотермических процессов не согласуется с практическими наблюдениями. Наличие зависимости скорости от давления и сходства некоторых опытных графиков с изотермой адсорбции Ленгмюра недостаточно для определения роли газообразных компонентов [59] в алюминотермических процессах, в которых много примеров протекания безгазового горения» [7]. Интенсивный переход алюминия в газовую фазу начинается при температурах выше 1700°С, а до этой температуры протекает низкотемпературное восстановление вольфрама без участия низших оксидов алюминия.

51

2.3.1 Методика экперимента

Целью настоящего исследования алюминотермического восстановления кристаллического вольфрамита является установление роли газообразования WO<sub>3</sub> при нагреве вольфрамита на начальной стадии процесса и определение последовательности восстановления оксидов, образующих вольфрамит.

Для решения поставленной задачи нами была разработана методика восстановления вольфрамитов в контролируемой атмосфере с заданной скоростью нагрева и контролем температуры начала восстановления. Прекращение процесса восстановления производилось по достижении необходимой температуры. Последующий микрорентгеноспектральный анализ (MPCA) образующихся фаз проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV. На рис. 31 показана схема подготовки образца к исследованию.



Рис. 31 Схема подготовки образца вольфрамита к дериватографическому анализу на Q 1500-D:

1 – тигель, 2 – засыпка, 3 – образец кристаллического вольфрамита, 4– фиксирующая смесь, 5 – алюминий, 6 - полость для термопары

В тигель дериваторгафа (1) до уровня термопарного колпачка (6) засыпается порошок SiO<sub>2</sub> (2). На сформированную поверхность помещался образец кристаллического вольфрамита (3). Придерживая вольфрамит стержнем, пространство между стенкой тигля и вольфрамитом заполняется фиксирующей смесью на основе SiO<sub>2</sub> с жидкостекольной связкой, плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup> (4). Далее, после сушки на воздухе и в сушильном шкафу при температуре 115 °C полость над вольфрамитом заполнялась алюминием. После проведения анализа на дериватографе производилась пропитка образца эпоксидной смолой для фиксирования рыхлой структуры. По окончанию полимеризации смолы, тигель разрезался алмазным диском по оси, и готовился шлиф для MPCA на электронном микроскопе. Для анализа были выбраны несколько крупных кристаллов из концентрата №5, табл. 10. Алюминотермический процесс восстановления исследовался с контролем температуры и тепловых эффектов в образце при нагреве со скоростью 15°С/мин. Влиянию скорости нагрева на алюминотермическое восстановление оксидов железа посвящена работа [60], в которой определена оптимальная скорость нагрева образцов от 5 до 15°С/мин. Схема проведения дифференциального термического анализа приведена на рис. 32. Нагревание образцов прерывали при разных температурах, по мере развития процесса восстановления вольфрамита.





(T<sub>0</sub> − T<sub>I</sub>) – температурный интервал процесса до начала восстановления W;
(T<sub>I</sub> − T<sub>II</sub>) – температурный интервал процесса восстановления W;
(T<sub>II</sub> − T<sub>III</sub>) – температурный интервал процесса восстановления твёрдого раствора |FeO·MnO|; пики: 1 – плавление Al; 2 – восстановление W;
3 – восстановление W из вольфрамита, Fe из твёрдого раствора |FeO·MnO| или совместное восстановление Fe и Mn

2.3.2 Исследование взаимодействия вольфрамита с алюминием при нагреве в защитной атмосфере до 1100°С

Для изучения области температур, ограниченной линией I, образец нагревался до температуры 1100 °С. Алюминий в образце находился в виде гранулы. В результате нагрева алюминий расплавился, но на термограмме не было зафиксировано теплового эффекта восстановления вольфрама. Общий вид поверхности осевого сечения образца представлен на рис. 33.



Рис.33 Общий вид поверхности шлифа образца:

1 – вольфрамит; 2 - алюминий; 3 – эпоксидная смола

Для микроскопического исследования была выбрана область, контакта Al с вольфрамитом, (A). Укрупнённая область A представлена на фотографии, рис. 34.



Рис.34. Область А, увеличение Х500. Выделен участок В

На фотографии видно, что в результате нагрева вольфрамит начал растрескиваться на блоки, в результате чего жидкий алюминий заполнил образовавшиеся полости и трещины. Был выполнен микрорентгеноспектральный анализ (MPCA) продуктов реакции участка В области А. Результат представлен на рис. 35 и табл. 16.



Рис.35. Участок В, увеличение X1500. Элементный состав продуктов реакции участка В представлен в табл. 16

Таблица 16

 Спектр
 O
 Al
 Mn
 Fe
 W

 Спектр 1
 100
 100
 10,84
 62,51

 Спектр 2
 19,12
 7,53
 10,84
 62,51

Элементный состав продуктов реакции участка В, мас.%

Из элементного состава следует, что восстановление вольфрамита ещё не началось. Состав Al без изменения, спектр 1, вольфрамит соответствует исходному составу. 2.3.3 Исследование взаимодействия вольфрамита с алюминием при нагреве в защитной атмосфере до 1200°С

Для изучения области ограниченной линией II, были изготовлены два образца: II/1 – с порошковым Al, II/2 – с гранулой алюминия. Образцы на-гревались до температуры 1200 °C.

Структура сечения образца II/1, представлена на фотографии 36. Видны сферические продукты восстановления вольфрамита.



Рис.36. Общий вид сечения образца II/1



Рис.37. Область С, увеличение X200. Выделены участки Е, D и F

Для выполнения микрорентгеноспектрального анализа было выбрано три участка D,E и F области C, рисунки 39 – 41. Результаты анализа представлены в табл. 17 – 19 к рисункам. Участки D и E находятся в поверхностном слое образца, F – заглублен на 100 – 300 мк по сравнению с ними.



Рис.39. Область D, увеличение X550. Точки МРСА продуктов восстановления вольфрамита алюминием соответствуют спектрам табл. 17.

Таблица 17

Спектр	0	Na	Al	S	Fe	W
Спектр 1			100			
Спектр 2	39,17		45,88	1,13		13,82
Спектр 3	31,82	1,26	32,35	1,03		33,55
Спектр 4	43,49		43,12		1,41	11,98
Спектр 5	43,49	0,65	43,37	0,57	0,78	11,14
Спектр 6	39,47		47,74	1	2,11	9,68
Спектр 7	34,15	0,8	26,36		0,83	37,85

Элементный состав участка D, мас %

Из результатов анализа (табл.19) следует, что вокруг гранулы алюминия в центре (спектр 1) произошло восстановление W из газовой фазы. Об этом свидетельствует отсутствие Fe и Mn в продуктах реакции, присутствует только Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и W (спектр 2, 3). При удалении от алюминия, (спектры 4, 6) увеличивается концентрация железа в продуктах восстановления, а марганец в продуктах восстановления отсутствует. По содержанию кислорода в точках зондирования и низкой концентрации железа можно лишь предположить о контактном взаимодействии вольфрамита с расплавом алюминия.



Рис.40. Участок Е, увеличение X1000. Точки МРСА продуктов восстановления соответствуют спектрам табл. 18.

## Таблица 18

Спектр	0	Na	Al	Si	S	Fe	W
Спектр 1			100,00				
Спектр 2	33,53	1,41	18,37		0,59	0,69	45,40
Спектр 3	33,57	0,76	23,43		0,5	0,74	41,00
Спектр 4	40,72		42,91				16,37
Спектр 5	51,82		44,22				3,96

Элементный состав продуктов восстановления области Е, мас.%

В области Е наблюдается аналогичная картина - вокруг гранулы алюминия (спектр 1) концентрация вольфрама 45,5 мас.% и при удалении от т.2 МРСА на 20 мкм снижается до 3,96 мас.% (спектры 2 – 5). Разрывы в продуктах восстановления (белая фаза) «протоки» в них алюминия, зафиксированные на фотографии рис. 40, составы фаз (табл. 18) подтверждают растекание алюминия в порах и трещинах вольфрамита. Растекание алюминия жидкого при восстановлении Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подробно описано в работах [64, 65, 67]. Растекание алюминия в брикетах из вольфрамита (76% WO<sub>3</sub>, 17% MnO, 6% FeO), порошков алюминия A-00 и кремния Кр-1 описано в работе [66]. Растекание титана при горении в системах Ti – B и Ti – C изучалось в работе [67]. Плавление металлов-восстановителей и капиллярное растекание их по порам и трещинам восстанавливаемых реагентов является начальной стадией развития металлотермических процессов.



Рис.41. Участок F, увеличение X3000. Точки МРСА продуктов восстановления соответствуют спектрам табл. 19

Таблица 19

Элементный состав продуктов восстановления участка F, мас.%

Спектр	0	Na	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	W
Спектр 1	39,49		15,98	7,78	0,26	3,06	8,61	3,83	21
Спектр 2	32,28		8,93	4,5		1,34	4,72	2,45	45,77
Спектр 3	25,21	0,99	4,15				9,75	3,9	56
Спектр 4								24,11	75,89
Спектр 5	27,61		6,57				12,47	4,7	48,65

Участок F представляет собой шлако-металлическую смесь. Этот участок находится глубже в вольфрамите. В составе продукта реакции появился Mn, в виде невосстановленного MnO вольфрамита. В составе металлического продукта восстановления присутствует железо с вольфрамом, что подтверждает предыдущие опыты о первичности восстановления вольфрама.



Рис.42. Общий вид сечения образца II/2. Выделены участки G и H

При исследовании образца II/2 были выявлены закономерности восстановления, аналогичные таковым для образца II/1. Общий вид поверхности шлифа представлен на рис. 42. В этом образце выделяются две новые фазы, на участках G и H.



Рис.43. Место 1 участка G образца II/2, ув. X500

Результат рентгеноспектрального анализа представлен в табл. 20

Спектр	0	Al	W
Спектр 1	11,23	88,78	
Спектр 2		51,45	48,55
Спектр 3		67,31	32,69

Элементный состав продуктов восстановления участка G,мас.%

Результаты исследования участка G подтверждают предположение о газофазном восстановление WO<sub>3</sub> из вольфрамита. Особенно это видно на фотографии, рис. 44, спектр 3, табл. 20. В результате нагрева образца вольфрамита WO<sub>3тв</sub> начал превращаться в газообразную фазу WO<sub>3газ</sub>. Сформировался канал в жидком алюминии, в котором и произошло восстановление WO<sub>3газ</sub> с образованием соединения WAl<sub>14</sub>.



Рис.44. Место 2 участка G образца II/2, ув. Х800. Элементный состав ( мас.%) продукта реакции рядом с порой: A1 – 67,31 %; W – 32,69%. (WAl<sub>14</sub>) (Сп. 3, табл. 20)

В справочном издании [68] приведена информация о существовании соединений WAl<sub>12</sub>, WAl<sub>5</sub>, WAl<sub>4</sub>. В более позднем справочном издании [69] Шанк Ф. также указывает на существование этих соединений, но со ссылкой на Хансена М. и Андерко А. [68]. Учитывая более точные и чувствительные методы исследования, можно утверждать о существовании фазы WAl<sub>7</sub>. Хан-

сен М. в комментариях к диаграмме Al-W указывал на предположительное ее существование.



Рис.45. Участок Н, увеличение X2000. Точки МРСА продуктов восстановления соответствуют спектрам табл. 21

Таблица 21

Спектр	0	Al	Mn	Fe	W
Спектр 1	8,15			1,77	90,08
Спектр 2			0,45	2,37	97,17
Спектр 3	30,76	5,32	8,94	9,1	45,88
Спектр 4	25,63		9,99	7,99	56,39

Элементный состав образовавшихся фаз на участке Н,мас.%

На участке Н выделились глобули вольфрама с железом 2,37% и марганцем 0,45% (спектр 2), которые начали коагулироваться в процессе восстановления вольфрамита. Сами же глобули находятся в окружении оксидов, составляющих вольфрамит, спектры 3 и 4. Концентрация марганца в глобулях первичного восстановленного вольфрама низкая и возрастает по мере удаления от капли алюминия, где более значительный вклад в процесс восстановления вносит контактное взаимодействие жидкого Al с вольфрамитом. 2.3.4 Исследование взаимодействия вольфрамита с алюминием при нагреве в защитной атмосфере до 1300°С

Для изучения участка, ограниченного линиями II и III, образец III/2 нагревался до температуры 1300°С. Алюминий на поверхности кристалла в исходном образце вольфрамита находился в виде гранулы [68].



Рис.46. Общий вид сечения образца III/2 нагретого до температуры 1300°С. Квадратом выделен участок исследования Ј. Увеличенная структура участка представлена на рис. 47.

На участке Ј зафиксировано выделение игольчатой фазы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и WO<sub>3</sub> (таблица22 спектр 1). Наличие Fe, W и количество кислорода в светлой фазе соответствует вольфрамиту (спектр 2).

Таблица 22

Спектр	0	Al	Fe	W
Спектр 1	41,27	39,9	1,57	17,26
Спектр 2	28,16	3,57	6,99	61,28

Элементный состав фаз на участке Ј,мас.% (рис.47)



Рис.47. Структура участка J, увеличение X500. Точки МРСА продуктов восстановления соответствуют спектрам табл. 22

Появление игольчатой структуры с высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует связать с капиллярной пропиткой алюминием вольфрамита и последующим окислением Al в результате восстановления WO<sub>3</sub>. Концентрация кислорода в фазе светло-серого цвета ниже по сравнению с игольчатыми образованиями.

В области исследования К образца III/2 выделен участок L (рис.48, 49), в котором зафиксировано появление чистого вольфрама (спектр 2, 4) и железа (спектр 3), а также коагуляция вольфрама при температурах ниже температуры плавления продуктов восстановления. Состав фаз, выделенных на рисунках 48 и 49, приведены в табл 23.

Таблица 23

Спектр	0	Al	Mn	Fe	W
Спектр 1	40,09	33,95	3,00	22,97	
Спектр 2				1,19	98,81
Спектр 3	25,43	1,43	4,04	12,00	57,10
Спектр 4				0,90	99,10

Элементный состав участка L,мас.%



Рис.48. Область исследования К, образец III/2, выделен участок L ув. X450



Рис.49. Участок L, образец III/2, увеличение X2000 Точки МРСА продуктов восстановления соответствуют спектрам табл. 23

В центре фотографии зафиксировано восстановление вольфрамита, спектр 3. Вольфрам, спектры 2 и 4, находится в контакте с остатками вольфрамита, спектр 3, и невосстановленными оксидами Fe и Mn, спектр 1. Вольфрам восстановился совместно с железом, спектры 2 и 4, в конгломераты с линейными размерами до 10 мкм. Заметно укрупнилась металлическая фаза по сравнению с образцами, нагретыми до 1200°С.

2.3.5 Определение последовательности восстановления алюминием оксидов вольфрамита

Результаты проведённого микрорентгеноспектрального анализа подпоследовательность восстановления тверждают оксидов В составе вольфрамита, экспериментально установленную в дериватографическом исследовании. Первому пику на термограмме соответствует тепловой эффект восстановления WO<sub>3</sub>. При этом WO<sub>3</sub> испаряется, и в контакте с поверхностью жидкого алюминия происходит восстановление оксида вольфрама. Растрескивание вольфрамита на блоки, происходит с затеканием Al в образовавшиеся пространства. Зафиксировано восстановление оставшегося в структуре вольфрамита WO<sub>3</sub> FeO и MnO. Восстановление MnO протекает после восстановления WO<sub>3</sub> и FeO. Об этом свидетельствует изменение концентрации W, Fe и Mn, при удалении от расплава алюминия в глубинные слои вольфрамита (рис. 50, табл. 24). Чтобы подтвердить и уточнить послевосстановления довательность WO<sub>3</sub>, FeO. MnO, определенную дериватографическим методом и последующим МРСА, проведено сканирование образца от Al до вольфрамита. В табл. 24 приведены составы фаз соответствующих спектров, рис. 50.



Рис.50. Область Е, изменение состава фаз по линии сканирования, ув. Х2000

На рис. 51 приведено изменение концентраций каждого элемента в образовавшихся продуктах восстановления, по линии сканирования с составом в табл. 24.



Рис.51. Изменение концентрации элементов по линии сканирования: *a* – восстановление чистого WO<sub>3</sub>, *b* – восстановление WO<sub>3</sub> и FeO, *c* – восстановление MnO и остатков WO<sub>3</sub> и FeO.

Таблица 24

Сп.	0	Na	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	W	Итог
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

Состав фаз по линии сканирования, рис. 50

По результатам МРСА построена общая картина алюминотермического восстановления вольфрамита, рис. 52.



Рис. 52. Изменение концентрации элементов по линии сканирования: 1.- изменение интенсивности W в образовавшейся фазе, импульс/сек. 2.- изменение интенсивности Fe в образовавшейся фазе 3.- изменение интенсивности Mn в образовавшейся фазе

По оси х отложено расстояние от начальной точки сканирования, мкм. По оси у откладывается число импульсов в секунду - величина, определяемая химическим составом и 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1,22 MnO, в интервале 21-33 мкм происходит восстановление MnO совместно с остатками WO<sub>3</sub> и FeO. Спектры 8 и 9 иллюстрируют состав сплава вольфрама, восстановленного из газовой фазы. Для других составов вольфрамитов рис. 52 будет несколько изменяться, но последовательность восстановления оксидов следующая: WO<sub>3</sub>→FeO→MnO.

По своей сути – это экспериментально доказанное обоснование управления процессом выплавки ферровольфрама из вольфрамитовых концентратов. Полнота извлечения вольфрама, а также температура начала его восстановления в вольфрамите зависит от величины термодинамической активности WO<sub>3</sub> в вольфрамите.

## Выводы по главе 2

 Экспериментально установлено последовательное, а не одновременное протекаие реакций восстановления оксидов в составе вольфрамита: WO<sub>3</sub>→ FeO→ MnO.

2. Экспериментально установлено взаимодействие газообразного WO<sub>3</sub> с расплавом алюминия.

## 3. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА В ФУТЕРОВАННОМ ГОРНЕ

В настоящей главе приведены результаты анализа технологического процесса выплавки ферровольфрама, включающий подготовку шихтовых материалов, расчет состава шихты с добавками шлакообразующих компонентов, в который входят определение тепловыделения металлотермической смеси и оценка температуры процесса. Реализацией алюминотермического процесса в горне, формированием слитка, и отделением металла от шлака заканчивается многостадийный процесс выплавки металла. Научно обоснованная реализация каждой стадии, связанных между собой в единый процесс, определяет извлечение вольфрама из концентрата в слиток и качество выплавленного металла.

3.1. Удельная теплота и температура алюминотермического процесса выплавки ферровольфрама

Ведущую роль среди металлотермических процессов занимает алюминотермическое восстановление оксидов металлов, которое описывается реакцией:

$$2/m Me_n O_m + 4/3 Al = 2n/m Me + 2/3 Al_2 O_3.$$
 (15)

Наибольшее применение алюминотермический процесс получил для восстановления оксидов редких и тугоплавких металлов. Для оксида вольфрама реакция восстановления записывается следующим образом:

$$WO_3 + 2 Al \rightarrow W + Al_2O_3, \Delta G_T^{\circ}, \Delta_r H^0_T$$
 (16)

Условием протекания любого алюминотермического процесса является  $\Delta G_T^{\circ} < 0$ . Количество, выделившегося в результате химической реакции тепла  $\Delta_r H^0_T$ , должно хватить на нагрев и плавление продуктов реакции, а также на компенсацию тепловых потерь. Теплота, выделившаяся в результате химической реакции  $\Delta_r H^0_T$ , расходуется на

нагрев и плавление продуктов реакции, нагрев футеровки горна, потери тепла через футеровку и колошник с отходящими газами:

$$\Delta_{\rm r} {\rm H}^{\rm 0}_{\rm T} = {\rm Q}_{\rm плав, {\rm нагрев}} + {\rm Q}_{\rm потери}, \tag{17}$$

где Q<sub>плав,нагрев</sub> – тепло, необходимое для нагрева и плавления продуктов реакции, Q<sub>потери</sub> – тепловые потери через футеровку горна и колошник с отходящими газами.

Тепловой эффект реакции алюминотермического восстановления оксида металла согласно закону Гесса равен разности теплот образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и восстанавливаемого оксида, умноженные на стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций. Для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> теплота образования равна -1117,5 кДж/моль O<sub>2</sub>, для WO<sub>3</sub> -558,5, что дает теплоту восстановления - 559,0 кДж/ моль O<sub>2</sub>.

Реальный процесс плавки, протекающий с разделением металла и шлака, осуществляется с добавлением флюсующих добавок и некоторым Развитие технологическим перегревом. теоретических основ алюминотермической выплавки заключалось в установлении общих закономерностей, определяющих температуру процесса И его осуществление. В первую очередь пытались установить зависимость температуры расплава от теплового эффекта реакции и определить минимальное количество тепла, необходимое для реализации процесса.

Первой попыткой определения тепловых условий плавки было (1914). С.Ф. Жемчужного «Алюминотермический правило процесс возможен лишь в том случае, когда количество тепла, выделяющегося во время реакций, превышает 2300 Дж на 1 г шихты» [3,5]. Правило было установлено экспериментально для оксидов группы железа на небольших навесках шихты (до 0,5 кг). Распространить его на все виды оказалось алюминотермических процессов невозможным. Однако введение такой характеристики, как «удельный тепловой эффект», явилось направлением поиска расчета тепловых условий проведения плавки.

71

Более 30 лет спустя Н.Н. Мурач (1947 г), изменив правило С.Ф. Жемчужного, предложил относить тепловой эффект реакции не к 1 г шихты, а к 1 г оксидов и шлакообразующих присадок, исключая алюминий [3,5]. Однако это правило, как показала практика, для болшинства процессов также неприемлемо [3]. По результатам опытных исследований алюминотермического восстановления Н.Н. Мурач и У.Д. Верятин [70] предложили эмпирическую фолмулу, связывающую удельный тепловой эффект алюминотермического процесса с тепловым эффектом образования восстанавливаемого оксида:

$$lgQ = \frac{\Delta H_{298}^0}{360} + 2,33,\tag{18}$$

где Q – удельная теплота алюминотермического процесса, ккал/кг оксида,  $\Delta H^{\circ}_{298}$  – тепловой эффект образования оксида, ккал/г-моль O<sub>2</sub>.

К числу дальнейших попыток связать температурный режим процесса с тепловым эффектом алюминотермического восстановления следует отнести эмпирическую формулу, предложенную Н. Г. Ключниковым [71]:

$$t = K \cdot \delta H, \tag{19}$$

где  $\delta H$ - удельная теплота процесса, кДж/кг; K – тепловой коэффициент, принимаемый для алюминотермических процессов равным 0,752 (в системе СИ).

По результатам опытных исследований железотермитных процессов, в которых удельная теплота сопоставлялась с температурой процесса, Боголюбов В.А. предложил формулу для расчета температуры процесса [72]:

$$t = \frac{\delta H}{g},\tag{20}$$

где  $\delta H$ - удельная теплота процесса, ккал/кг;\*
*g* – тепловой коэффициент, характеризующий теплосодержание шихты и тепловые потери, отнесенные к единице массы шихты при нагреве на один градус, ккал/кг·град

\* - размерности соответствуют цитируемому оригиналу [72].

Суть экспериментального исследования сводилась к следующему. Все опыты проводились на шихтах, содержащих 100 г железной руды, 36,7 г алюминия и переменное количество добавки магнезитового порошка (20, 30, ..., 70 г), который вводился для изменения удельной теплоты. Алюминотермическое восстановление проводилось В калориметрической бомбе с измерением температуры процесса W-Mo термопарой. Удельная теплота процесса рассчитывалась и сопоставлялась калориметрическими измерениями. Зависимость температуры С OT удельной теплоты можно графически представить прямой линией. зависимость Боголюбов B.A. указывал, что (26) найдена для железотермитного процесса. Удельная теплота в опытах изменялась от 811 (844) до 615 (624) ккал/кг, в скобках приведены экспериментальные значения. Температура процесса изменялась от 2240°С до 1900°С и коэффициент д в формуле (20) изменялся в пределах 0,377 – 0,328 ккал/кг·град. В интервалах практически используемых значений  $\delta H = (500)$ – 1000) ккал/кг, тепловой коэффициент д можно принять постоянным. Проведенные опыты нагрева шихты на 100, 200 и 300° позволили сделать важный для практики вывод о том, что нагрев шихты на каждые 100° увеличивает удельную теплоту на 32 ккал/кг или повышает температуру процесса на 56°.

Дубровин А. С. получил уравнение, связывающее температуру алюминотермического процесса восстановления окиси железа с его удельной теплотой по экспериментальным данным В. А. Боголюбова о горения железотермитных смесей [72]:

$$t_{np} = 48, 7 \cdot \delta H' + 1125, \tag{21}$$

где  $t_{np}$  - температура процесса,  $\delta H'$  – атомная теплота ккал/(г·атом). При выражении  $\delta H'$  в кДж/ г·атом уравнение (27) имеет вид:

$$t_{np} = 10, 7 \cdot \delta H' + 1420, \tag{22}$$

где  $\delta H'$  – атомная теплота кДж/(г·атом)

Близость теплоемкостей грамм-атома различных веществ позволяет распространить уравнение (28) на все алюминотермические процессы с достаточной степенью точности [7].

## 3.2. Тепловой расчет алюминотермических процессов

Применение единого уравнения для расчета температуры процесса при использовании удельных теплот дает ошибку до 500 - 1000°C [3,7], атомных теплот - 100 - 200°C [7,74,78]. Значительные отклонения расчетных значений от экспериментальных требует дальнейшего уточнения метода теплового расчета алюминотермического процесса, тем более что тепловые потери в формулах (26), (28) приняты постоянными.

Задачей теплового расчета алюминотермического процесса является определение минимального количества тепла, обеспечивающего самопроизвольное протекание процесса с разделением образующегося шлака и металла [4,5,7,76,78]. Наиболее сильна зависимость выхода целевого продукта в слиток от начальной температуры расплава [82].

Для определения количества тепла, обеспечивающего необходимую температуру процесса, используется зависимость между теплосодержанием алюминотермического расплава и его температурой [76-78]:

$$T_p = \frac{Q_p - Q' + (T_{n,n,Me} \cdot C_{p \ \mathcal{K}.Me} + T_{n,n,u,n} \cdot C_{p \ \mathcal{K}.u,n,n})}{C_{p \ \mathcal{K}.Me} + C_{p \ \mathcal{K}.u,n,n}},$$
(23)

где  $Q_p$  – тепло, содержащееся в алюминотермическом расплаве при отсутствии тепловых потерь. Q' – теплосодержание жидкого металла и шлака при температурах их плавления.

Физико-химические характеристики металла и шлака, входящие в уравнение (23) для одного и того же процесса могут рассматриваться как 74 постоянные величины, и уравнение (23) преобразуются следующим образом:

$$T_{p} = k \cdot Q_{p} - C , \qquad (24)$$
  
здесь  $k = \frac{1}{C_{p \ \ensuremath{\mathcal{K}}\ \ensuremath{\mathcal{M}}\ \ensuremath{\mathcal{K}}\ \ensuremath{\mathcal{L}}\ \ensuremath{$ 

Допускается, что процесс протекает без тепловых потерь и шлак состоит только из расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т.е. восстановительные реакции протекают полностью).

При отношении  $Q_{Al}$  к 1 г-атому шихты получают уравнение для расчета максимальной температуры алюминотермического восстановления  $T_{M}$ :

$$T_{M} = k \cdot \delta H' - C, \tag{25}$$

где  $k = \frac{n}{C_{p \ m.Me} + C_{p \ m.Al_2O_3}}, \delta H'$ -тепловой эффект реакции и физическое тепло шихты, отнесенное к 1 г-атому шихты, n – число г-атомов шихты.

Расчетные значения *k* и *C* уравнения (25) для восстановления распространенных в алюминотермии металлов и их теплоемкости приведены в табл. 25 по данным работы [3].

Таблица 25

Me	Ba	Ca	B*	Cr	Nb	Fe	Mn	Mo	Ni	Ti	W	V	Zr
С <sub>р ж.Ме</sub> Дж/г-ат∙К	31,4	31,0	11,1	39,4	33,5	44	46,1	41,9	38,5	34,3	37,7	39,8	33,5
С <sub>р ж.Ме</sub> Дж/г∙К	0,23	0,78	1,03	0,76	0,36	0,79	0,84	0,44	0,65	0,72	0,20	0,78	0,37
k	33,7	33,7	33,7	31,3	33,5	30,1	29,6	32,0	30,6	33,2	32,7	32,1	33,2
С	150	190	210	160	250	110	100	160	130	270	230	170	280

Значения коэффициентов k и C уравнения (25) по данным работы [5]

\*) В оригинале С<sub>р ж.В</sub> = 2,86 Дж/г-ат К ошибочно указано значение
 для В – двухатомного газа.

Сравнение теплоемкостей металлов и значений коэффициентов *k* и *C* уравнения (25) свидетельствует о том, что значения физико-химических свойств металлов не позволяет получить единого уравнение расчета температуры с необходимой для практических целей точностью. При

средних значениях k и C равных k = 32,3 и C = 175, погрешность расчета температуры некоторых процессов равна  $\pm 250^{\circ}$ С [76]. Для получения заданной погрешности расчета  $\pm 50^{\circ}$ С оксиды собраны в группы, для которых рекомендуются следующие уравнения расчета  $T_{M}$ :

а) восстановление BaO, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$T_{\scriptscriptstyle M} = 33,5 \cdot \delta H' - 200,$$
 (26)

- b) восстановление Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>,  $T_{M} = 32, 7 \cdot \delta H' - 210,$  (27)
- с) восстановление Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO,

$$T_{M} = 30.5 \cdot \delta H' - 130. \tag{28}$$

В расчете температуры реального теплового процесса  $T_p$  необходимо учесть долю тепловых потерь  $q_n$ . С учетом тепловых потерь уравнение для определения  $T_p$  запишется следующим образом:

$$T_p = (1 - q_n)k \cdot \delta H' - C = k' \cdot \delta H' - C.$$
<sup>(29)</sup>

Из уравнения (31) следует:

$$k = \frac{T_M + c}{\delta H'},\tag{30}$$

аналогично получают:

$$k' = \frac{T_{\rm p} + c}{\delta H'}.\tag{31}$$

Величина тепловых потерь по температуре расплава определяется следующим образом:

$$q_{\Pi} = \frac{k - k'}{k}.$$
(32)

С учетом уравнений (30) и (31) после преобразования выражение (32) приводится к виду:

$$q_{\Pi} = \frac{T_M - T_p}{k \cdot \delta H'},\tag{33}$$

где *Т*<sub>*M*</sub> - максимальная температура процесса,

*Т*<sub>*p*</sub> - температура расплава

 $\delta H'$  – тепловой эффект реакции и физическое тепло шихты, отнесенное к 1 грамм-атому шихты.

«До настоящего времени не оценены тепловые потери при осуществлении различных схем алюминотермического восстановления, а также количественные зависимости этой величины OT таких технологических факторов, как скорость проплавления шихты, величина удельной теплоты процесса и т. д.» [5]. По имеющимся в литературе тепловым балансам потери тепла в алюминотермических процессах составляют от 8 до 25,3 % от общего тепла [5]. Действительно, наибольшей неопределенностью в потерях тепла являются: состояние футеровки горна, которая изменяется от плавки к плавке; скорость плавления шихты, которая зависит в свою очередь от множества факторов; свойства шлаков, изучению которых уделено мало внимания, И газоудаление из горна. Потери тепла через футеровку и с отходящими газами необходимо свести до минимума и стабилизировать, что важно для теплового расчета алюминотермического процесса.

3.3. Расчет шихты на плавку ферровольфрама

Многолетняя практика металлотермии в сочетании с поисками способов расчета теплоты и температуры процесса привели к научнообоснованному технологическому расчету шихты на плавку, в котором сочетается расчет с корректировкой, исходя из опыта работы.

Структурная схема подготовки шихты и ее корректировки по теплоте процесса приведены на рис. 53.



Рис. 53. Схема подготовки шихты и ее корректировка по теплоте процесса, \*) - добавочное тепло по необходимости.

В комментариях к рис. 53 рассмотрим общие вопросы подготовки шихты и горна к плавке.

1. Все шихтовые материалы должны проходить обязательный входной контроль, при котором определяется содержание ведущих элементов и вредных примесей P, S, As и цветных металлов.

2. Подготовка шихтовых материалов сводится к дополнительному обжигу (по необходимости), фракционированию, сушке, дозированию и смешиванию.

3. Расчет необходимого количества компонентов шихты производится на конкретную марку сплава по ГОСТ 17293-92. Здесь же определяется расчетный выход металла с учетом степени восстановления оксидов и перехода продуктов реакции в сплав: W – 99%, Mo – 98%, Fe – 99%, Si – 90%. Определяется состав металла и шлака, при необходимости производится корректировка состава. Рассчитывается теплота процесса и сравнивается с требуемой (2300 кДж/кг оксидов) по правилу Жемчужного С.Ф. – Мурача Н.Н. При необходимости производится добавление экзотермической смеси, например:

6 NaNO<sub>3</sub> + 10 Al = 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 Na<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub> + 13380 кДж/кг NaNO<sub>3</sub>. (34) или

 $Fe_2O_3 + 2 Al = Al_2O_3 + 2 Fe + 5360 кДж/кг Fe_2O_3$  (35)

4. Горн под загрузку шихты подается сухим, без видимых дефектов футеровки. Разгар футеровки в процессе эксплуатации горна - различный, в центральной части – больше, поэтому потери тепла через футеровку изменяется сверху к нижней части горна.

5. После загрузки алюминотермический шихты производят инициирование начала реакции. Протекание процесса плавки неконтролируемое.

6. По окончании плавки шлак выпускают в шлаковню.

7. После удаления горна с рабочей площадки из копильника извлекают слиток металла и охлаждают в воде.

В данном случае рассмотрена последовательность работ с футерованным горном цилиндрической формы, который устанавливается на копильник, заглубленный в площадку на высоту слитка и заполненный алюминотермической шихтой.

Технология вобрала в себя проверенные методы расчета шихты, тепловыделения, температуры и приемы работы. Развес слитков 240 - 250, 500 - 550, 1000 – 1200 кг.

На недостаток в расчетах теплотворной способности шихты из шеелитовых концентратов и алюминия, в которых не учитывалась теплота образования CaWO<sub>4</sub>, указал А.С. Дубровин с сотрудниками по результатам исследования металлотермических процессов В изотермическом калориметре большой емкости [42]. Для калориметрических исследований использовали концентрат с содержанием 71,6% WO<sub>3</sub>, 0,85% MoO<sub>3</sub> 19,8% CaO. Расчетное тепло, определенное исходя из восстановления чистых оксидов, оказалось выше калориметрического на 13,7%. Приняв теплоту образования шеелита, равной 163,7 кДж/моль, авторы работы [42] установили, ЧТО экспериментально определенное тепло близко К расчетному. При металлотермическом восстановлении вольфрамовых

концентратов необходимо учитывать теплоту образования вольфраматов кальция и магния, а также вольфраматов железа и марганца в твердом растворе вольфрамита [42].

Попытка перенести известную схему расчета количества восстановителя и выделения тепла на вольфрамиты без учета их строения и специфики восстановления привела к выплавке металла с высоким содержанием в нем марганца, выше требований ГОСТ 17293-92, и привело к поспешным выводам о невозможности получения из вольфрамитов кондиционного ферровольфрама внепечным алюминотермическим методом.

ошибки Суть В том, что, во-первых, не учитывалась последовательность восстановления оксидов, входящих В состав вольфрамита, И во-вторых, отсутствие управления процессом восстановления WO<sub>3</sub>, с одновременным торможением восстановления марганца.

3.4. Конструкция футерованного горна

Конструкция плавильного горна представляет собой цилиндрическую шахту, футерованную внутри огнеупорным кирпичом. Металлический корпус горна может быть разъемным в центральной части или с отделяющимся подом. В настоящее время горн устанавливается на копильник для металла с целью улучшения отделения металлического слитка от шлака.

В литературе рассмотрено обоснование выбора геометрических размеров горна для плавки ферромолибдена, феррониобия, ферротитана и хрома. Рассмотрены зависимость удельной теплоты процесса от веса концентрата в шихте, зависимость выхода металла от веса ниобиевого концентрата в шихте, выход ферротитана и металлического хрома от отношениея высоты расплава к диаметру горна [3].

При увеличении высоты расплава в горне постоянного диаметра удельная теплоотдающая поверхность определяется следующим образом [3]:

$$S = \frac{S_{\rm p}}{V_{\rm p}} = \frac{2\pi \cdot \frac{D^2}{4} + \pi DH}{\frac{\pi D^2}{4} \cdot H} = \frac{1}{D} \left(\frac{2}{x} + 4\right),\tag{36}$$

где  $S_p$  – поверхность расплава,  $V_p$  – объем расплава, H – высота расплава, D – внутренний диаметр плавильного горна, x – отношение высоты расплава к внутреннему диаметру плавильного горна.

Авторами работы [3] предложена формула для расчета оптимального значения  $H_{cm}$  высоты смеси от величины  $D_{cm}$  диаметра:

$$H_{\rm CM} = 2,4\sqrt{D_{\rm CM}}.$$
 (37)

Проверка применимости формулы (37) сделана на примерах выплавки FeTi, Cr и FeCr безуглеродистого. На рис. 54 показана зависимость выхода хрома от отношения высоты расплава к внутрему диаметру горна.



## Рис. 54 Выход металлического хрома алюминотермической плавки в зависимости от конструкции горна[3]

На рис. 54 выделяется максимум, соответствующий оптимальному соотношению H/D. Конструкция горна, устанавливаемая на копильник, приведена на рис. 55.



Рис. 55 Горн, футерованный огнеупорным кирпичом для металлотермического процесса:

1 – корпус горна, 2 - футеровка 3 – копильник, 4 - рабочая площадка,

5 – металлотермическая шихта, 6 – реакционный слой, 7 – металл,

8 – шлак. Стрелками показан выход газов

Конструкция горна не предусматривает отвод газа из реакционного слоя в процессе плавки, однако часть газов из копильника просачивается через огнеупорную засыпку.

3.5. Протекание плавки в футерованном горне

С момента инициирования начала плавки в горне протекает последовательно и параллельно несколько процессов: собственно реакция восстановления и образование целевого продукта, газовыделение, шлакообразование, формирование слитка и отделения металла от шлака, распределение элементов между металлом и шлаком. Целесообразно рассмотреть эти процессы порознь, обособлено от других параллельно протекающих.

3.5.1. Газообразование и отвод газов из реакционного слоя в футерованном горне

Образованию газов и ИХ удалению ИЗ горна в процессе алюминотермический плавки металлов посвящен ряд работ, в которых перечислены источники газовыделения, приведены потери металла в результате выброса расплава из горна при интенсивном газовыделении [79,80]. Экспериментально установлено, что вынос с газами шеелитового концентрата доходит до 8% [79]. Основными источниками газовыделения в горне являются компоненты шихты, их влажность и поровое пространство. Известь добавляют в шихту для связывания серы в сульфид кальция и изменения физико-химических свойств шлака, снижение температуры плавления и вязкости шлака, уменьшая адгезионной прочности сцепления шлака и металла. Этот компонент шихты является наименее предсказуемым по выделению газов. По нашим исследованиям [54] для свежеобожженной извести после охлаждения до комнатной температуры, и сразу же проведённым повторным термовесовым анализом установлена потеря 2% массы в результате разложения образовавшегося Ca(OH)<sub>2</sub>, и 12% приходится на выделение CO<sub>2</sub> из разложившегося вновьобразовавшегося CaCO<sub>3</sub> при охлаждении на воздухе. На рис. 56 представлена повторная дериватограмма обожженного известняка сразу же после обжига и охлаждения на воздухе вместе с печью.



Рис. 56. Повторная дериватограмма обожженного известняка сразу же после обжига и охлаждения на воздухе вместе с печью. Масса образца 1 г, скорость нагрева 10 °С/мин

При общей потере массы 14 % каждый килограмм свежеобожженной извести выделяет 140 грамм газов, или в пересчете на H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> при нормальных условиях это соответствует объему 0,095 м<sup>3</sup>.

Добавление в шихту селитры с алюминием для увеличения теплотворной способности из расчета на 1 кг селитры приводит к выделению 0,145 м<sup>3</sup> газа из азота и паров Na<sub>2</sub>O. Реакция взаимодействия натриевой селитры с алюминием протекает с выделением тепла и описывается уравнением:

$$6 \text{ NaNO}_3 + 10\text{Al} = 3 \text{ Na}_2\text{O} + 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ N}_2 + 6843,5 кДж.$$
 (38)

Большой вклад в газообразование вносит влажность шихтовых материалов. Влажность шеелитового концентрата может быть в пределах 0,5 - 1,5% [79]. С минимальной влажностью 0,5 % каждые 100 кг

концентрата выделяются при нормальных условиях 622,2 литра водяного пара, который при температуре плавки займет примерно 5 м<sup>3</sup>.

Поровое пространство шихты заполнено воздухом, который при температуре плавки расширяется многократно: пористость шихты при свободной засыпке или ручной утрамбовке составляет 48 %, т.е. каждые 100 литров объема горна, заполненные шихтой, содержат 48 литров воздуха [54]. В металлотермическую шихту для регулирования температуры плавления и вязкости шлаков добавляют плавиковый шпат, который переходит в шлак на 60-70 % от заданного количества [81]. Образование летучих соединений фтора описывается реакциями:

$$Al + 3 CaF_2 = 2 AlF_3 + 3Ca,$$
 (39)

$$Al_2O_3 + 3 CaF_2 = 2 AlF_3 + 3 CaO.$$
 (40)

Образование фтористого водорода связано с наличием водяного пара в газах и может быть описано уравнениями:

$$H_2O_{nap} + CaF_2 = 2 HF + CaO, \qquad (41)$$

$$H_2O_{nap} + 2 AlF_3 = 6 HF + 3 Al_2O_3.$$
(42)

Могут образовываться фториды других элементов, оксиды которых присутствуют в шихтовых материалах - Na<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub>. О выделении фтора в виде газообразных соединений при выплавке алюминотермического хрома свидетельствует его наличие в возгонах на рабочей площадке в концентрациях 0,03 – 0,04 мг/м<sup>3</sup> [81].

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<sup>3</sup> газов или 1,5 – 2,0 м<sup>3</sup>/мин [54].

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. На рис. 57 показана схема измерения давления газов в реакционном слое горна.



Рис. 57. 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 трубки; 7 - газовые фильтры; 8 - переключатель газовых каналов; 9 - манометр; 10 - копильник для металла

В соответствии с методикой измерения газы отводились корундовыми трубками (6) из различных горизонтов горна (1), а давление измерялось деформационным манометром (9) класса 1,5. Показания манометра записывались на цифровую камеру, которая включалась в момент зажигания шихты. Далее запись с камеры передавалась на компьютер. По результатам показаний манометра, фиксированных во времени и согласованых с работой горна, строили график изменения

давления в реакционном слое в процессе плавки. В исследованиях применялась двухканальная схема измерения давления в реакционном слое с помощью переключателя газовых каналов (8); на уровнях 500 и 750 мм соответствуют <sup>1</sup>/<sub>2</sub> и <sup>3</sup>/<sub>4</sub> высоты шахты (1) от верхней кромки горна. Методика эксперимента сочетает безинерционность, высокую чувствительность, простоту и надежность.

Результаты измерений давления газов в реакционном слое при протекании с высокой скоростью процессов восстановления представлены на рис. 58 и 59.



Рис. 58 Изменение избыточного давления в горне V = 0,285 м<sup>3</sup> при выплавке 240 кг ферровольфрама:

горн типовой, футерованный кирпичом; горизонты измерения давления → - 0,50 и → - 0,75 м.

Аналогичные измерения давления в горне при выплавке 1240 кг в футерованном горне объемом 0,962 м<sup>3</sup> приведены на рис. 57.



Рис. 59 Изменение давления в горне при выплавке 1240 кг ферровольфрама в футерованном горне:

горизонты измерения давления — - 0,50 и — - 0,75 м

В процессе измерения давления зафиксировано бурное течение процесса с газовыми выбросами. При этом шлакометаллический расплав срабатывает как жидкий затвор. Цифровая камера зафиксировала снижение давления во время выплеска на графиках, рис. 58 и 59, пики давления соответствуют сбросу давления в горне. Для горизонта <sup>3</sup>/<sub>4</sub> h общее давление в зоне реакции выше в сравнении с горизонтом <sup>1</sup>/<sub>2</sub> h, и оно нарастает к концу процесса (отсчет h ведется от верхнего торца горна). На завершающем этапе горн работает особенно напряженно. Износ футеровки в нижней части горна больше, чем в верхней. Нередко происходят прорывы шлака между нижним торцом горна и основанием. Этому способствуют выделяющиеся газы, давление которых вырастает настолько, что газы способны приподнять и даже опрокинуть горн с металлом и шлаком.

Таким образом, конструкция горна без отвода газа из реакционного слоя обеспечивает протекание плавки только в пульсирующем режиме с барботажным перемешиванием шлака и металла. При интенсивном течении процесса происходят газовые выбросы шлакометаллического расплава с шихтой, что приводит к безвозвратным потерям вольфрама в виде мелкодисперсных гранул металла и повышенного содержания WO<sub>3</sub> в шлаках. Выплавка металла из вольфрамитовых концентратов в таких горнах требует не только правильного расчета теплотворной способности шихты, но и учета течения плавки, исходя из кристаллографического 1.6 строения вольфрамита. В разделах 1.5. нами обсуждалось экспериментально установленное изменение термодинамической активности WO<sub>3</sub> в вольфрамите при его постоянном содержании, но при изменяющемся отношении FeO/MnO. При барботажном перемешивании шлака с металлом исключается возможность управления плавкой путем учета различных скоростей восстановления WO<sub>3</sub> и побочных реакций восстановления других оксидов вольфрамита с переходом их продуктов в металл.

3.5.2. Существующие представления на формирование слитка

в процессе алюминотермической плавки

После инициирования начала реакции алюминотермического восстановления процесс распространяется по всей реакционной поверхности, и реакционный слой перемещается вниз (верхний запал). Оценку скорости процесса восстановления производят следующим образом.

1. Скорость распространения фронта реакции (линейная скорость горения) определяется по уравнению

$$V_h = \frac{h}{\tau}, \, \text{см/сек},\tag{43}$$

где h - высота перемещения,  $\tau$  - время перемещения реакционного фронта,  $V_h$  - линейная скорость перемещения фронта реакции.

2. Величина объемной скорости горения используется для вычисления объема прореагировавших продуктов:

$$v_{S} = v_{h} \cdot S = \frac{h \cdot S}{\tau}, \, \mathbf{M}^{3}/\mathbf{c}, \tag{44}$$

где *S* - поверхность реакции.

3. Секундный расход массы прореагировавших веществ *m* определяют из соотношения:

$$V_m = V_S \cdot d = \frac{hSd}{\tau}, \, \text{KF/c}, \tag{45}$$

где *d* - насыпная плотность шихтовых материалов.

4. Поверхностный секундный расход массы для сравнения скоростей различных процессов:

$$V_m = \frac{V_m}{s} = \frac{m}{s\tau}, \, r/cm^2 \cdot c.$$
(46)

Для оценки алюминотермических процессов в промышленных масштабах используют скорость плавления шихты с 1 м<sup>2</sup> горна.

$$V_m = \frac{m}{S\tau}, \, \kappa\Gamma/M^2 \cdot MUH. \tag{47}$$

Для нормального протекания промышленной алюминотермической плавки необходимо, чтобы скорость при плавлении шихты находилась в пределах от 100 до 400 кг/м<sup>2</sup> ·мин [3]. При уменьшении скорости проплавления возрастает доля тепловых потерь, пропорционально времени плавки и, как следствие, снижается температура плавки. С увеличением скорости процесса температура увеличивается, рис. 60.



Рис. 60 Зависимость температуры алюминотермической плавки металлического хрома от скорости плавления шихты [3].

Степень измельчения шихтовых материалов является одним из важнейших факторов, определяющих показатели внепечной плавки. В практике производства внепечных алюминотермических сплавов размер алюминиевого порошка выбирается в зависимости от крупности оксидов и условий проведения процесса. В целях максимального развития восстановительных реакций размер восстановителя должен выбираться таким образом, чтобы после смешивания шихтовых материалов в каждой элементарной части шихты, вступающей в реакцию, компоненты находились в стехиометрическом соотношении (с учетом коэффициентов восстановления оксидов). Для достижения стехиометрического соотношения реагентов каждый момент проплавления В ШИХТЫ необходимо, чтобы отношению объемов зерен оксида и восстановителя соответствовало отношению их грамм-эквивалентных объемов.

Для большинства оксидов, имеющих значение для процессов внепечной алюминотермии, грамм-эквивалентный объем превышает объем грамм-эквивалента алюминия в 1,5—1,9 раза. Если принять, что зерна компонентов имеют сферическую форму, диаметр частиц алюминия

 $(d_{Al})$  должен находиться в пределах (0,8 - 0,9)  $d_{o\kappa}$  (диаметра зерна восстанавливаемого оксида). Таким образом, при заданном размере частиц оксида соотношение шихтовых материалов будет близко к стехиометрическому, если использовать алюминиевый порошок, величина зерен которого близка к размеру частиц восстанавливаемого оксида [3]. Однако, переизмельчение шихтовых материалов приводит к повышенному выносу шихтовых материалов с газами и выбросу расплава во время плавки [3]. Поэтому восстанавливаемые оксиды не следует измельчать менее 0, 1 - 0, 3 мм.

Вопрос формирования металлического слитка в быстротечном алюминотермическом процессе в технической литературе не обсуждался. Утверждается как очевидное следующее: «...в результате протекания алюминотермической реакции образуются капли металла, которые опускаются через расплавленный шлак и застывают на подине горна в виде металлического слитка», стр. 39 из [3]. В «Алюминотермии» [4] сообщается: «Специфической особенностью алюминотермического относительно большая процесса является кратность шлака И возникновение металлической фазы в виде дисперсных капель, вследствие чего слиток алюминотермического сплава формируется в результате осаждения частиц восстанавливаемого металла через толщу шлакового расплава». В монографии [5] «Восстановление окислов металлов алюминием» на стр. 92 формирование слитка представляется следующим образом: «В результате взаимодействия алюминиевого порошка с окислами восстанавливаемых металлов образуются металлические капли, которые падая под действием силы тяжести через расплавленный шлак, собираются на подине плавильного горна или электропечи в виде металлического слитка». «Введение в металлотермию» [83] предлагает свою версию формирования слитка на стр. 66. «По мере формирования слитка металла через него могут проходить капли шлаковых включений. Если полученный <u>металл более тяжелый, чем шлак, то капли металла</u> <u>опускаются в шлаке</u>...» На стр. 70 речь идет о том, <u>что слившийся на дно</u> <u>тигля расплавленный металл, контактируя с холодными стенками</u> <u>металлоприемника, переохлаждается, что приводит к массовому</u> зарождению и одновременному росту кристаллов в пограничном слое».

Далее скорость осаждения металла определяется по уравнению Стокса:

$$V_{\rm CT} = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\gamma_{\rm MeT} - \gamma_{\rm IIII})r^2g}{\eta_{\rm IIII}},\tag{48}$$

где ү<sub>Мет</sub>, ү<sub>шл</sub> – плотность металла и шлака соответственно,

r - радиус металлического шарика, опускающегося в вязкой среде (шлаковый расплав), считается, что капля жидкого металла взаимодействует со шлаковым расплавом как закристаллизовавшийся металл в форме шарика; g – ускорение свободного падения,  $\eta_{un}$  – вязкость шлака.

С учетом того, что происходит разделение расплавов, для описания осаждения металлических капель через слой шлакового расплава предложено применение уравнения Адамара-Рыбчинского:

$$V = V_{\rm CT} \cdot \frac{3\eta_{\rm MeT} + 3\eta_{\rm IIIA}}{2\eta_{\rm MeT} + 3\eta_{\rm IIIA}},\tag{49}$$

где  $V_{cm}$  – скорость осаждения, определенная по уравнению Стокса (48),  $\eta_{Mem}$ ,  $\eta_{uun}$  – вязкость металлического и шлакового расплавов.

<u>Вязкость шлаков рассматривается как основное физико-химическое</u> <u>свойство</u> с позиции осаждения капель металла в вязкой среде.

Коагуляция металлических капель в шлаковом расплаве рассмотрены в работе [84]. Вероятность коагуляции двух сферических частиц, неимеющих направленное движение в вязкой среде, определяется по уравнению Смолуховского [5].

$$W = \frac{1}{3} \cdot \frac{kT(R+r)^2}{Rr\eta},\tag{50}$$

где *k* – константа Больцмана, *T* – температура среды *R*,*r* – радиусы крупной и мелкой частиц соответственно, *η* – вязкость среды.

Вертикальное перемещение капель в вязкой среде под действием гравитационных сил значительно увеличивает коагуляцию металлических капель в шлаковом расплаве. В качестве примера приводятся результаты расчета времени опускания для капель ферротитана трех радиусов:  $r_1 = 0,10$  см,  $r_2 = 0,02$  см,  $r_3 = 0,005$  см через слой промышленного шлака, равный 1 метр,  $\tau_1 = 0.02$  ч,  $\tau_2 = 0.5$  ч,  $\tau_3 = 8.0$  ч соответственно. В работе ферротитана, средний приведены размеры корольков размер  $r_{cp} = 0,0019$  мм и максимальный  $r_{макc} = 0,02$  мм, не коагулируют с крупными каплями в расплаве шлака, вследствие гидродинамического течения. Хотя в цитируемых источниках и не рассматриваются процессы формирования слитка ферровольфрама, представляет интерес анализ противоречий капельного механизма формирования слитка на примерах промышленных плавок FeTi, FeV, Cr, FeNb.

Таким образом, по существующим представлениям формирование слитка происходит в результате осаждения капель металла через слой шлака на подину горна, которое описывается уравнением Стокса (48). Следует отметить, что уравнение Стокса выведено для ламинарного осаждения сферических тел в однородной жидкости. Для описания разделения металла и шлака при барботажном перемешивании уравнение Стокса применять некорректно. Рассматривается возможность коагуляции капель металла В результате столкновения при вертикальном перемещении в шлаковом расплаве. В работах [3,4] этими же авторами рассматривается скорость проплавления промышленных шихт, И приводятся различные формулы для ее выражения. Из приведенных формул (43 – 47) вытекает, что реакционный слой перемещается сверху вниз, в холодный слой исходной металлотермической шихты. В этом случае возникает ряд вопросов: «Как капли металла через слой шлака могут опускаться на подину, когда это пространство еще занято шихтой? И почему капли металла отстали от реакционного слоя и опускаются через слой шлака на подину? И как капли шлаковых включений могут проходить через слиток металла?» Подробно ответы на эти и другие вопросы, связанные с формированием слитка, изложены в 4й главе.

Коротко можно констатировать, что процессы, протекающие в горне, мало изучены. Попытки объяснения потерь металла в шлаках и выработать технологические приемы их снижения опираются на механизм капельного осаждения, которые к существенным результатам не привели.

3.5.3. Формирование шлаков в процессе алюминотермической плавки ферровольфрама

Шлак в процессе алюминотермической плавки образуется из пустой породы рудных концентратов, продуктов реакции и технологических присадок. В зависимости от состава концентрата и количества добавок содержание  $Al_2O_3$  в шлаках изменяется в широких пределах, но  $Al_2O_3$ остается основным компонентом. Составом шлака определяются его свойства: физко-химические вязкость, температура затвердения, межфазное взаимодействие между шлаком и металлом, теплоемкость, теплопроводность, термодинамическая активность компонентов в шлаке и Поскольку все перечисленные свойства шлака относятся др. К гомогенным расплавам, особое значение приобретает гомогенизация шлака в процессе плавки. Сложность образования шлаков с заданными свойствами определяется скоростью процесса металлотермического восстановления, его температурой и отсутствием дополнительного притока тепла.

Для связывания серы в прочные сульфиды в шихту добавляют известь. Это наиболее непредсказуемая добавка, так как даже сразу после обжига при повторном термовесовом анализе еще горячих образцов

экспериментально установлено повторное образование  $Ca(OH)_2$  и  $CaCO_3$  в процессе охлаждения CaO на воздухе, рис 56 [54]. Температура плавления CaO - 2600°C, что существенно выше температуры реакционного слоя, и, следовательно, шлакообразование происходит в результате растворения CaO в более легкоплавких компонентах шлака FeO, MnO, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>. Тепло при этом расходуется не только на растворение CaO, но и на разложение Ca(OH)<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>, всегда присутствующих в извести в неопределенном количестве.

Диаграмма системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO представлена на рис. 61 [24], из анализа которой можно сделать вывод, что для образования легкоплавких шлаков только за счет добавления извести в металлотермических процессах тепла недостаточно.



Рис. 61 Диаграмма состояния системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO [24]

Наиболее приемленым является добавление смеси CaF<sub>2</sub> – CaO [24] вместо чистой извести. На рис. 61 представлена диаграмма CaF<sub>2</sub> – CaO, на которой обозначен состав эвтектической смеси 17,0 % CaF<sub>2</sub> – CaO,

которая плавится при 1360°С [24]. По данным [25] эвтектическая смесь имеет состав 14,5 % CaF<sub>2</sub> – CaO с этой же температурой плавления.



Рис. 62 Диаграмма состояния системы CaF<sub>2</sub> – CaO [24]

Температура плавления CaF<sub>2</sub> - 1423°C, т.е. на 63°C выше температуры плавления состава в эвтектической точке. Роль добавок CaF<sub>2</sub> и других фторидов не исчерпывается только разжижением шлаков. Добавка CaF<sub>2</sub> снижает температуру начала реакции [81,87]. А.С. Дубровин с сотрудниками исследовали влияние солевых добавок на процесс горения алюминотермических систем, и считают, что происходит разрушение пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фтористым кальцием на жидком алюминии, улучшение капиллярного смачивания и растекания алюминия по реакционной поверхности восстанавливаемых оксидов. В целом, по совокупности результатов исследований [81, 87, 99, 101]можно констатировать, что CaF<sub>2</sub> является сильно действующей технологической добавкой в исходной определяющей протекания реакции горения шихте, начало И формирование шлаков.

Составы шлаков производства ферровольфрама приведены в немногочисленных работах, в которых анализируется двухстадийный электротермический процесс в печах с выпуском шлака и вычерпыванием металла [8, 89]. Углетермическое производство ферровольфрама на ОАО «ЧЭМК» было основным способом выплавки сплава, но в настоящее время отсутствует.

Для алюминотермического процесса исследовались вязкость, плотность и поверхностное натяжение шлаков различных составов системы CaO –  $Al_2O_3$  –  $SiO_2$  – MgO, преставляющей основу любых металлургических шлаков с добавлением фтористых соединений и оксидов щелочных металлов [90, 92]. В качестве восстановителя в смеси с алюминием применяется порошкообразный ферросилиций ФС-75 и как результат, в шлаках присутствует SiO<sub>2</sub>. При выплавке ферровольфрама из вольфрамитов в шлаках в значительных количествах присутствует FeO и MnO. Таким образом, кроме основного компонента  $Al_2O_3$  в шлаке в значительных количествах присутствуют CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO.

Двухкомпонентные силикатные системы представлены диаграммами CaO – SiO<sub>2</sub>, FeO – SiO<sub>2</sub>, MnO – SiO<sub>2</sub>, на рис. 63 – 65, трехкомпонентные системы  $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ ,  $Al_2O_3 - MgO - SiO_2$  - на рис. 66, 67. Их анализ дает приблизительное представление о возможных образованиях фаз в процессе охлаждения многокомпонентного шлакового расплава от производства ферровольфрама.

Из диаграммы состояния CaO – SiO<sub>2</sub>, рис. 63 следует, что для ускорения гомогенизации шлакового расплава логична замена оксида кальция с  $T_{\pi\pi} = 2600^{\circ}$ C на силикаты кальция с содержанием 42 – 50 % SiO<sub>2</sub> ( $T_{\pi\pi}$  1400 - 1544°C).

Силикаты кальция является отходами ферросплавной промышленности - это самораспадающиеся при охлаждении шлаки от производства рафинированного феррохрома и феррованадия. Шлаки обладают высокой десульфурирующей способностью [146, 147], имея однородный фракционный состав, около 20 – 40 мкм, не изменяющей своих свойств при хранении. Дополнительный эффект применения

силикатов кальция заключается в получении необходимой основности формируемых шлаков в процессе выплавки ферровольфрама, что является основным затормаживающим фактором перехода марганца из шлака в металл.



Рис. 63. Диаграмма состояния системы CaO – SiO<sub>2</sub> [24]



Рис. 64. Диаграмма состояния системы FeO – SiO<sub>2</sub> [24]



Рис. 65. Диаграмма состояния системы  $MnO - SiO_2$  [24]



Рис. 66. Диаграмма состояния системы  $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$  [24]



Рис. 67. Диаграмма состояния системы  $Al_2O_3 - MgO - SiO_2$  [24]

Из рис. 66 и 67 следует, что в тройных системах существуют области составов, соответствующие шлакам с пониженной температурой затвердевания. О формировании расплава в процессе плавки судят по результатам исследований оксидных систем. Наибольшее количество работ посвящено результатам исследования вязкости расплавов в зависимости от их состава и температуры [90-98]. В работе [98] приведены результаты исследования вязкости и температуры начала затвердевания оксидных расплавов системы  $Al_2O_3 - MgO - SiO_2$ . Задача «состав – свойство» решена методом эволюционного планирования. Для металлургических процессов, в которых разделяется шлак и металл, например, при выпуске в ковш или в процессе внепечной плавки в горне, значение имеет информация о интервалах температур их затвердевания, так как в области гомогенных расплавов вязкость шлака в зависимости от состава может изменяться незначительно при изменении температуры затвердевания до 200°С [95,100].

Разжижающее действие монооксида железа в оксидных расплавах неоднозначно и зависит от содержания других компонентов. В работе [99] на стр. 111 сопоставляются два шлака с 13,5% FeO, но в одном CaO:SiO<sub>2</sub> = 1,03, а в другом – 0,52 примерно с одинаковым содержанем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,26 % и 21,02% соответственно. (Состав первого шлака: 30,74% SiO<sub>2</sub>, 19,26% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31,58% CaO, 4,97% MgO, 13,45% FeO, и - второго шлака: 37,93% SiO<sub>2</sub>, 21,02% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,48% CaO, 5,75% MgO, 13,59% FeO, 2,23% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Вязкость первого шлака при температуре 1400 °C равна 0,97 H·c/м<sup>2</sup> (9,7 Пз), второго при этой же температуре – 1,6 H·c/м<sup>2</sup> (16 Пз).

Температурный интервал затвердевания шлаков при одинаковой вязкости проиллюстрируем на двух примерах. На рис. 68 приведены зависимости вязкости электропечных шлаков от температуры [95]. При одинаковой вязкости у них различны температуры начала затвердевания, отличаются для шлаков 5-9 и 5-11 на 200°С, составы приведены в табл. 26. Таблица 26

№ Шлака	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	SiC	MgO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Шлак
1	3,4	32,6	31,0	0,9	3,9	33,4	0,13	1,08	К
2	1,21	36,2	30,0	0,7	2,8	28,8	1,5	0,96	Д
3	2,1	40,0	26,9	1,2	2,6	26,4	0,13	0,98	К
4	1,7	46,9	22,8	0,7	2,6	25,8	0,09	1,14	Д
5	1,9	50,4	20,9	1,05	1,8	23,6	0,09	1,13	Д
6	2,72	31,4	18,1	0,64	1,1	44,9	1,5	2,48	К
7	1,3	34,2	21,2	0,7	1,3	44,7	0,16	2,11	К
8	1,14	40,6	16,0	0,69	1,15	40,9	0,13	2,56	Д
9	0,67	45,4	15,4	0,79	0,77	36,9	0,12	2,39	К
10	0,44	48,7	14,0	1,0	2,2	34,0	0,13	2,42	К
11	1,0	56,9	12,0	0,8	0,6	27,7	0,10	2,31	Д

Состав шлаков по данным работы [95]

К – короткий шлак, Д – длинный шлак. 1 пз = 0,1 Па с.



Рис. 68 Зависимость вязкости шлаков ФСХ от температуры [95],  $MgO/Al_2O_3 = 1$  (а) и  $\geq 2$  (б); цифры у кривых – номера шлаков в табл. 26.

алюминотермических шлаков ферротитана, Для феррохрома, ферросиликоциркония И феррониобия сопоставление вязкости И температуры начала затвердевания сделаны Ю.Л. Плинером с соавторами в статье «Вязкость алюминотермических шлаков» [100]. На рис. 69 сравнивается вязкость двух шлаков: (Г1) 55,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,2% CaO, 2,07% MgO, 1,30% FeO, 5,78% SiO<sub>2</sub>, 7,78% T iO<sub>2</sub>, 2,92% ZrO<sub>2</sub>, и (Г<sub>2</sub>) 73,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16,0% CaO, 7,3% MgO, 1,75% FeO, 0,44% SiO<sub>2</sub>, 0,29% T iO<sub>2</sub>, 0,43% ZrO<sub>2</sub> [100]. Для шлаков Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub> вязкость в области высоких температур практически одинакова, температура затвердевания  $\Gamma_1$  ниже, чем для  $\Gamma_2$  на 200°С, и следовало бы ожидать более полного разделения металла от шлака, однако, потери металла в шлаке  $\Gamma_1 = 4,21\%$ , а в  $\Gamma_2 = 0,01\%$ . Авторы работы [100] связывают значительные потери металла с величиной межфазного взаимодействия на границе шлак – металл. Следовательно, разделение шлака и металла определяется не только вязкостью и временем пребывания расплавов в жидком состоянии.



Рис. 69. Зависимость вязкости шлаков алюминотермического производства феррониобия от температуры составы:

 $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – обозначения из цитируемого источника [100]

Разделение жидких фаз - шлака и металла в процессе плавки и выпуска их из печи или плавильного горна, удаление продуктов раскисления из расплава стали зависят не только от вязкости расплавов, времени пребывания их в жидком состоянии, а в значительной степени связаны с межфазным взаимодействием шлака и металла [103-111]. Влияние межфазного взаимодействия сказывается прежде всего при удалении мелкодисперсных продуктов раскисления стали [103-106] и осаждении капель металла слиток в металлотермической плавке [107-111]. Начиная с размера  $10^{-4} - 10^{-5}$  см поверхностное натяжение жидких фаз и межфазное взаимодействие определяют поведение системы, а не объемные свойства веществ (плотность, внутренняя энергия и др.) [112-115].

На границе раздела шлак-металл межфазное взаимодействие шлака и металла определяется по уравнению Дюпре [112-115]

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_1 - \sigma_{12},\tag{51}$$

где  $W_a$  – работа адгезии шлака к металлу,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  – поверхностные натяжения шлака и металла,  $\sigma_{12}$  – межфазное натяжение между шлаком и металлом.

Поверхностное натяжение вольфрама и железа известны:  $\sigma_W = 3,200 \text{ Дж/m}^2$  ( $T = 3377^{\circ}\text{C}$ ),  $\sigma_{Fe} = 1,835 \text{ Дж/m}^2$  ( $T = 1539^{\circ}\text{C}$ ) [116]. По уравнению аддитивности можно определить поверхностное натяжение ферровольфрама. Экспериментально определены основные компоненты шлаков от выплавки ферровольфрама: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – CaF<sub>2</sub> – MgO – SiO<sub>2</sub>. В дополнение к ним необходимо учитывать FeO и MnO, содержание которых определяется применяемыми шихтовыми материалами и способом ведения плавки.

Поверхностное натяжение компонентов шлака  $\sigma_i$ , Дж/м<sup>2</sup> экспериментально определено:

CaO - 0.520, MgO - 0.530, SiO<sub>2</sub> - 0.400, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.720 (*T* = 2050°C), CaF<sub>2</sub> – 0,285 ( $T = 1500^{\circ}$ C) FeO – 0,315 ( $T = 1350^{\circ}$ C) и MnO – 613 ( $T = T_{nn} =$ 1680°С) [112-117]. Таким образом, необходимых данных достаточно, чтобы констатировать, что плотность сплава, его поверхностное натяжение и межфазное взаимодействие расплавов шлака с металлом создают условия для полного их разделения в жидком состоянии. Однако, анализ причин потерь металла со шлаком определил еще одну причину, не выявляемую при анализе изменений  $\eta_{\mu n}$ ,  $\sigma_{Me}$ ,  $\sigma_{\mu n}$ ,  $\sigma_{Me-\mu n}$  – Это кристаллизация из расплава тугоплавкой фазы с изменением структуры жидкотекучего шлака. На рис. 70 показано выделение фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из образованием объемного расплава с тугоплавкого каркаса (3), препятствующего осаждению капель металла в еще жидкоподвижном шлаке.



Рис. 70 Сферические образования металла в шлаке. Глобули металла в шлаке. Ув. 300:

1. – ферровольфрам в закристаллизовавшемся шлаке (размер капель составляет от 50 до 100 мкм), 2 - шлак, 3 - объемный тугоплавкий каркас, высокотемпературная фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 71 Шлак с выделившейся высокотемпературной фазой. Ув.300. Составы спектров приведены в табл. 27

Таблица 27

Состав фаз в шлаке алюминотермической плавки ферровольфрама

C		0	A 1	<b>C</b> :	C	V	C.	Т:	M	E.	<b>M</b> 7
Сп	іектр	0	Al	51	2	ĸ	Ca	11	Min	ге	W
C	п. 1.	36.53	36.53	16.92	0.58	1.18	14.06	0.77	16.51	2.24	-
C	п. 2.	47.14	52.11	-	-	-	-	-	0.75	-	-
Таким		образо	DM,	мелкие	мет	галличе	ские	вклю	чения	В	

перемешиваемом шлако-металлическом расплаве практически полностью

остаются в шлаке вследствие выделения тугоплавкой фазы из шлакового расплава даже при незначительном охлаждении.

Выделение тугоплавких соединений в процессе охлаждения многокомпонентных расплавов относится не только к шлаку Образование алюминотермического процесса. тугоплавких фаз И выделение из расплава  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  обнаружено при вязкости шлаков углеродистого феррохрома [98] исследовании И охлаждении расплава при выплавке электрокорунда [119].

В связи с этим следует отметить, что в сложном быстротечном алюминотермическом процессе необходимо рассматривать в совокупности все факторы, влияющие на его протекание и на разделение шлакометаллического расплава.

В настоящей работе экспериментально установлена последовательность восстановления оксидов, образующих вольфрамит. Для того чтобы затормозить восстановление MnO из остатков вольфрамита после восстановления из него WO<sub>3</sub>, можно подобрать состав шлаков, в MnO будет минимальной. Опубликована которых активность Черметинформация результатам исследований выплавки ПО ферровольфрама с низким содержанием марганца из смеси CaWO<sub>4</sub> и (Fe,Mn)WO<sub>4</sub> печным способом по двухстадийной схеме с выпуском шлака и вычерпыванием сплава [120]. По результатам исследований на промышленных печах было экспериментально установлено, что содержание марганца в металле связано с содержанием оксида марганца в шлаке и основностью шлака рис. 72, которую можно изменять в процессе подготовки шихты, путем введения флюсующих добавок.



Рис. 72 Зависимость содержания закиси марганца в шлаке от его основности при производстве ферровольфрама [120]:

 при использовании гюбнеритового концентрата; 
 о - рядового вольфрамитового концентрата

Рядовой вольфрамитовый концентрат имеет состав: 64-67% WO<sub>3</sub>, 8-12% MnO, 8-12% FeO, Σ(FeO+MnO) = 20-22 %. Гюбнеритовый концентрат: 66-67,6% WO<sub>3</sub>, 17,0-18,5% MnO, 4,2-5,46% FeO, 0,022-0,030% P, 0,65-0,90% S, 0,01-0,03% Sn, 0,02-0,07% Cu, 2,69-6,25% CaO.

При основности шлака 0,2 равновесное содержание MnO в шлаке 27-30%, а при основности 0,7 – 5-10%. Содержание марганца в сплаве снижалось при добавках в шлак кварцита и железной руды, т.е. при наведении кислых шлаков [120, 121].

Влияние SiO<sub>2</sub> на активность MnO в многокомпонентных системах остается аналогичным воздействию SiO<sub>2</sub> в двойной системе SiO<sub>2</sub> – MnO, puc. 73 Из результатов исследования влияния состава шлака на восстановление WO<sub>3</sub> в работах [121, 122] следует, что оксид вольфрама восстанавливается практически полностью как из основных, так и из кислых шлаков в широком интервале основностей.


Рис. 73. Активности MnO и SiO<sub>2</sub> в зависимости от содержания MnO при 1550°C:

стандартные состояния – твердый MnO и кристобалит в равновесии с расплавом [25]

Таким образом, учитывая последовательность восстановления оксидов вольфрамита, путем изменения состава шихты регулируется переход марганца из шлака в металл [120, 121].

### 3.5.4. Однородность металла в слитке

Наиболее неоднородными металлами по сечению слитка являются алюмотермические сплавы, выплавленные на блок: феррониобий, ферровольфрам, некоторые сорта феррохрома, ферробор, а также ферромолибден, силикотермического восстановления в стационарном плавильном горне [124]. В работе [124] оценка однородности сплавов производилась максимальному отклонению по концентраций контролируемых элементов  $a_i$  в сплаве –  $(a_{max} - a_{min} = \Delta a_{max})$ . Далее величину отклонения относили к погрешности химического анализа

каждого элемента в соответствии с ГОСТ  $\Delta a_{max}/\mathcal{E}_a$ , и полученное отношение использовали для характеристики слитка [124]. В цитируемой работе авторами предложен способ оценки однородности металла в слитке, который на наш взгляд ошибочен, т.к., уменьшение погрешности в определении элемента при одном том же значении  $\Delta a_{max}$  приводит к увеличению показателя качества, на что указывает увеличение разброса концентраций определяемого элемента, который оставался на самом деле без изменения. Отсутствует также информации о размерах слитка.

Решение подобного типа задач при статистической обработке массива данных с отсутствием эталона сравнения осуществляется следующим образом. Сначала определяют для массива данных стандарт, полученный при измерении одной и той же величины. Для определения однородности слитка – это будет, например, среднее значение концентрации вольфрама в слитке  $\overline{X_W}$  по 3-7 замерам. Далее измеренные значения содержания вольфрама  $X_W$  в любой области слитка, сравниваемой с  $\overline{X_W}$  и вычисляют среднеквадратичное отклонение для верхней, средней или нижней части слитка. В этом случае среднеквадратичное отклонение значение отклонение значений определяется следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X_W} - X_W)^2}{n-1}},\tag{52}$$

где  $\overline{X_W}$  - среднее значение концентрации W в слитке по *n* измерениям, *n* - число измерений,  $X_W$  – значения W в точке отбора пробы.

В другой работе по определению качества ферровольфрама [125] приводятся результаты измерений содержания элементов по высоте слитка 190-220 мм и в радиальном сечении в трех точках на расстоянии 500 мм от края слитка до центра. Различие содержания вольфрама по высоте слитка достигает 7-10%, молибдена (примесного) – 0,5-1,0%, кремния – 0,5-0,8%, алюминия – 1,0-1,5%. Такой разброс концентраций на наш взгляд является следствием большой толщины слитка. Факт этот известный, так как

разливка малоуглеродистого феррохрома производится в слитки толщиной 70-80 мм, а в некоторых случаях толщина слитка устанавливается 50 мм.

Отмечается также засоренность металла шлаковыми включениями, но это не пороки самого способа, а холодный ход плавки (низкая температура в реакционном слое, густые шлаки). Общее содержание газов в ферровольфраме не превышает 100 см<sup>3</sup> / 100 г металла. Растворимость водорода в металле [H] = 3-15 см<sup>3</sup> / 100 г и азота – [N] = 8,7-34,9 см<sup>3</sup> / 100 г [126]. Выводом работы [126] на стр. 134 относительно производства ферровольфрама является: «Существующие способы выплавки ферровольфрама не могут обеспечить однородность металла».

### Выводы по главе 3

1. Из анализа работы типовой конструкции горна следует, что горн конструктивно не предусматривает отвод газов из реакционного слоя.

2. Удаление газов из реакционного слоя через шлак и металл приводит к барботажному их перемешиванию, сопровождается выбросами металла из горна в виде микродисперсных металлических гранул со шлаком и значительными тепловыми потерями.

3. Барботажное перемешивание расплавов шлака и металла исключает управление процессом последовательного восстановления оксидов из вольфрамита, что сопровождается повышенным переходом марганца из шлака в металла.

4. Для формирования в процессе плавки шлаков с необходимыми физико-химическими свойствами требуется дополнительное тепло, которое вводится с экзотермическими смесями.

5. Установившиеся представления о формировании слитка в процессе плавки основаны на наблюдаемом осаждении капель металла в шлаке, являющегося следствием барботажного перемешивания, а не восстановления металла в результате алюминотермической реакции.

4. КОНСТРУКЦИЯ И РАБОТА ГОРНА С ДРЕНАЖНЫМ ОТВОДОМ ГАЗОВ

Анализ металлотермического восстановления в футерованном горне выявил несоответствие научно обоснованных требований к ведению плавки с возможностями технологического оборудования. В настоящее время развитие технологического процесса осуществляется по экстенсивному пути, то есть за счет увеличения размеров плавильного агрегата и массы выплавляемого металла, что в свою очередь привело к увеличению времени на охлаждение слитка и неоднородности металла.

Систематическое обновление футеровки плавильного горна, упрощение и ускорение технологического обслуживания горна между плавками являются проблемами, без решения которых невозможно создать конвейерное производство алюминотермических сплавов. Устаревшие представления о восстановительном процессе, о механизме удаления газов из реакционного слоя и их роли в потере металла со шлаком, а также о формировании наблюдениях основаны протекания слитка на технологического процесса в стандартном футерованном горне и не могут в полной мере быть использованы в описании работы горна с дренажным отводом газов из реакционной зоны. Новые работы в области металлотермии позволяют сформулировать следующие требования к металлургическому агрегату.

1. Агрегат конструктивно должен обеспечивать возможность ведения плавки с удалением газов из реакционного слоя, без барботажного перемешивания шлако-металлического расплава.

2. Конструкция должна исключить потери металла в процессе плавки в виде выбросов из горна и значительно сократить их с отвальными шлаками, обеспечить увеличение выхода металла повышенного качества в товарный слиток.

3. Конструкция должна обеспечить снижение тепловых потерь через огнеупорную изоляцию и с отходящими газами.

4. Конструкция должна обеспечить повышенную технологическую и экологическую безопасность, уменьшить концентрацию пыли и газов на рабочей площадке, исключить потери ведущих элементов в виде паров.

5. Конструкция должна быть экономически эффективным, простым и надежным элементом при организации конвейерного производства сплавов.

4.1. Конструкция перфорированного горна

Нашими исследованиями установлено, основная причина потерь металла со шлаком является барботажное перемешивание шлакометаллического расплава отходящими газами.

В основу конструкции плавильного горна заложена реализация технической задачи, заключающейся в исключении выбросов шлакометаллического расплава в процессе плавки, уменьшении потерь металла со шлаком, снижении тепловых потерь, отделении основных реакций восстановления металла от процесса перехода примесей из шлака в металл, в создании оптимальных условий формирования слитка.

Многовариантная задача отражает требования К конструкции логически вытекают работ плавильного агрегата, которые ИЗ ПО металлотермии В.А. Боголюбова, В.П. Елютина, Ю.Л. Плинера, Н.П. Лякишева, Г.Ф. Игнатенко, А.С. Дубровина, В.И. Жучкова и др.

Для решения поставленной задачи предложен плавильный горн с дренажным отводом газов из реакционного слоя для алюминотермического способа получения металлов, рис. 74 – 76 [127].

Плавильный горн цилиндрической формы, рис. 74, установленный на огнеупорное основание, характеризуется тем, что в стенках корпуса (1) шахты выполнены отверстия. В горн временно вставляется тонкостенный ( $\delta_{cr}$  = 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 Ø 0,5-2,0 мм (5).

В корпусе горна закреплена на внутренней поверхности металлическая сетка (2) для предотвращения высыпания огнеупорного материала через крупные отверстия.



Рис. 74 Плавильный горн для алюминотермической плавки с дренажным отводом газов из реакционного слоя:

1 - корпус горна, 2 - металлическая сетка, 3 - удаляемый технологический цилиндр, 4 - металлотермическая шихта, 5 - огнеупорная засыпка, 6 - огнеупорное основание горна, 7 - копильник для металла, заполненный металлотермической шихтой

После заполнения шахты горна огнеупорным материалом И металлотермической шихтой технологический цилиндр (3), имеющий возможность свободного вертикального перемещения, удаляется из горна. Горн стоит свободно на газопроницаемом огнеупорном основании (6) с (7),заполненным металлотермической Объем копильником смесью. копильника практически равен объему выплавляемого металла, так, что после выпуска шлака поверхность слитка сопряжена с остатками шлака лишь по верхнему контуру. Копильник формирует размеры слитка в процессе плавки. Горн в сборе подчеркивает одну важную деталь – каждую плавку ведут с новой футеровкой и постоянной исходной температурой, что важно при оценке и учете тепловых потерь.

## 4.2. Ход плавки в горне с дренажным отводом газов

Плавильный горн в сборе перед началом плавки представлен на рис. 75.



Рис. 75 Плавильный горн в сборе перед началом плавки.

Поз. 3 рисунка 74 отсутсвует, технологический цилиндр удален.

 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, 9 - запальная смесь

После технологического (3)74 удаления цилиндра рис. металлотермическая смесь непосредственно контактирует с газопроницаемой зернистой огнеупорной засыпкой. Верхняя часть горна засыпается газопроницаемым теплоизолирующим слоем зернистого огнеупорного который (9) материала, через вводится запал для инициирования экзотермического процесса.

В результате экзотермической реакции образуется подвижный слой металла и шлака, перемещающийся сверху вниз следом за реакционным

фронтом. Рис. 76 поясняет перемещение реакционного слоя и изменение направления газового потока в перфорированном горне.



Рис. 76 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

По мере развития экзотермической реакции масса жидкого металла и шлака увеличивается, газы из реакционного слоя удаляются через поровое пространство шихты и изолирующей засыпки, через сетку и отверстия в корпусе горна. Источники газов и образование газов в горне описаны в параграфе 3.5.1. 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. Направление газового потока в горне изменилось и стало таким, как показано на рис. 76, по реакционному слою от центра к периферии через нижние слои исходной металлотермической шихты. 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. Снижаются потери тепла через стенку горна за счет теплопроводность теплопроводности, так как зернистого материала, например, корунда И циркона  $(ZrO_2 \cdot SiO_2)$  B 2 4 раза меньше теплопроводности монолита [145]. Возвращается тепло в технологический цикл при подогреве холодной шихты нижних горизонтов горна. 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.

На рис. 77 изображено окончание плавки и формирование слитка металла (10) в копильнике под слоем шлака (11).



Рис 77 Горн в конце плавки:

1 – корпус горна, 2 – металлическая сетка, 5 – огнеупорная засыпка,

6 – огнеупорное основание горна, 8 – теплоизолирующий зернистый огнеупорный материал, 10 – металл в копильнике, 11 – жидкий шлак,

12 – гарнисаж, 13 – лётка шлаковая, 14 – шлаковня

В процессе плавки реакционный слой переходит из шахты в копильник, в котором после проплавления остатков шихты скапливается весь металл И формируется слиток. Между поверхностью раздела металлотермической шихты огнеупорного И газопроницаемого слоя образуется прошлакованный слой (12) огнеупорного газопроницаемого материала (гарнисаж). По окончании плавки шлак (11) выпускают через лётку (13) в шлаковню (14). В корпусе горна остается гарнисажный тигель, и копильнике – выплавленный металл. Металлический корпус горна В снимают, огнеупорная зернистая засыпка осыпается с гарнисажного тигля и может быть использована на последующих Толщина плавках. прошлакованного слоя огнеупорной засыпки 7-10 мм. Металл извлекают из копильника и отправляют на охлаждение. Вся оснастка горна используется повторно.

### 4.3. Давление газов в реакционном слое

Экспериментально установлено, что при внепечном восстановлении металлов источниками газовыделения в горне являются компоненты шихты, их влажность и поровое пространство в шихте [54, 79, 80]. В монографии А.С. Дубровина [7] впервые систематизированы результаты собственных экспериментальных работ и других авторов, определены причины образования газов в процессе плавки. В наших работах [54,127] было сформулировано принципиальное требование нормального протекания процесса – отвод газов из реакционного слоя, и предложена принципиально новая конструкция горна, обеспечивающая отвод газов из реакционного слоя. Измерение давления газов в реакционном слое шихты алюминотермической плавки внепечного процесса выполнено впервые.

Для определения давления выделяющихся газов в реакционном слое была разработана методика, пояснение которой дополняет рис. 57 и описание на стр. 86 для измерения давления в стандартном горне. Аналогичное измерение давления было выполнено и в перфорированном горне таких же размеров, но плавка в нем протекала иначе [54,127].

В начале процесса алюминотермического восстановления вольфрамита газы из реакционного слоя удаляются через слой верхней засыпки и частично через перфорированную боковую поверхность горна. После образования сплошного шлакового слоя газоудаление происходит через газопроницаемую боковой поверхности засыпку (7)И отверстия В корпуса (1)Результаты измерения горне перфорированного горна. давления В представлены на рис 78, график 3 – измерение давления на уровне 0,75 м.





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.

Для сравнения на рис. 78 нанесены результаты измерения давления в процессе плавки в футерованном кирпичом (стандартном) горне

аналогичных размеров на уровнях 0,5 и 0,75 метров, графики 1 и 2. Из сравнения графиков 3 и 2 следует, что в перфорированном горне, график 3, 78, соответствующие выбросу критическое давление, рис. шлакометаллического расплава, не достигается. Максимальное избыточное давление в реакционном слое достигает лишь 0,05 атм, тогда как избыточное давление выброса расплава - 0,12 атм. Плавный подъем и плавное снижение давления в горне на отметке 0,75 м, на которой находится газозаборная трубка, свидетельствует 0 равномерном газовыделении через газопроницаемую шихту и зернистую засыпку. Максимум давления наблюдается в момент прохождения реакционным слоем газоотборной трубки.

Регулирование давления газов под реакционным слоем может параметрами – гранулометрическим составом осуществляться ДВУМЯ теплоизолирующего слоя и его толщиной. Последний параметр определяет также теплопотери в процессе плавки. Для промышленных горнов толщина тепоизолирующего слоя составляет 65-100 мм, то есть соизмерима с размерами футеровочного кирпича. Исследования газопроницаемости теплоизолирующего слоя в зависимости от толщины и размера зерна выполнены на типовом оборудовании для определения газопроницаемости формовочных смесей литейного производства (LPIR – 1, "WADAP", Польша). Газопроницаемость теплоизолирующего слоя определяет условие отвода газов из реакционного слоя, и в связи с этим, должна соответствовать производительности горна по газу. Скорость газового потока в поровом пространстве по уравнению Бернулли связана с динамическим давлением и плотностью газа:

$$v = \sqrt{\frac{2P}{\rho}},\tag{53}$$

где *P* –давление газового потока, *ν* – скорость газового потока, *ρ* – плотность газа.

Газоотвод осуществляется только на уровне реакционного слоя и ниже, через металлотермическую шихту. В прошлакованном слое газопроницаемой засыпки, после контакта со шлаком газопроницаемость отсутствует.

В уравнении пропитки пористых тел расплавами связаны основные физико-химические параметры, определяющие процесс пропитки [113,114]:

$$l^2 = k\tau,\tag{54}$$

где l – толщина слоя пропитки,  $\tau$  – время пропитки, k – константа пропитки, которая в свою очередь равна:

$$k = \frac{\sigma \cdot Cos\theta \cdot R}{2\eta},\tag{55}$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение расплава,  $Cos\theta$  – косинус краевого угла смачивания расплавом материала засыпки, R – радиус пор в засыпке,  $\eta$  – вязкость шлакового расплава.

Таким образом, при  $\eta \to \infty$ , глубина пропитки приближается к 0. Небольшая толщина прошлакованного слоя огнеупорной засыпки, обусловлена быстрым снижением вязкости шлакового расплава и межфазным взаимодействием с материалом засыпки.

Зависимость газопроницаемости огнеупорной засыпки от толщины слоя и его гранулометрического состава приведена на рис. 79. Фактически постоянной газопроницаемостью обладает слой 125 мм из засыпки с фракциями 1,6 – 2,5 мм.

На рис. 80 представлено, зафиксированное фотографированием, радиальное удаление газовых пузырей из реакционного слоя через газопроницаемую огнеупорную засыпку и перфорированный корпус горна. На фотографии показан отделенный слой шлака от металла плавки в лабораторном горне (до 2 кг шихты). Газовые пузыри сливаются, принимают грушевидную форму, вытягиваются от центра к периферии.



Рис. 79 Зависимость газопроницаемости огнеупорной засыпки от толщины слоя и его гранулометрического состава:

1 - фракция +1,6 -2,5 мм; 2 – фракция +1,0 -1,6 мм; 3 – фракция +0,5 -1,0 мм; 4 - смесь фракций 1, 2, 3 в равных массовых соотношениях.



Рис. 80 Шлаковый слой, отделенный от металлического слитка плавки в лабораторном горне, по периметру шлакового расплава видны остатки огнеупорной засыпки: а - общий вид, б - увеличенный фрагмент Х2.

# 4.4. Температура в реакционном слое

Работы по определению температуры горения металлотермических систем практически отсутствуют. Измерение температуры при исследовании

горения системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al с добавлением оксида MgO выполнено B.A. Боголюбовым [72, 73]. Температура горения алюминотермической смеси измерялась вольфрам-молибденовой (BM) термопарой с обмазкой горячего спая пастой из ZrO<sub>2</sub> на жидком стекле. По результатам сравнения термичности шихты с выделившимся теплом во время реакции и измеренной температурой процесса в интервале 1900-2450°С получено уравнение расчета температур восстановления металлотермических систем на основе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. А.С. Дубровин [74] предложил относить теплоту процесса не на 1 кг шихты, а на 1 грамм-атом и получил уравнение (21), расширив возможности оценки прочих процессов. Дополнительно применимость была уравнения подтверждена прямыми измерениями температуры силикотермического процесса получения ферромолибдена. Применялась термопара ЦНИИЧМ-1. Измерены температуры в интервале 1845-2080°С [74].

Измерение температуры металлотермических процессов В перемещающемся слое горения по утрамбованной шихте или брикету усложняется двумя факторами – агрессивностью измеряемой среды и скоростью перемещения реакционного слоя. С одной стороны нужна надежная защита горячего спая термопары от воздействия агрессивного расплава, а с другой – инерционность измерительной системы приводит к трудно учитываемым занижениям измеряемой температуры. Информация о технике И результатах измерения температуры реальных металлотермических процессов в технической литературе отсутствует. Для измерения температуры В реакционном слое реального процесса производства ферровольфрама нами была разработана методика, которая сводилась к следующему.

Для измерения температуры применялись вольфрам-рениевые термопары ВР 5/20 (ГОСТ 3044-84) [144]. Погрешность измерения ±10°С при 2000°С. Конструкция термопары показана на рис. 81.



Рис. 81 Конструкция термопары для термометрирования алюминотермической плавки ферровольфрама:

1 – двухканальная соломка из BeO, 2 – корундовая трубка, 3 – одноканальная соломка из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – колпачок из ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 7,5 мол% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 – горячий спай термопары BP5/20 6 – засыпка из MgO и Мо порошка

Для сравнения, погрешность измерения термопарой ВМ температуры 2000°С  $\pm 20$ °С, термопарой ЦНИИЧМ-1 - 2000°С  $\pm 15$ °С [141]. Термопары ВР 5/20 тип 1 имеют градуировку через 1°С до 2500°С и дополнительную через 100°С до 2800°С [144]. Термоэлектроды изолированы двухканальной соломкой из оксида берилия. Горячий спай термопары (5) дополнительно обмазан слоем из порошка ВеО с Мо порошком на жидком стекле (6). На горячий спай термопары надет колпачок из ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного оксидом иттрия (4). Керамическая соломка из BeO (1) с термоэлектродами помещена свободно в трубку из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), которая выполняет защитные и вспомогательные функции. Вывод электродов изолирован одноканальной соломкой из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3).

Для введения термопар в горн выполнены отверстия с некоторым смещением по корпусу, чтобы верхняя термопара не экранировала нижнюю. Термоэлектродная соломка задвинута в защитную трубку из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что исключает ее поломку при монтаже. Торец защитной корундовой трубки упирается в технологический цилиндр, который убирается после заполнения горна зернистой огнеупорной засыпкой и металлотермической шихтой. Далее защитная корундовая трубка совместно с термоэлектродами перемещается в металлотермическую шихту на необходимую глубину (80-100 мм). После этого проводится последняя операция монтажа

термопары в горне. Термопара в изолирующей берилиевой соломке перемещается внутри защитной корундовой трубке еще на 50-70 мм, т.е. на общую глубину 150 мм от термоизоляционной засыпки. Из всех имеющихся в настоящее время огнеупорных материалов для изготовления термопар BeO – наиболее предпочтительный изолирующий материал для изготовления термопар измерения высоких температур. Рабочая температура защитной арматуры - 2500°С, ее теплопроводность равна теплопроводности металлов и в 7 раз выше теплопроводности  $Al_2O_3$  [140], что делает термопару малоинерционной. Совместимость керамических материалов приведена в работе [143], из которой следует: BeO (2530°С) начинает взаимодействовать с  $Al_2O_3$  – при 1900°С, что достаточно для выполнения вспомогательных функций. Расположение четырех термопар в горне показан на рис. 82.



Рис. 82 Плавильный горн в сборе с термопарами (термопреобразователями) перед началом плавки.

1 - корпус горна, 2 - металлическая сетка, 4 - металлотермическая шихта, 5 - огнеупорная засыпка, 6 - огнеупорное основание горна, 7 - копильник для металла с металлотермической шихтой, 8 - теплоизолирующий зернистый огнеупорный материал, 9 - запальная смесь; 1 ТП – 4 ТП – термопары на разных уровнях по высоте горна

Скорость перемещения реакционного слоя 1,3-1,7 мм/с, следовательно термопара с диаметром арматуры 5 мм будет находиться в реакционном слое примерно 3-5 секунд. С учетом того, что тепловой фронт опережает подход реакционного слоя к термопаре, и термопара начинает работать В реакционном слое предварительно нагретая, этого времени достаточно для замера температуры. После измерения температуры реакционного слоя термопара находится некоторое время в металлическом расплаве. Такое же время тратится, например, на измерение температуры и активности кислорода в расплаве стали погружаемыми активометрами УКОС-2.Схема подключения термопар к самопишущему регистратору и последовательное их переключение показано на рис. 83. Запись температуры производилась двухкоординатным потенциометром (графопостроителем) H307/1. Быстрота действия, возможность переключения на необходимую шкалу измерения сигнала в процессе плавки, непрерывная запись сигнала выгодно отличают H307/1 КСП-4. OT стандартных многоканальных потенциометров Подключение термопар к потенциометру после очередного измерения выполняется ручным переключателем каналов, рис 83.



Рис. 83 Схема подключения термопар к двухкоординатному потенциометру H 307/1:

1 - потенциометру H 307/1, 2 – термопары ТП1 ... ТП4, 3 – переключатель термопар, 4 – плавильный горн.



Результаты измерения температуры реакционного слоя плавки в стандартном горне и с дренажным отводом газов представлены на рис. 84.



Температура шлака – сигнал от ТП-1 (1500°С) получен в интервале времени 320-365 секунд от начала плавки. Температура металла (2380°С) в реакционном слое зафиксирована с помощью ТП-3 в интервале 680-700 секунд. Поскольку из реакционного слоя по принятой методике измерения можно получить информацию только о температуре металла или шлака, температура металла измеряется ближе к центру в образующейся большой капле металла, в то время как температура шлака измеряется ближе к В дренажным горна. горне с отводом газов координаты стенкам расположения термопары и размеры рабочего пространства аналогичны стандартному горну. ТП-1 зафиксировала температуру металла (2200°С) в реакционном слое <sup>1</sup>/<sub>4</sub>h на 200-й секунде от начала плавки. ТП-2 замерила

температуру шлака (1600°С) в слое ½h в интервале 440-500 секунд. ТП-3 (¾h) зафиксировала температуру 2484°С в интервале 620-630 секунд. Разница в скоростях горения в типовом горне и в горне с дренажным отводом газов очевидна. Фронт горения в горне новой конструкции опережает примерно на 100 секунд достижение слоя ¾h. Температура в слое также выше почти на 100°С. Температура металла в копильнике 2200°С зафиксирована термопарой ТП-4. Общее время течения плавки 14 мин (1,43 мм/с), в типовом горне время плавки – 16 мин (1,25 мм/с). Разработанная методика измерения и конструкция термопары дают надежные результаты измерения температуры металла и шлака в любой точке плавильного горна. Полученные результаты измерения позволяют сделать сравнительный анализ плавок в горнах различных конструкций и являются экспериментальными доказательствами влияния температуры начала реакции на ее скорость, описанные уравнениями (13), (14) применительно к алюминотермическому процессу выплавки ферровольфрама.

### 4.5. Коагуляция восстановленного металла и шлака в реакционном слое

Укрупнение первичных микрокапель металла в реакционном слое и отделение их от шлака является важным элементом технологического процесса, который изучен недостаточно. Все источники информации описывают в различных вариациях этот процесс начиная с того момента, как капли металла оседают через шлаковый слой [3-5, 83]. Экспериментальные исследования структуры реакционного слоя, его формирования и фазоразделения шлака и металла отсутствуют.

В процессе протекания алюминотермической плавки ферровольфрама нами измерены давление и температура в реакционном слое, исследованы состав и структура проб металла реакционного слоя и металлических выбросов из горна [52]. Результаты исследования дают основание утверждать, что выбросы газов из горна при барботажном перемешивании шлако-металлического расплава приводят к нарушению нормального течения 128 алюминотермического процесса, формированию слитка и потерям металла со шлаком. Неоднородность металла также является следствием отделения восстановленного вольфрама от его растворителя – железа, которое восстанавливается несколько позже вольфрама [37, 41]. Для получения однородного металла должно проходить диффузионное усреднение расплава. пробах Об этом свидетельствует различие структур металла в ИЗ реакционного слоя, в выбросах со шлаком из горна и в товарном слитке [52]. В перфорированном горне устраняется барботажное перемешивание основная причина искажения нормального хода плавки. Утверждения, что перемешивание приводит к более полному извлечению вольфрама в слиток не соответствует действительности, так как вольфрам восстанавливается из вольфрамитов первым, но вместо того, чтобы создать условия для окончания контактного взаимодействия вольфрамита с расплавом алюминия В реакционном слое – это взаимодействие газовым выбросом прерывается [52]. Следующая фаза восстановления железа из вольфрамита совместно с остатками вольфрама также прерывается. В зависимости OT типа вольфрамита, от термодинамической активности в нем WO<sub>3</sub>, меняется ход процесса восстановления, что связано в свою очередь с однородностью металла и его составом, содержанием микровключений металла в шлаке. Наблюдаемые незначительные отклонения хода плавки, различное время протекания плавок затрудняют понимание процесса в целом.

Исследования коагуляции металла при выплавке ферровольфрама нами было выполнено в перфорированном горне ёмкостью до 2 кг шихты с дренажным отводом газов из реакционного слоя. Рабочее пространство горна  $(D_n)$ = 63.5 MM, h = 160 мм) заполнялось на разную высоту металлотермической шихтой одного и того же состава – на ¼h, ½h, ¾h и h. Остальное рабочее пространство горна в первых трех плавках заполнялось огнеупорным зернистым материалом. Инициирование металлотермического процесса осуществлялось сверху. При «капельном механизме» бы формирования слитка оседающие капли металла <u>должны</u> были

<u>сформировать слиток, соответствующий диаметру реакционного</u> <u>пространства горна</u> D = 63,5 мм и высотой, <u>пропорциональной количеству</u> <u>проплавленной шихты. Результаты эксперимента опровергли существующие</u> <u>представления на формирование слитка</u> в алюминотермических процессах и показали, что представления на формирование слитка FeW не соответствуют факту. Экспериментально установлено, что слиток металла имеет форму лежащей капли, изменяющейся в размерах, как по диаметру, так и по высоте. На фотографии рис. 85 представлены диаметральные сечения полученных слитков при заполнении рабочего пространства горна на <sup>1</sup>/<sub>2</sub>h и <sup>3</sup>/<sub>4</sub>h.



Рис. 85. Формирование слитка ферровольфрама в лабораторном горне при различном заполнении горна металлотермической шихтой. а.- заполнение горна на <sup>1</sup>/<sub>2</sub> h, D<sub>сл.</sub> - 49 мм б.- заполнение горна на <sup>3</sup>/<sub>4</sub> h. D<sub>сл.</sub> - 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.

В начальный период плавки металл собирается в каплевидную форму силами поверхностного натяжения. Увеличение количества металла и шлака в процессе проплавления шихты происходит в результате параллельно протекающих процессов - слияния капель металла и коалесценции капель шлака. Начало металлотермического процесса в любом по конструкции горне одинаковое. Далее при полном закрытии поверхности горна шлакометаллическим расплавом в футерованных кирпичом горнах происходит выброс газов через слой расплава, и его перемешивание с выносом пылевидной фракции шихты до окончания плавки. В перфорированном горне формируется реакционный слой, расположенный между жидким металлом и металлотермической шихтой, в котором происходит восстановление металла и разделение продуктов реакции: шлака, металла и газа, рис. 86



Рис. 86 Схема разделения метала, шлака и газа в реакционном слое в перфорированном горне с дренажным отводом газов.

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) и диаметром, равным рабочему диаметру горна. Усилие сжатия увеличивается по мере наплавления массы металла и шлака. Газовые пузырьки, перемещаясь по пути наименьшего сопротивления от центра к периферии, укрупняются, принимают продолговатую форму, рис. 80. Объем газа больше объема расплава и при перемещении газовые пузыри расталкивают капли шлака и металла, создавая условия для их быстрой коагуляции. 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 вольфрамита. Одним из факторов ускорения реакции восстановления является нагрев шихты, лежащей ниже реакционного слоя, теплом отходящих газов. Реакция восстановления вольфрамита описывается дифференциальным уравнением теплового баланса в горящем веществе, формула (11) в разделе 2.1.

Из уравнений (12) и (13) следует, что в процессе реализации металлотермической реакции параметр  $T_{\rm H}$  (начальная температура шихты) в целом определяет скорость горения при неизменных прочих параметрах. В перфорированном горне газовый поток из слоя горения направляется в нижний холодный слой шихты и разогревает его. Разность между температурой в реакционном слое и температурой шихты (T –  $T_{\rm H}$ ) уменьшается, и линейная скорость горения возрастает. Таким образом, линейную скорость горения можно изменять в процессе плавки. Например, этой зависимостью пользуются для уменьшения скорости проплавления шихты в футерованном горне, добавляя различные балластные материалы. Увеличение скорости проплавления шихты позволяет выполнить новая конструкция горна.

Подогрев шихты на 100°С эквивалентен увеличению удельной теплоты на 32 ккал/кг и приводит к нагреву металла и шлака на 56°С [72,73], что в свою очередь облегчает коалесценцию металла и шлака и их разделение. На рис. 87 показана схема слияния двух одинаковых по размеру капель, взятая из работы [132]. В реальных условиях алюминотермического процесса капли деформируются дополнительно усилием сжатия пропорционально массе шлако-металлического расплава. Строгое решение задачи определения площади перешейка сливающихся капель вязкой жидкости, выполненное Я.И. опубликовано Журнале экспериментальной Френкелем, В И теоретической физики (ЖЭТФ) [132].

Площадь контактной поверхности сливающихся капель гомогенной жидкости, рис. 86, увеличивается пропорционально поверхностному

натяжению расплава, радиусу капель и времени контакта и обратнопропорционально вязкости:

$$\pi r^2 = \frac{3}{2} \frac{\sigma a}{\eta} \tau , \qquad (56)$$

где a – радиус капли, r – радиус перешейка,  $\tau$  – время слияния капель,  $\sigma$  и  $\eta$  – поверхностное натяжение и вязкость жидкости соответственно.



Рис. 86 Схема коалесценции капель одинакового диаметра [132]

r – радиус перешейка, а - радиус капли.

Применимость уравнения Френкеля (56) для описания процесса растекания шлака под действием поверхностных сил по пластинкам из SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO представлены в работе [148]. Наиболее значимым параметром является вязкость, так как она зависит от температуры и от состава, который для шлаков может изменяться по ходу плавки. Вязкость многокомпонентных шлаковых расплавов является структурно чувствительной характеристикой, реагирующей на малые концентрации активных добавок. Например, в работе приводятся результаты исследований [134] влияния состава шлака алюминотермической плавки высокопроцентного феррованадия на извлечение металла в слиток. Добавление 4,73% MgO в шлак состава: 0,11% SiO<sub>2</sub>, 84,46% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,6% CaO, 0,37% TiO<sub>2</sub> повысило извлечение металла в слиток с 96,5% до 99,2%. При этом, интервал затвердевания шлака расширился примерно на 100°С, вязкость понизилась [134].

Таким образом, в реакционном слое образующиеся микрокапли металла постоянно собираются расплавом формирующегося слитка, который

находится в постоянном контакте с реакционным слоем. Поверхностное натяжение металлических и шлаковых расплавов и межфазное натяжение на границе «шлак – металл» велики, поэтому слияние мелких металлических капель сопровождается уменьшением площади раздела и убылью энергии Гиббса  $\Delta G < 0$  [136,133,114]. Параллельно протекает коалесценция капель шлака, процесс их укрупнения в общем случае называется коагуляцией, зависящей от температуры и вязкости шлака. Металлический расплав выжимает из реакционного слоя капли шлака, которые будучи более легкими, поднимаются между расплавом металла и ошлакованной засыпной футеровкой в верхние горизонты горна, рис. 82. Скорость коагуляции (коалесценции) характеризуют полупериодом коагуляции  $\tau_{1/2}$ , в течение которого исходное число частиц уменьшается вдвое [133]. Для случая, когда каждое столкновение частиц сопровождается их соединением, наиболее возможное для перемещения капель ферровольфрама и шлака совместно с газовыми пузырьками в реакционном слое, полупериод коагуляции  $\tau_{1/2}$ записывается следующим образом [133]:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3\eta}{4k_{\rm B}Tn_0},\tag{57}$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость шлака,  $k_{E}$  – константа Больцмана,

T – температура шлака,  $n_0$  – исходное число образовавшихся капель шлака.

Таким образом, полупериод коагуляции зависит от вязкости фаз, образовавшихся в реакционном слое. Для шлакового расплава, вязкость в свою очередь является функцией состава и температуры. Межфазное взаимодействие между шлаком и металлом рассчитывается по значениям их поверхностного натяжения по следующей формуле [114]:

$$\sigma_{un-m} = \sqrt{\sigma_{M}^{2} + \sigma_{un}^{2} - 2\sigma_{M}\sigma_{un} \cdot \cos\alpha} , \qquad (58)$$

где  $\sigma_{M}$ ,  $\sigma_{M\pi}$  – поверхностное натяжение металла и шлака соответственно,  $\sigma_{M-M\pi}$  межфазное взаимодействие «металл - шлак»,

*а* – угол контакта между шлаком и металлом в жидком состоянии.

Работа адгезии шлака к металлу в жидком состоянии определяется из следующего уравнения [114]:

$$W_a = \sigma_{M} + \sigma_{un} - \sigma_{un-M} \tag{59}$$

При затвердевании слитка работа адгезии шлака к металлу определяется из уравнения Юнга [114]:

$$W_a = \sigma_{uu} (1 + \cos\theta), \tag{60}$$

где *θ* – угол краевого смачивания между жидким шлаком и поверхностью затвердевшего ферровольфрама.

Уравнение Я.И. Френкеля (56) совместно с уравнениями (57 - 60) дают теоретическое обоснование роли физико-химических свойств расплава на формирование слитка.

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.

4.6. Сравнение показателей плавки ферровольфрама в типовом и перфорированном гоне

Для производства 200 – 250 кг ферровольфрама ФВ-75 (ГОСТ 17293-93) из вольфрамита (WO<sub>3</sub> 51,8 %, FeO 2,83 %, MnO 13,34 %, CaO 2,32 %, SiO<sub>2</sub> 26,18 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,09 %) используется футерованный огнеупорным кирпичом горн следующих размеров:

H – высота 1000 мм,

D – наружный диаметр 700 мм,

d – диаметр плавильного пространства 500 мм.

Горн устанавливается на основание кварцевого песка с приямком глубиной 200 мм (копильником для металла).

# Таблица 28

1	Концентрат, кг	362
2	Окалина, кг	70
3	Селитра калиевая, кг	10
4	Ферросилиций ФС 75, кг	3
5	Известь, кг	17
6	Плавиковый шпат, кг	10
7	Аl порошок, кг	75
8	Общая масса шихты, кг	547
9	Термичность шихты, кДж/кг	

### Состав шихты и её термичность

После перемешивания в смесителе, шихта засыпается в горн без утрамбовки. Горн закрывается крышкой с отверстием в центре для поджигания шихты и отвода газов. Плавка ведется с барботажным перемешиванием шлако-металлического расплава.

Для сравнения приводятся результаты плавки, выполненной в перфорированном горне аналогичных размеров, с такими же составом, массой и термичностью шихты. Диаметр плавильного пространства d определяется диаметром тонкостенного, удаляемого перед плавкой цилиндра (500 мм). Плавка ведется с дренажным отводом газов из реакционного слоя.

Таблица 29

Сравнительные параметры плавок в горне традиционной конструкции и перфорированном горне с дренажным отводом газов из реакционного слоя

	Параметр плавки	Футерованный	Перфорированный	отклонение
		горн	горн	
1	Время горения шихты, мин.	26	21	-5
2	Линейная скорость перемещения фронта горения шихты, мм/с	0,77	0,94	0,17
3	Скорость проплавления шихты, кг/(м <sup>2</sup> ·мин)	101	126	25
4	Содержание вольфрама в сплаве,	71,6	73,4	1,8
5	Степень извлечения ведущего элемента (W), %	93,4	96,2	2,8
6	Температура расплава ℃	1679	1892	213
7	Температура слитка °С	1959	2056	97

## Выводы по главе 4

1. Разработана конструкция горна с дренажным отводом газов и исследована её работа. Обосновано отрицательное влияние барботажного перемешивания в процессе плавки.

2. Разработаны методики измерения давления газов и температуры в реакционном слое горна. Получены достоверные результаты измерения давления и температуры, определяющие ход плавки.

3. Экспериментально и научно обоснован капиллярный механизм образования слитка.

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

### 5. РАЗВИТИЕ КОНСТРУКЦИ

### 5.1. Конвейерное производство FeW

Интенсификация производства FeW в настоящее время возможна при освоении конвейерного способа производства металла. Практика работы показала, что наиболее подходящие для этой цели развесы слитка 200 – 500 кг. При этом подготовка шихтовых материалов, их дозирование, подготовка горна к плавке проходят в строго регламентированном времени. Плавление в перфорированном горне протекает спокойно, в расчетное время без выбросов газов и выплесков шлако-металллического расплава. Выпуск, разборка горна и удаление металла для дальнейших операций – охлаждение, дробление, рассев, упаковку также является контролируемыми по времени операциями.

Типы конвейеров для работы с жидким металлом отработаны в литейном производстве. Незначительная модернизация таких конвейеров с гарантией надежности их в работе, в сочетании с горном нового типа – путь интенсификации производства ферровольфрама.

#### 5.2. Выплавка вакуумированных тугоплавких металлов и сплавов

При выплавке внепечным алюминотермическим способом сплавов термичность шихты регулируется добавлением селитры и алюминия. Сочетание азота воздуха и выделившегося азота при горении термитных добавок заполняет поровое пространство шихты. Металлический расплав при температурах более 2000°С насыщается азотом, который в процессе охлаждения металла выделяется, обазуя пористость слитка. Горн новой конструкции позволяет подготовить металл для вакуумирования его в В жидком состоянии. конце плавки создается вакуум вокруг газопроницаемого копильника, что в результате делает металл более плотным без остаточного азота. Получен патент на способ [137].

### 5.3. Распространение на производство других сплавов

Способ алюминотермического производства FeW с отводом газов из реакционного слоя может быть распространен на другие сплавы: FeNb, FeV, FeMo, Cr и другие.

### ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработана конструкция горна с дренажным отводом газов и исследована её работа. 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:

- снижение потерь высокоценного металла с отвальными шлаками и выбросами из горна,
- получение более однородного по составу и структуре слитка,
- упрощение технологической подготовки плавки и разделки слитка,
- повышение безопасности работы персонала, улучшение условий труда, уменьшение запыленности рабочей площадки.

2. Установлена закономерность, что мольное отношение  $\frac{nWO_3}{(nFeO+nMnO)}$  в вольфрамитах есть величина постоянная независимо от месторождения и равна 1,0. Вольфрамиты являются твердыми растворами изоморфного ряда FeWO<sub>4</sub> - MnWO<sub>4</sub>, в котором их составы отличаются соотношением FeO/MnO при постоянном содержании WO<sub>3</sub>.

Определена экспериментально термодинамическая активность WO<sub>3</sub>
 в вольфрамите во всем интервале твердых растворов изоморфного ряда
 FeWO<sub>4</sub> – MnWO<sub>4</sub>.

4. Экспериментально установлено последовательное, а не одновременное протекание реакций алюминотермического восстановления

оксидов в составе вольфрамита: WO<sub>3</sub>→ FeO→ MnO. Эта закономерность указывает на возможность управления процессом восстановления оксидов.

5. Из анализа работы типовой конструкции горна следует, что горн конструктивно не предусматривает отвод газов из реакционного слоя. 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 шлакометаллических выбросах из плавильного горна в процессе плавки от структуры металла в слитке. Это свидетельствует о том, что выбросы прерывают нормальное течение процесса восстановления. Барботажное перемешивание расплавов шлака и металла затрудняет управление процессом последовательного восстановления оксидов из вольфрамита, что сопровождается повышенным переходом марганца из шлака в металла.

7. Существующие представления о формировании слитка в процессе плавки основаны на наблюдаемом осаждении капель металла из шлака, являющегося следствием барботажного перемешивания шлакометаллического расплава, а не восстановления металла в результате алюминотермической реакции. Экспериментально и научно обоснован коагуляционный механизм образования слитка.

8. Для исследования процесса течения плавки разработаны методики определения давления газов и температуры в реакционном слое, и выполнены их измерения в горнах различной конструкции.

Литература

- Г.В. Самсонов, В.А. Подергин Металлотермические процессы в химии и металлургии./ Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск: Изд-во «Наука», 1971. с 5 – 25.
- Г.Ф. Игнатенко Ключевскому заводу ферросплавов 25 лет.// Металлотермия./ Сб. тр. Ключевского завода ферросплавов. М.: Металлургия, 1967, Вып 3. с. 5 – 8.
- Ю. Л. Плинер, С. И. Сучильников, Е. А. Рубинштейн. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. Металлургиздат, М: 1963. – 175 с.
- 4. Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лаппо. Алюминотермия. Металлургия, М: 1978. – 424с.
- 5. Ю. Л. Плинер Восстановление окислов металлов алюминием/
  Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко. М: Металлургия 1967. 248 с.
- Игнатенко Г.Ф., Чернега Н.И. Ключевскому заводу ферросплавов 50 лет., Металлотермия./ Тематический сборник научных трудов №17. Челябинск, «Металлургия», Челябинское отделение, 1991. с. 5-7.
- А. С. Дубровин. Металлотермия специальных сплавов. Изд-во ЮУрГУ, Челябинск: 2002. – 254 с.
- Технология вольфрамосодержащих ферросплавов/ В.П. Зайко,
   В.И. Жучков, П.А. Дробышевский и др., Екатеринбург: УРОРАН.
   2005. 557 с.
- Государственный доклад «О состоянии и использовании минеральносырьевых ресурсов Российской Федерации в 2009 год». Вольфрам. М.: Иформационно-аналитический центр «Минерал», 2010. с. 203 – 212.
- Государственный доклад «О состоянии и использовании минеральносырьевых ресурсов Российской Федерации в 2012 год». Вольфрам. М.: Иформационно-аналитический центр «Минерал», 2013. с. 185 – 191.

- 10 а. Государственный доклад «О состоянии и использовании минеральносырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 год». Вольфрам. М.: Иформационно-аналитический центр «Минерал», 2014. с. 203 – 210.
- А.Н. Серегин Первая российская ферросплавная конференция. Металлург 2007 г. № 2, с.89 – 91.
- Геохимия молибдена и вольфрама/ Отв. ред. Щербина В.В. М.: Наука, 1971.- 128 с.
- Барабанов В.Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья. Том 2. Л.: Изд-во ЛГУ. 1975. – 360 с.
- а. Тарасов, М.П. Вольфрамитовые рудопроявления около с. Полски градец. Записки Болгарското геологического общества // М.П. Тарасов, Р.З. Илиев. 1992. Т. 53, №1. С. 11 18.
- Металлургия редких металлов. Зеликман А.Н. Меерсон Г.А., М.: Металлургия, 1973. – 608 с.
- Минеральное сырье. Вольфрам// справочник// М.: Геоинформмарк.
   1998. 37 с.
- X. Батти, А. Принг. Минералогия для студентов, пер. с англ. М.: Изд. МИР, 2001. – 429 с.
- Гумилевский С.А., Киршон В.М., Луговской Г.П. Кристаллография и минералогия. Учеб. пособие для ВУЗов М.: Высшая школа, 1972. – 280 с.
- У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов, пер. с англ. М.: МИР, 1967, - 390 с.
- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 558 с., М.: Издательство «КДУ», 2007. – 721 с.
- Куцмец Д.И. Кристаллография и минералогия. Харьков: Металлургиздат, 1957. – 152 с.
- 21. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983 647 с.

- 22. Куликов В.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник технолога-обогатителя. Л.: Недра, 1978, 206 с.
- Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Выпуск 2. М.: Наука, 1974 – 490 с.
- 24. Slag Atlas, 2nd Edition, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). / Düsseldorf., Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 616 p.
- 25. Атлас шлаков. пер. с нем. М.: Металлургия 1985. 207 с.
- 26. W. Fisher, H. Fleisher. Die Manganverteiluny zwischen Eisenschmelzen und Eisen (II) – oxydschlaken im MnO-Tigel bei 1520-1770°C// Archiv fur das Eizenhüttenwesen. 1961.№.1. Bd 32. Jan. S. 1-10.
- 27. Термическая диссоциация соединений Куликов И.С. М.: «Металлургия», 1969. 576 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золоторев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. Практическое руководство и справочник Изд. С-Пбу, 1995. – 260 с.
- 29. А. Вест Химия твердого тела. Теория и приложение: В 2-х т. Ч.1. Пер. с англ. М.: МИР, 1988 558 с. 10. Твердые растворы с. 436 453.
- В.А. Кожеуров Термодинамика металлургических шлаков Свердловское отд.: «Металлургиздат», Свердловск 1955. – 163 с.
- Кузнецов Ю.С., Кожеуров В.А. Термодинамические свойства твердых растворов закисей марганца в вюстите./ Физико-химические основы производства стали. М.: «Металлургия» 1971. с. 145 – 148.
- А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень, М.Т. Варшавский, Г.Г. Михайлов. Физико-химические свойства вюстита и его растворов/ Свердловск УНЦ АНСССР, 1987. – 230 с.
- Такенов Т.Д., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. Термодинамические свойства твердого раствора МпО – FeO. Доклады АН СССР, 1965 т.165, №6, с. 1325 – 1328.

- 34. Авербух Б.Д., Брайнина Д.З., Антонов В.К., Чуфаров Г.И. Исследование равновесных условий при восстановлении феррита марганца водородом. ЖФХ, 1962. т. 36, № 11, с. 2436 – 2441.
- Рощупкин В.И., Лаврентьев В.И. Определение термодинамических свойств продуктов восстановления феррита марганца. Изв. АНСССР. Неорганические материалы, 1966, т. 2, № 4, с. 712 – 716.
- 36. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. 304 с.
- 37. К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, М.В. Судариков, П.А. Тарасов Исследование алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов. Вестник ЮУрГУ, сер. Металлургия. – 2015, т. 15, №2, с 13 - 19.
- 38. К.Ю. Пашкеев И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов Внепечная алюминотермическая выплавка ферровольфрама с дренажным отводом газов из реакционной зоны. Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, Изд. Уральский Рабочий, 2015, с. 233 – 238.
- 39. Физико-химические методы исследования металлургических процессов./ Арсентьев Л.А., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г., Прошин Л.А., Филиппов Е.С., М.: Металлургия, 1988. – 511 с.
- 40. Диагрммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник.
  Вып. 5. Двойные системы. Ч. І / Ин-т химии силикотов им.
  И.В. Гребенщикова. Л.: Наука, 1985. 284 с.
- 41. К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, М.В. Судариков, П.А. Тарасов Термодинамическая активность WO<sub>3</sub> в вольфрамитах Вестник ЮУрГУ, сер. Металлургия. 2015, т. 15, №4, с. 22 29.
- 42. А.С. Дубровин, Н.А. Чирков, А.П. Бушуев Исследование металлотермических процессов в изотермическом калориметре
большой емкости/ Сб. тр. КлЗФ. Металлотермия, Вып 4. М: Металлургия 1969, с. 45 – 52.

- Н.А. Чирков, А.Н. Русаков, А.С. Дубровин Кинетические особенности металлотермического восстановления шеелита и вольфрамита/ Сб. тр. КлЗФ. Металлотермия, Вып 4. М: Металлургия 1969, с. 57 – 63.
- 44. Термический анализ минералов и горных пород./ Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л., Л.: Недра, 1974. – 399 с.
- 45. Шестак А.Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ, пер. с англ. М.: МИР 1987. - 455 с.
- 46. Браун М., Долимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: МИР, 1983. 360 с.
- 47. Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблад, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе.
   Математическая теория горения и взрыва. М. Наука, 1980. 478 с.
- 48. Б.В. Новожилов Скорость распространения экзотермической реакции в конденсированной фазе// Доклады АН СССР. 1967. т.141 №1. с. 151-153.
- 49. А.Г. Мержанов Новые элементарные модели горения второго рода// Доклады АН СССР. – 1977. т.233 - №6. – с. 1180-1133.
- Н.Н. Бахман, А.Ф. Беляев Горение гетерогенных конденсированных систем М.: Наука, 1967. – 226 с.
- В. П. Зайко, В. И. Жучков, П. А. Дробышевский, В. А. Дробышевский, Ю. И. Воронов Технология вольфрамосодержащих ферросплавов. Екатеринбург, УРО РАН, 2005. – с. 557
- 52. К.Ю. Пашкеев И.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко Давление газов в реакционном слое шихты в процессе внепечной алюминотермической выплавки ферровольфрама, Вестник ЮУрГУ, сер. Металлургия, 2012, вып. 19 № 39, с 31 - 36.

- 53. И.Ю. Пашкеев К.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко Шлакообразование в процессе внепечной алюминотермической выплавки ферровольфрама, Вестник ЮУрГУ, сер. Металлургия, 2013, т. 13, №1, с 29 - 33.
- 54. К.Ю. Пашкеев И.Ю. Пашкеев Газообразование в процессе внепечной алюминотермической выплавки ферровольфрама, Вестник ЮУрГУ, сер. Металлургия, 2012, вып. 18 № 15, с 85 – 90.
- 55. С.А. Салтыков Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов) М.: Металлургия, 1976 272 с.
- Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы.
   Под ред. В. Шатта. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1983 520 с.
- Композиционные материалы. Справочник под ред. Карпиноса Д.М., Киев: «Наукова думка» 1985. – с. 592.
- 58. Поликарпов Д.И., Бахман Н.Н. Распределение пламени вдоль поверхности контакта металлов с твердыми окислителями/ Инженерно-физический журнал, 1962. – т.5, №7, с. 11 – 17.
- 59. Беляев А.И., Фирсанова Л.А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах М.: Металлургиздат, 1959. 142 с.
- Кожевников Г.Н., Ефремкин В.В. К вопросу о роли субоксидов алюминия в алюминотермических процессах/ Изв. АНСССР. Металлы 1972, № 3, с. 42 45.
- Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургических процессах М.: Наука, 1977. 144 с.
- 62. Дубровин А.С., Кузнецов В.Л. Роль давления в теплопередаче в металлургических процессах/ Изв АН СССР Металлы. 1965. №4 с. 82 88.

- 63. Подергин В.А., Корчагин М.А. Восстановление оксидов железа алюминием/ Сб. науч. Тр. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов М.: Наука, 1981, с. 63 – 69.
- 64. А.С. Дубровин, Л.Н. Русаков, Ю.Л. Плинер Миграция алюминия и смачивание в процессе алюминотермического восстановления.
  Известия АН СССР. Металлургия и горное дело 1964, №2, с.51 57.
- 65. Ю.Л. Плинер и А.С. Дубровин О скорости процесса внепечного алюминотермического восстановления. Журнал прикладной химии, 1964, т. XXXVII, №8, с 1708 – 1713.
- Н.А. Чирков, А.Г. Русакова Легирование стали вольфрамом в ковше, Сб. тр. НИИМА, Теория и практика металлургии, Вып. 8. Юж.-Урал. Книжн. Изд-во, 1966, с. 95 – 102.
- 67. А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, А.Г. Мержанов О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. Физика горения и взрыва, 1981, т. 17, №6 – с. 10 - 15.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Пер с англ. М.: Металлургия, 1962, - 608 с.
- Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. Пер с англ. М.: Металлургия, 1973, - 760 с.
- 70. Н.Н. Мурач, У.Д. Верятин Внепечная металлотермия.
   М.:Металлургиздат, 1956. 97с.
- Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. – 390 с.
- 72. В.А. Боголюбов Зависимость температуры алюминотермического процесса от удельной теплоты. Сталь, 1957, №6, с. 531 535.
- 73. В.А. Боголюбов Алюминотермический процесс. Ферросплавное производство/ Труды НТО ЧМ, том XVI. М. 1960, с 218 229.

- 74. А. С. Дубровин. О температуре металлотермических процессов// теория и практика металлургии: науч. тр. /НИИМ. Челябинск, 1960. вып. 2. с.85-94.
- 75. Ю.Л. Плинер, С.И. Сучильников О факторах, определяющих температуру внепечной алюминотермической плавки. Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1961, №11, с. 71 – 75.
- 76. Ю.Л. Плинер, А.С. Дубровин Тепловой расчет алюминотермических шихт ЦНТ ИИ ЧМ М.: Черметинформация 1965, серия 4 (ферросплавное пр-во) информация 4, с. 10.
- 77. А.С. Дубровин, Ю.Л. Плинер Температура внепечного алюминотермического процесса Изв. СО АН СССР. 1962, № 12. с. 9 15.
- 78. А.С. Дубровин Оптимизация теплового режима металлотермических процессов. Тематический отраслевой сб. Снижение потерь при производстве ферросплавов. М.: Металлургия, 1982. – с. 11 – 17.
- 79. Алюминотермическая выплавка ферровольфрама/ А.С. Дубровин,
  Г.И. Игнатенко, Н.И. Субботин и др.// Производство ферросплавов. –
  Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1972. Вып 1 с. 46 54
- Дубровин А.С., Кузнецов В.Л. Снижение газовыделения в металлотермических процессах/ Металлотермия сб. науч. тр. – Челябинск: Металлургия Челяб. отд. 1961. - № 17. – с. 41 – 49.
- 81. Применение плавикового шпата при алюминотермической выплавке хрома/ А.С. Дубровин, В.Л. Кузнецов, В.М. Киселев и др.// Металлотермия, сб. тр. КлЗФ М.:Металлургия, 1969 Вып. 4. с. 82 88.
- В.И. Юхвид Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах. Изв. АНСССР Металлы 1980, №6 с. 61 – 64.
- И.П. Соколов, Н.Л. Пономарев Введение в металлотермию под ред.
   А.М. Чекмарева М.: Металлургия, 1990, 135 с.

- 84. Ю.Л. Плинер, Г.А. Бабушкин, Е.А. Рубинштейн, Б.М. Лепинских, Г.Ф. Игнатенко Коагуляция металлических капель в металлотермическом расплаве/ Металлотермия. Сб. тр. Кл 3Ф Вып. второй, М.: Металлургия, 1965, с. 57 – 66.
- 85. Ю.Л. Плинер и С.И. Сучильников Оценка скорости падения капель ферротитана в расплавленном шлаке ДАН СССР, 1960, т. 135, №5, с. 1187 1189.
- 86. Ю.Л. Плинер Теплове потери алюминотермического процесса/ Алюминотермия Сб. тр. Кл 3Ф, Вып. 3, М.: Металлургия, 1967 с. 9-20.
- А.С. Дубровин, В.Л. Кузнецов, В.И. Езиков и др. Влияние солевых добавок на скорость алюминотермических процессов. Изв. АН СССР. Металлы 1968. №5, с 79 – 88.
- А.В. Горох, Л.Н. Русаков Петрографический анализ процессов в металлургии. М.: Металлургия, 1973, - 288 с.
- Ферросплавы, шлаки, огнеупоры: Атлас микроструктур, дифракционных характеристик./ И.Г. Вертий, Т.Л. Рождественская, Г.Г. Михайлов, В.И. Васильев. – Челябинск. Изд. «Металл», 1994. – 112 с.
- В.Д. Смоляренко, А.М. Якушев, Ф.П. Еднерал Вязкость известковоглиноземистых шлаков с добавлением SiO<sub>2</sub>, MgO и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1964, №9, с. 63 – 67.
- 91. В.Г. Корпачев, С.И. Попель, О.А. Есин Поверхностная и объемная вязкость простейших железистых шлаков Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1962, №1, с 41 – 47.
- 92. Р.А. Лютиков, Л.М. Цылев Вязкость и электропроводность расплавов системы окись магния – кремнезем – окись алюминия. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, №1, с. 41 – 52.
- 93. Н.Л. Жило, И.С. Острецова, Г.В. Чарушникова, Р.Ф. Першина Вязкость и электропроводность шлаков системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

при высоком содержании MgO. Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1982, №4, с. 35 – 40.

- 94. Н.Л. Жило Влияние окиси кальция и фтористого кальция на вязкость шлаков системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. Сб. тр. Теория и практика металлургии Вып. IV, Металлургиздат, Свердловск, 1961, с. 101 – 114.
- 95. В.И. Кулинич, Н.Л. Жило, В.Г. Мизин, Г.Н. Кожевников, Я.И. Островский, И.С. Острецова. Влияние состава шлаков системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> на их физико-химческие свойства. Производство Тематичесий отраслевой сборник, <u>№</u>8. ферросплавов, M.: Металлургия, 1980, с. 19 – 24.
- 96. Бобкова О.С. Вязкость шлаков системы MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub>/ О.С. Бобкова // Фзико-химические основы производства стали. Тр. III конф. по физико-химичесим основам производства стали. М.: Изд-во АН СССР. 1957, с. 488 – 496.
- 97. Жило Н.Л., Острецова И.С., Першина Р.Ф., Чарушникова Г.В. Свойства шлаков углеродистого феррохрома с добавками извести и щелочей/ Новое в технологии ферросплавного производства. Тематичесий отраслевой сб. - М.: Металлургия, 1983, с. 16 – 20.
- 98. В.П. Чернобровин, А.И. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев Исследование вязкости и температуры затвердения высокоглиноземистых расплавов системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с добавлением оксидов натрия и кальция. Высокотемпературные расплавы. – 1997. №1, с. 47 – 53.
- 99. М.Я. Остроухов Процесс шлакообразования в доменной печи М.: Металлургиздат 1963. – 223 с.
- 100. Ю.Л. Плинер, С.В. Штенгельмейер, С.В. Михайликов, Г.Ф. Игнатенко и Е.А. Рубинштейн. Вязкость алюминотермических шлаков. Сталь, 1966, №4, - с. 329 – 330.

- 101. Н.А. Торопов и И.А. Бондарь. Влияние фтористого кальция на процесс кристаллизации в тройной системе CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 205 – 212.
- 102. А.Г. Шалимов, В.Г. Куклев Вязкость известково-глиноземистых шлаков Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо. 1962, №5. – с. 43 – 51.
- 103. В.Д. Смоляренко, А.М. Якушев, Ф.П. Еднерал Плотность и поверхностное натяжение известково-глиноземистых шлаков с добавками SiO<sub>2</sub>, MgO и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1965, №1, с. 53 – 60.
- 104. К.К. Прохоренко, И.Я. Ищук, В.В. Чебурко Неметаллические включения и процессы их удаления из жидкой стали./ Вопросы производства стали. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1965, с. 165 – 178.
- 105. В.В. Корроль Влияние межфазного натяжения на скорость удаления включений из стали/ Теория металлургических процессов. Сб. тр. ЦНИИМЧМ, Вып. 50. М.: Металлургия 1967, с. 104 – 108.
- 106. В.К. Комельков, Г.Б. Ширер, А.Г. Шалимов, С.Г. Воинов Роль поверхностных явлений при обработке сталей синететическими извесково-глиноземистыми шлаками, содержащими кремнезем, окись магния и фтористый кальций/ Теория металлургических процессов. Тематич. отраслевой сб-к, №1, М.: Металлургия, 1972. – с. 47 – 50.
- 107. З.А. Мушкудиани, В.А. Мчедлишвили, А.А. Вертман, А.М. Самарин Влияние межфазной энергии на скорость движения твердых частич в жидкой среде. Физико-химические основы производства стали, М.: Наука, 1971 с. 181 – 187.

- 108. Барышников, А.А. Дерябин, С.И. Попель, М.И. Панфилов Кинетические особенности оседания металлических включений в шлаках. Изв. АН СССР. Металлы, 1970, №2, с. 106 – 115.
- 109. Л.Б. Никулина, Ю.В. Лапкина, П.В. Аганичев, М.Ш. Кац Определение количества дисперсных корольков в отвальных шлаках феррохрома и ферротитана/ Шлаки черной металлугрии, их переработка и применение Сб. тр. УНИИЧермет, Свердловск, 1971, т. 12, - с. 163 – 168.
- 110. Р.А. Сайдулин, А.А. Дерябин, С.И. Попель, Л.Б. Никулина Влияние физико-химических свойств расплавов на запутывание капель феррохрома в шлаках/ Шлаки черной металлугрии, их переработка и применение Сб. тр. УНИИЧермет, Свердловск, 1971, т. 12, - с. 104 – 109.
- 111. А.А. Дерябин, С.И. Попель, В.Г. Барышников, Р.А. Сайдулин Потери металлов со шлаками и пути их снижения/ Шлаки черной металлугрии, их переработка и применение Сб. тр. УНИИЧермет, Свердловск, 1972, т. 14, - с. 23 – 27.
- 112. Итоги науки и техники. Сер. металлургия. С.И. Попель Теория металлургических процессов 1969. М.: ВИНИТИ, 1971, 132 с.
- 113. Итоги науки и техники. Сер. Теория металлургических процессов, Том 4. С.И. Попель Поверхностные явления в высокотемпературных процессах. М.: ВИНИТИ, 1978. – с. 99 – 199.
- 114. Поверхностные явления в расплавах. Попель С.И. М.: Металлургия, 1994, 440 с.
- 115. С.И. Попель Поверхностные явления в процессах производства стали./
  Физико-химические основы производства стали. М.: «Наука». 1979,
  с. 71 79.

- 116. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов пер. с Англ. М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
- 117. С.И.Попель Поверхностное натяжение шлаковых расплавов/ Металлургические шлаки и применение их в строительстве под. Общ. Ред. А.А. Марченко М.: «ГОССТРОЙИЗДАТ».
- 118. С.Б. Якобашвили Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. Киев, изд. «Техніка», 1970 208 с.
- 119. Электротермия неорганических материалов А.Н. Порада, М.И. Гасик М.: «Металлургия» 1990, - 232 с.
- 120. И.С. Бедов, В.Н. Помогаев, В.П. Зайко Выплавка ферровольфрама с низким содержанием марганца. Черметинформация, серия 5, Информация 5 (Ферросплавное производство). М., 1967, - 9 с.
- 121. В.В. Лапин, В.П. Зайко Шлаковый режим выплавки ферровольфрама/ Сб. Тр. ЧЭМК Вып. 1. Челябинск. Южно-Уральское книж. изд-во, 1968, с. 26 – 38.
- 122. В.А. Боголюбов Получение ферровольфрама из шеелита и вольфрамита/ Труды первой всесоюзной конференции по ферросплавам. Москва – Ленинград, Глав. ред. литературы по черной металлургии, 1935, с. 363 – 387.
- 123. Д.Я. Островский, А.В. Павлов, В.А. Григорян Влияние основности шлакового расплава на распределение вольфрама между металлом и шлаком. Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1993, №8, с. 34 – 35.
- 124. Ю.Л. Плинер, Е.А. Рубинштейн Распределение элементов в слитках металлотермических ферросплавов Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, «Наука». 1971, с. 252 – 256.
- 125. А.С. Дубровин, Г.Ф. Игнатенко, Н.И. Субботин и др. Алюминотермическая выплавка ферровольфрама/ Производство

ферросплавов Вып. 1., Челябинск, Южно-Уральское кн. изд-во 1972 с. 46 – 54.

- 126. А.С. Дубровин, Н.А. Чирков, А.П. Бушуев и др. Качество алюминотермических сплавов с редкими металлами/ Производство ферросплавов, №2 М.: Металлургия, 1973, с. 128 – 138.
- 127. Патент РФ №2455361 Алюминотермических 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 опубл. 27.10.2012, Бюл. №3.
- 128. К.Ю. Пашкеев И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов Алюминотермический способ получения металлов с отводом газов из реакционной зоны. Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2013, с. 195 – 199.
- 129. И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев Выплавка ферровольфрама внепечным способом в перфорированном горне. Наука ЮУрГУ, Челябинск Издательский центр ЮУрГУ, 2013, Т.2, с. 70 – 73.
- 130. К.Ю. Пашкеев Алюминотермическая выплавка ферровольфрама с организацией дренажного отвода газов из реакционной зоны./ Тр. 10-й международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ'13) С.-Пб Изд. Политехнич. ун-та. 2013, с. 213 – 218.
- 131. Пашкеев К.Ю. Оптимизация выплавки ферровольфрама алюминотермическим способом из вольфрамитовых концентратов/ Тр. XVIII международ. Форума по проблемам науки, техники и образования/ под ред. В.В. Вишневского - М.: Академия наук о земле 2014, с. 98 – 101.
- 132. Я. Френкель Вязкое течение в кристаллических телах Журнал экспериментальной и теоретической физики. Вып. 1, 1946, с. 29 38.

- 133. Попель С.И. Физикохимия дисперсных систем в металлургии, Екатеринбург изд. ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2002, – 52 с.
- 134. О.А. Архипов, И.М. Березин, С.В. Штенгельмейер Влияние физикохимических свойств шлака на разделение жидких фаз при производстве высокопроцентного феррованадия алюминотермическим методом/ Поверхностные явления в металлугрических процессах М.: Металлургиздат, 1963, с. 262 – 265.
- 135. Б.С. Митин Свойства окиси алюминия в жидком состоянии/ Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси изд. «Мецниеребра», 1977. с. 311 – 318
- 136. С.И. Попель, В.В. Павлов, В.Н. Кожурков, В.П. Немченко Некоторые вопросы теоретического и экспериментального исследования поверхностных явлений/ Поверхностные явления в расплавах, Киев, «Наукова думка», 1968, с. 86 – 105.
- 137. Патент РФ №2557856 Способ металлотемического получения металлов и сплавов в вакуумированием их в жидком состоянии и устройство для его осуществления/ И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, Ю.И. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко опубл. 27.07.2015 Бюл. №21.
- 138. Жидкий металл и шлаки. Справочник/ Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С. В. М.: Металлургия, 1977, - 128 с.
- 139. Физические свойства расплавов системы CaO SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO CaF<sub>2</sub>: Справ. изд./ Акбердин А.А., Куликов И.С., Ким В.А., Надырбеков А.К., Ким А.С., М: Металлургия 1987, 144 с.
- 140. Высокотемпературные материалы, ч.Ш Получение и физикохимические свойства высокотемпературных материалов Елютин В.П., Костиков В.И., Лысов Б.С., Маурах М.А., Митин Б.С., Мозжухин Е.И. М. Металлургия, 1973, - 464 с.

- 141. Сплавы для термопар. Справ. изд. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М.М.: Металлургия, 1983, 360 с.
- 142. В.С. Чистяков Краткий справочник по теплотехническим измерениям.М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
- 143. Тугоплавкие покрытия. Самсонов Г.В., Эпик А.П., М.: Металлургия, 1973, 400 с.
- 144. Преобразователи термоэлектрические ГОСТ 3044 84. М.: Издательство стандартов, 1987, 78 с.
- 145. Материалы для электротермических установок: Справ. изд./
  Н.В. Большакова, К.С. Борисанова, В.И. Бурцев и др. Под ред.
  М.Б. Гутмана, М.: Энергоатомиздат, 1987, 296 с.
- 146. В.Л. Колоярцев, С.В. Безобразов Пути снижения серы в углеродистом феррохроме. Теория и практика металлургии Вып.VI. Челябинск: 1963, с. 87 – 92.
- 147. В.Л. Колоярцев, В.П. Нахабин, В.Ф. Шолохов и др. Десульфурация углеродистого феррохрома шлаками рафинированного феррохрома вне печи. Теория и практика металлургии Вып. 8. Южно-Уральское книжное изд-во. 1966, с. 69 – 74.
- 148. Ю.В. Сорокин, В.В. Хлынов, О.А. Есин О растекании расплавленных шлаков под действием поверхностных сил/ Поверхностные явления в расплавах, Киев, Наукова думка, 1968, с. 359 – 364.

Приложение 1

	Химический состав русских вольфрамитов Данные химического анализа вольфрамита, вес. %																				
								Į	(анные х	имическо	ого анал	иза вольс	фрамита,	вес. %							
№ п. п.	Номер образца	Место взятия образца или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	$Nb_2O_5$	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+n (MnO)	n(FeO)/ n(MnO)	x(MnO)	MgO	CaO	Сумма	MnWO <sub>4</sub> , %
	I. Букукинское ме	есторождение. Забайкалье																			
1	283в/53	53 жила, штр. 17	76,6	0,330	0,48	0,01	0	0	0	0,0085	16,49	0,229	6,89	0,097	0,326	2,360	0,148	0,3	0	100,77	29
2	2776/53	53 жила, штр. 15	76,6	0,330	0,34	0,009	0	0	0	0,0081	16,05	0,223	7,6	0,107	0,330	2,083	0,162	0,4	0	101	32
4	696-B	7 жила, штр. 34, блок 29	77,6	0,334	0,003	0,002	0,12	0,36	0,1	0	12,23	0,170	8,72	0,123	0,293	1,383	0,196	0,55	0,34	99,92	37
10	262/53	7 жила, штр. 7	76,73	0,331	0	0	0	0	0	0	13,29	0,185	10,76	0,152	0,336	1,218	0,227	0	0	100,78	45
5	670-В	7 жила, штр. 6	77,1	0,332	0,021	0,002	0,16	0,24	0,1	0	12,22	0,170	10,5	0,148	0,318	1,148	0,228	0,31	0,1	100,55	44
15	9161 ИГЕМ/57	Материал Д. О. Онтоева	75,05	0,323	0	0	0	0,51	0	0	11,63	0,162	10,7	0,151	0,312	1,072	0,237	0	0	99,64	45
6	697-a	7 жила, штр. 6, блок 26	76,2	0,328	0,012	0,002	0,17	0,16	0,1	0	11,62	0,161	10,98	0,155	0,316	1,044	0,240	0,5	0,1	99,64	47
11	257/53	7 жила, штр. 7	76,68	0,331	0	0	0	0	0	0	12,47	0,173	11,64	0,164	0,337	1,056	0,246	0	0	100,79	49
16	ИГЕМ/39	Штольня № 3, материал Н.А. Смольянинова	76,12	0,328	0,07	0	0,04	0,34	0,37	0	11,38	0,158	11,63	0,164	0,322	0,965	0,252	0,07	0,33	100,37	49
12	257-A/53	7 жила, штр. 7	76,77	0,331	0,024	0,002	0,16	0,16	0,1	0	10,86	0,151	12,1	0,170	0,321	0,885	0,261	0,5	0,1	100,58	51
7	669-E	7 жила, штр. 6	76,2	0,328	0,007	0,002	0,16	0,2	0,1	0	11,08	0,154	12,91	0,182	0,336	0,846	0,274	0	0,1	100,56	55
17	8904 ИГЕМ/56	Материал Д. О. Онтоева	76,15	0,328	0	0	0	0	0	0	10,58	0,147	12,77	0,180	0,327	0,817	0,275	0	0	100,32	54
18	8414 ИГЕМ/56	Материал Д. О. Онтоева	75,56	0,326	0	0	0	0	0	0	10,6	0,147	12,87	0,181	0,328	0,812	0,277	0	0	99,03	55
13	666-A	7 жила, штр. 3	75,58	0,326	0,009	0,002	0,18	0,72	0,1	0	10,25	0,142	12,91	0,182	0,324	0,783	0,280	0,53	0,1	100,18	54
14	7-20/53	7 жила. штр. 20	76,15	0,328	0,046	0,004	0	0	0	0	10,05	0,140	13,4	0,189	0,328	0,740	0,287	0	0	99,65	58
8	668	7 жила, штр. 6, блок 25	76,3	0,329	0,002	0,002	0,17	0,36	0,1	0	9,35	0,130	14,04	0,198	0,328	0,657	0,301	0,26	0,1	100,48	59
3	289/53	3 жила, штр. 18	76,52	0,330	0,18	0,014	0	0	0	0,0009	9,48	0,132	14,35	0,202	0,334	0,651	0,305	0	0	100,54	61
19	2174	18 карьер	76,4	0,329	0,067	0,007	0	0	0	0,0028	8,35	0,116	14,64	0,206	0,322	0,562	0,317	0	0	99,47	63
20	627п/56	18 карьер	76,52	0,330	0,15	0,005	0	0	0	0,0029	8,32	0,116	15,57	0,219	0,335	0,527	0,330	0,3	0	100,86	66
9	669-B	7 жила, штр. 6, восстающ. 29	76,1	0,328	0,009	0,002	0,16	0,2	0,1	0	7,19	0,100	15,66	0,221	0,320	0,453	0,340	0,46	0,36	100,14	66
21	9398 ИГЕМ/57	Материал Д. О. Онтоева	75,96	0,327	0	0	0	0,26	0	0	6,35	0,088	17,2	0,242	0,330	0,364	0,368	0	0	99,77	73
22	9397 ИГЕМ/57	Материал Д. О. Онтоева	75,99	0,328	0	0	0	0,26	0	0	5,38	0,075	18,06	0,254	0,329	0,294	0,387	0	0	99,69	77
23	9162 ИГЕМ/57	Материал Д. О. Онтоева	75,54	0,326	0	0	0	0,44	0	0	4,3	0,060	18,78	0,265	0,324	0,226	0,407	0	0	99,06	81
24	9164 ИГЕМ/57	Материал Д. О. Онтоева	75,62	0,326	0	0	0	0,44	0	0	3,09	0,043	20,02	0,282	0,325	0,152	0,433	0	0	99,17	85
25	303б/53-Ка	Жила Озерная	75,55	0,326	0,055	0,008	0	0	0	0,0018	3,37	0,047	20,48	0,288	0,335	0,162	0,436	0	0	99,46	88
26	303б/53-Ко	Жила Озерная	76,25	0,329	0,035	0,004	0	0	0	0,0023	2,86	0,040	20,66	0,291	0,331	0,137	0,441	0	0	100	88

																		П	родолже	ние прил	южения 1
							-	Дан	нные хим	ическог	э анализ	а вольфр	амита, в	ec. %							
№ п. п.	Номер образца	Место взятия образца или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO) +n(Mn O)	n(FeO)/n( MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	MnWO <sub>4</sub> , %
	II. Белухинское	месторождение. Забайкалье																			
27		Жила № 3	75,98	0,328	0	0	0	0	0	0	19,87	0,276	4,2	0,059	0,335	4,665	0,089	0	0	100,05	17
29		Жила А, шт. 6	75,61	0,326	0	0	0	0	0,1	0	17,49	0,243	6,25	0,088	0,331	2,760	0,134	0,45	0,36	100,26	26
.30		Жила А, шт. 27	76,2	0,328	0,04	0	0,05	0,29	0,26	0	17,1	0,238	6,4	0,090	0,328	2,635	0,137	0,06	0,34	100,66	27
28		Жила № 49	75,84	0,327	0	0	0	0	0	0	16,64	0,231	7,22	0,102	0,333	2,273	0,154	0	0	99,7	31
31		Жила А, шт. 34	75,75	0,327	0	0	0	0	0	0	16,05	0,223	7,57	0,107	0,330	2,091	0,163	0,22	0,29	99,88	32
32		Жила А, шт. 28	76,1	0,328	0,04	0	0,06	0,4	0,24	0	14,22	0,198	8,9	0,125	0,323	1,576	0,193	0,1	0,4	100,47	37
33		Жила № 4	75,77	0,327	0	0	0	0	0	0	14,04	0,195	10	0,141	0,336	1,385	0,213	0	0	99,81	42
50		Жила С, шт. 31, штр. СЗ	75,64	0,326	0	0	0	0	0	0	13,58	0,189	9,94	0,140	0,329	1,347	0,214	0,07	0,18	99,41	43
35	732/56	Жила № 88в, штр. 85	76,95	0,332	0,1	0,003	0	0	0	0,0033	13,42	0,186	10,12	0,143	0,329	1,308	0,216	0	0		
36	518-д/53	Жила № 88, штр. 118	76,8	0,331	0,02	0,002	0,18	0,24	0,1	0	12,52	0,174	10,39	0,146	0,320	1,188	0,225	0,38	0,1	100,53	44
. 44	129/56	Жила № 88в, штр. 82	75,11	0,324	0,11	0,005	0	0	0	0,0039	13,72	0,191	10,67	0,150	0,341	1,268	0,226	0	0	99,62	48
42	509-B/53	Жила № 88, штр. 100	76,4	0,329	0,008	0,002	0,16	0,28	0,1	0	12,66	0,176	10,65	0,150	0,326	1,172	0,229	0	0,1	100,17	45
37	509-Г/53	Жила № 88, штр. 118	77	0,332	0,021	0,002	0,12	0,2	0,1	0	12,44	0,173	10,65	0,150	0,323	1,152	0,229	0,08	0,1	100,51	45
38	509-Д/53	Жила № 88, штр. 118	77,1	0,332	0,003	0,002	0,17	0,2	0,1	0	12,08	0,168	10,65	0,150	0,318	1,119	0,231	0,34	0,1	100,54	45
43	738/56	Жила № 88, штр. 100а	76,23	0,329	0,02	0,002	0	0	0	0	12,89	0,179	10,98	0,155	0,334	1,158	0,234	0	0	100,12	47
39	509/53	Жила № 88в. штр. 118	76,7	0,331	0,08	0,008	0	0	0	0,0015	12,6	0,175	11,05	0,156	0,331	1,124	0,235	0	0	100,43	47
46	721-8/56	Жила № 88, блок 3	76,7	0,331	0,002	0,002	0,16	0,24	0,1	0	11,66	0,162	11,3	0,159	0,321	1,018	0,244	0,37	0,1	100,43	48
45	721-Г/56	Жила № 88, блок 3	76,8	0,331	0,003	0,002	0,16	0,36	0,1	0	11,6	0,161	11,3	0,159	0,320	1,012	0,244	0,27	0,1	100,49	47
47	744-A/56	Жила № 88, блок 13	76,7	0,331	0,002	0,002	0,12	0,32	0,1	0	11,51	0,160	11,47	0,162	0,321	0,990	0,248	0,36	0,1	100,48	48
40	721/56	Жила № 88, штр. 118	77,3	0,333	0	0	0	0	0	0	12,42	0,173	11,96	0,168	0,341	1,024	0,250	0	0	100,98	50
	Стрекоза"	Жила № 88, поверхность	77,02	0,332	0,061	0,008	0	0	0	0,0021	11,54	0,160	11,89	0,167	0,328	0,957	0,254	0	0	99,52	51
49	733/56	Жила № 88, подэтаж	75,68	0,326	0,08	0,003	0	0	0	0,0063	10,55	0,147	12,76	0,180	0,326	0,815	0,275	0	0	99,07	55
.53	545/53	Жила № 8	77,33	0,333	0,005	0,002	0,014	0,18	0,1	0	8,78	0,122	13,39	0,189	0,311	0,647	0,293	0,12	0,13	100,04	57
34	5296/53	Жила № 4	76,52	0,330	0,07	0,03	0	0,2	0	0	9,2	0,128	13,92	0,196	0,324	0,652	0,300	0	0	99,91	60
41	518/53	Жила № 88, штр. 118	75,4	0,325	0,091	0,008	0	0	0	0,002	9,7	0,135	14,06	0,198	0,333	0,680	0,301	0	0	99,26	60
51		Жила С, шт. 31, штр. ЮВ	76,15	0,328	0,03	0	0,05	0,34	0,2	0	7,1	0,099	16,12	0,227	0,326	0,434	0,347	0,04	0,4	100,46	68
54		Жила R	76,01	0,328	0	0	0	0	0	0	5,68	0,079	18,24	0,257	0,336	0,307	0,387	0	0	99,93	78
52		жила С, шт. 31, штр. ЮВ	75,99	0,328	0	0	0	0,08	0	0	4,58	0,064	19,71	0,278	0,341	0,229	0,415	0,04	0,25	100,65	83

			Продолже														ние прил	южения 1			
		Место взятия образца						Да	нные хи	мическог	о анализ	за вольфр	рамита, н	зес. %							M WO
№ п. п.	Номер образца	или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+ n(MnO)	n(FeO)/n (MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	MnWO <sub>4</sub> , %
	III. Антонова Гора.																				
	Забайкалье			0.000				0												00.66	
55	802/56	Шт. Вспом., штр. 4	75,61	0,326	0	0	0	0	0	0	16,75	0,233	6,3	0,089	0,321	2,622	0,137	0	0	98,66	27
57	845/56	Жила№ 2, штр. 1	76,16	0,328	0	0	0	0	0	0	15,45	0,215	7,53	0,106	0,321	2,023	0,163	0	0	99,14	32
56	802-B	Шт. Вспом., штр. 4	75,56	0,326	0,54	0,056	0,018	0,24	0,42	0	15,19	0,211	7,58	0,107	0,318	1,976	0,166	0	0	99,61	32
60	8493/56	Жила № 80, штр. 12	75,38	0,325	0,7	0,02	0	0	0	0,003	15,47	0,215	8,47	0,119	0,334	1,801	0,181	0	0	100,04	36
58	8396/56	Жила№ 2, штр. 1	75,71	0,326	0,55	0,02	0	0	0	0,0016	15,17	0,211	8,47	0,119	0,330	1,766	0,182	0	0	99,92	36
59	8336/56	Жила № 2, штр. 2	75,65	0,326	0,42	0,06	0	0	0	0,0014	14,21	0,197	9,18	0,129	0,327	1,526	0,198	0	0	99,53	38
61	856/56	Жила № 80а, штр. 1	75,92	0,327	0	0	0	0	0	0	13,62	0,189	9,36	0,132	0,321	1,435	0,203	0	0	98,9	40
	IV. Прочие месторо	эждения Забайкалья																			
62	1545-а	Шерловая Гора	75,55	0,326	0	0	0	0	0	0	21,31	0,296	2,37	0,033	0,329	8,867	0,051	0	0	99,23	10
63	1545-6	Шерловая Гора	74,46	0,321	0	0	0	0,26	0	0	21,12	0,293	2,94	0,041	0,335	7,084	0,063	0	0,48	99,26	12
64	1540	Шерловая Гора	75,84	0,327	0,6	0,038	0,01	0,24	0,22	0	20,3	0,282	3,3	0,046	0,328	6,066	0,071	0,01	0,2	100,76	14
66	2921		76,01	0,328	0,19	0,005	0	0,8	0,25	0	18,02	0,250	4,75	0,067	0,317	3,741	0,104	0,2	0,45	100,67	20
65	695	Куналей	75,88	0,327	0,038	0,002	0,023	0,08	0,03	0	18,55	0,258	4,99	0,070	0,328	3,666	0,107	0,23	0,28	100,1	18
67	2010/70	Барун-Шивея	75,93	0,327	0,06	0,002	0,032	0,2	0	0	17,89	0,248	5,97	0,084	0,333	2,955	0,127	0	0,06	100,14	26
69	11к-70	Куранжа	75,12	0,324	0,048	0,007	0,04	0,08	0,09	0	16,37	0,227	6,63	0,093	0,321	2,435	0,145	0,34	0,83	99,56	28
70	б/н		74,91	0,323	0,042	0,003	0,034	0,32	0,04	0	16,01	0,222	6,98	0,098	0,321	2,262	0,153	0,2	1,25	99,78	29
68	2010/71		75,67	0,326	0,011	0,003	0,05	0,4	0,05	0	15,29	0,212	8,56	0,121	0,333	1,761	0,183	0,28	0,11	100,43	36
71	2910-Д	Молодежное	74,22	0,320	0,25	0,016	0	0,56	0,35	0	14,59	0,203	10,15	0,143	0,346	1,417	0,215	0,23	0,27	100,64	42
72	23	Ангатуй	76,16	0,328	0,04	0,002	0,03	0,16	0,2	0	13,25	0,184	10,47	0,147	0,331	1,248	0,224	0,03	0,24	100,58	44
74	71	Дедова Гора	75,52	0,326	0,45	0,135	0,006	0,92	0,26	0	10,92	0,152	11,98	0,169	0,320	0,899	0,261	0,01	0	100,21	50
73	Б. о.		74,91	0,323	0,54	0,1	0	0	0,26	0	11,31	0,157	12,48	0,176	0,333	0,894	0,268	0,16	0,4	100,16	53
75	1254/56	Тутхалтуй	77	0,332	0	0	0	0	0	0	7,18	0,100	16	0,225	0,325	0,443	0,343	0	0	100,18	68
76	2903-Б	Шумиловка	75,68	0,326	0,068	0,005	0	0,48	0,18	0	7,22	0,100	16,33	0,230	0,330	0,436	0,350	0,16	0,34	100,46	68
77	б/н	Барун-Ундур	75,52	0,326	0,084	0,03	0	0,5	0,18	0	3,22	0,045	20,67	0,291	0,336	0,154	0,440	0,12	0,36	100,67	86
78			75,93	0,327	0,115	0,016	0	0,3	0	0	2,66	0,037	20,92	0,295	0,332	0,125	0,447	0	0,1	100,04	89

		Продолжение														ение при	иложения 1				
	TT	Место взятия образца						Да	нные хи	мическо	го анали:	за вольфј	рамита,	вес. %							MaWO
№ п. п.	Номер образца	или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+ n(MnO)	n(FeO)/n (MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	Min WO <sub>4</sub> , %
	IV. Про	очие месторождения																			
62	1545-a	Шерловая Гора	75,55	0,326	0	0	0	0	0	0	21,31	0,296	2,37	0,033	0,329	8,867	0,051	0	0	99,23	10
63	1545-6	Шерловая Гора	74,46	0,321	0	0	0	0,26	0	0	21,12	0,293	2,94	0,041	0,335	7,084	0,063	0	0,48	99,26	12
64	1540	Шерловая Гора	75,84	0,327	0,6	0,038	0,01	0,24	0,22	0	20,3	0,282	3,3	0,046	0,328	6,066	0,071	0,01	0,2	100,76	14
66	2921		76,01	0,328	0,19	0,005	0	0,8	0,25	0	18,02	0,250	4,75	0,067	0,317	3,741	0,104	0,2	0,45	100,67	20
65	695	Куналей	75,88	0,327	0,038	0,002	0,023	0,08	0,03	0	18,55	0,258	4,99	0,070	0,328	3,666	0,107	0,23	0,28	100,1	18
67	2010/70	Барун-Шивея	75,93	0,327	0,06	0,002	0,032	0,2	0	0	17,89	0,248	5,97	0,084	0,333	2,955	0,127	0	0,06	100,14	26
69	11к-70	Куранжа	75,12	0,324	0,048	0,007	0,04	0,08	0,09	0	16,37	0,227	6,63	0,093	0,321	2,435	0,145	0,34	0,83	99,56	28
70	б/н		74,91	0,323	0,042	0,003	0,034	0,32	0,04	0	16,01	0,222	6,98	0,098	0,321	2,262	0,153	0,2	1,25	99,78	29
68	2010/71		75,67	0,326	0,011	0,003	0,05	0,4	0,05	0	15,29	0,212	8,56	0,121	0,333	1,761	0,183	0,28	0,11	100,43	36
71	2910-Д	Молодежное	74,22	0,320	0,25	0,016	0	0,56	0,35	0	14,59	0,203	10,15	0,143	0,346	1,417	0,215	0,23	0,27	100,64	42
72	23	Ангатуй	76,16	0,328	0,04	0,002	0,03	0,16	0,2	0	13,25	0,184	10,47	0,147	0,331	1,248	0,224	0,03	0,24	100,58	44
74	71	Дедова Гора	75,52	0,326	0,45	0,135	0,006	0,92	0,26	0	10,92	0,152	11,98	0,169	0,320	0,899	0,261	0,01	0	100,21	50
73	Б. о.		74,91	0,323	0,54	0,1	0	0	0,26	0	11,31	0,157	12,48	0,176	0,333	0,894	0,268	0,16	0,4	100,16	53
75	1254/56	Тутхалтуй	77	0,332	0	0	0	0	0	0	7,18	0,100	16	0,225	0,325	0,443	0,343	0	0	100,18	68
76	2903-Б	Шумиловка	75,68	0,326	0,068	0,005	0	0,48	0,18	0	7,22	0,100	16,33	0,230	0,330	0,436	0,350	0,16	0,34	100,46	68
77	б/н	Барун-Ундур	75,52	0,326	0,084	0,03	0	0,5	0,18	0	3,22	0,045	20,67	0,291	0,336	0,154	0,440	0,12	0,36	100,67	86
78			75,93	0,327	0,115	0,016	0	0,3	0	0	2,66	0,037	20,92	0,295	0,332	0,125	0,447	0	0,1	100,04	89

			Продолжение при												ложения 1						
		Место взятия образца						Д	анные хи	имическо	го анали	іза вольф	рамита,	вес. %							MnWO4
№ п. п.	Номер образца	или литературный источник	WO3	n(WO <sub>3</sub> )	$Nb_2O_5$	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+n (MnO)	n(FeO)/n (MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	%
	V. Бом-Горхонское месторождение. Забайкалье																				
79	137-Л	К. 1723, кварцевый прожилок	76,41	0,329	0,021	0,002	0,068	0,3	0,1	0	5,52	0,077	17,57	0,247	0,324	0,310	0,379	0,19	0,27	100,45	74
80	18-A	К. 467, штокверк СВ участка	76,85	0,331	0,205	0,014	0,083	0,1	0,09	0	3,57	0,050	19,05	0,268	0,318	0,185	0,413	0,04	0,15	99,92	80
95	125-P	Ш. 12, жила № 1	76,89	0,331	0,014	0,002	0	0,12	0	0	1,8	0,025	20,04	0,282	0,307	0,089	0,442	0,66	0,48	100,01	83
98	211-Б	Кила № 1, штр. 2/1, 465	77,2	0,333	0,016	0,002	0,012	0,08	0,05	0	2,2	0,031	20,77	0,293	0,323	0,104	0,446	0,06	0,07	100,46	88
97	214-И	Кила № 1, штр. 2/1, 432	77,04	0,332	0,019	0,001	0	0,02	0	0	2,26	0,031	20,92	0,295	0,326	0,107	0,448	0	0	100,26	89
96	221-M	Жила № 1, штр. 2/1, 556 м	76,36	0,329	0,015	0,002	0,009	0,14	0,07	0	2	0,028	20,65	0,291	0,319	0,096	0,449	0,11	0,02	99,38	89
99	135-A	Жила № 1, к. 1929	76,75	0,331	0,016	0,002	0	0,12	0	0	2,16	0,030	21,01	0,296	0,326	0,101	0,451	0,13	0,24	100,43	89
100	211-A	Кила № 1, штр. 2/1, 465	77,03	0,332	0,037	0,006	0	0	0	0	2,05	0,028	21,37	0,301	0,329	0,095	0,455	0	0	100,6	91
81	201-A	Шт. 1, 154 м, жила № 9	77,12	0,332	0,008	0,002	0,008	0,08	0,05	0	1,35	0,019	20,9	0,294	0,313	0,064	0,456	0,12	0,69	100,33	89
84	2605/62	К.без№	75,6	0,326	0,064	0	0	0	0	0	2,19	0,030	21,53	0,303	0,334	0,100	0,460	0,33	0	99,76	92
101	120-A	Жила № 1, к. 6	77,23	0,333	0,012	0,001	0	0	0	0	1,69	0,023	21,72	0,306	0,329	0,077	0,462	0	0	100,65	92
82	217-Н	Шт. 1, 294 м, жила № 5	76,99	0,332	0,01	0,002	0,005	0,1	0,04	0	1,3	0,018	21,33	0,300	0,318	0,060	0,462	0,14	0,09	100,01	91
103	204-Я	Жила № 1, штр. 2/1, 5 м	76,9	0,331	0,048	0,01	0	0	0	0	1,55	0,022	21,72	0,306	0,327	0,070	0,464	0	0	100,22	93
85	155-Я	Тр. 4. кварцевый прожилок	76,93	0,332	0,056	0,003	0	0,1	0	0	1,61	0,022	21,81	0,307	0,330	0,073	0,465	0	0	100,51	93
86	210-н/к	Шт. 1;245 м; грейз. зона	75,57	0,326	0	0	0,014	0,02	0,06	0	1,68	0,023	21,68	0,305	0,329	0,076	0,467	0,08	0,41	99,51	93
83	209-Е	Штр. 2/1; 9 м; прож. с околож. грейз.	76,41	0,329	0,015	0,002	0,012	0,12	0,09	0	1,02	0,014	21,47	0,302	0,317	0,047	0,468	0,04	0,19	99,37	92
102	1815	Жила № 1, к. 1815	77,01	0,332	0,023	0,002	0,01	0,12	0,06	0	1,15	0,016	21,91	0,309	0,325	0,052	0,470	0,04	0,1	100,42	93
89	155-M	Тр. 4, грейзен. зона	77,3	0,333	0,032	0,002	0,018	0,02	0,06	0	1,1	0,015	21,96	0,309	0,325	0,049	0,470	0,01	0	100,5	93
87	252-К	К. 1944, жила № 14	75,78	0,327	0,013	0,002	0,004	0,42	0,08	0	1,42	0,020	21,87	0,308	0,328	0,064	0,471	0,16	0,04	99,78	93
90	128-B	К. 574, жила	76,85	0,331	0,039	0,002	0	0,14	0	0	1,12	0,016	22,08	0,311	0,327	0,050	0,473	0	0	100,23	94
88	640/63	К. 17, жила № 12	76,49	0,330	0,014	0,002	0,014	0,12	0,07	0	1,03	0,014	21,93	0,309	0,323	0,046	0,473	0,09	0,21	99,96	93
104	155-A	Жила № 1, к. без №	77,01	0,332	0,026	0,002	0	0,04	0	0	1,21	0,017	22,34	0,315	0,331	0,053	0,474	0	0	100,63	95
92	155-Б	Тр. 4, кварц, линза, в грейзене	77,16	0,333	0,087	0,017	0	0,04	0	0	1,03	0,014	22,34	0,315	0,329	0,045	0,476	0	0	100,68	94
91	209-И	Штр. 2/1; 10 м; прож. соколож. грейз.	77	0,332	0,034	0,002	0	0,1	0	0	1	0,014	22,34	0,315	0,329	0,044	0,476	0	0	100,47	95
93	256-A	К. 47, жила № 15	76,4	0,329	0,082	0,004	0,005	0,02	0,03	0	0,58	0,008	22,5	0,317	0,325	0,025	0,484	0,11	0,03	99,75	96
94	214-A	Штр. 2/1; 432 м; прож. соколож. грейз.	76	0,328	0,033	0,003	0	0,02	0	0	0,72	0,010	22,87	0,322	0,332	0,031	0,488	0	0,1	99,75	97

Продолжение прило														южения 1							
		Место взятия						Да	анные хи	мическо	го анали	за вольф	рамита,	вес. %							
№ п. п.	Номер образца	образца или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+n (MnO)	n(FeO)/n (MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	MnWO <sub>4</sub> , %
VI.	Месторождение Забайка	Спокойнинское. алье																			
105	443	Жила № 16	75,79	0,327	0,5	0,08	0	0	0	0	14,99	0,208	8,75	0,123	0,331	1,689	0,187	0	0	100,11	37
106	849	Жила .Мать"	75,68	0,326	0,5	0,11	0	0	0,11	0,004	11,89	0,165	11,84	0,167	0,332	0,990	0,253	0,2	0,34	100,67	50
107	830	Жила Дочь"	76,44	0,329	0,46	0,11	0	0	0	0,003	11,67	0,162	12,2	0,172	0,334	0,943	0,259	0	0	100,88	51
309	830	Жила Дочь"	75,22	0,324	0,46	0,11	0	0	0	0	11,96	0,166	12,41	0,175	0,341	0,950	0,263	0	0	100,16	52
108	9	Жила Мать"	75,22	0,324	0,97	0,11	0	0	0	0	10,94	0,152	12,2	0,172	0,324	0,884	0,265	0	0	100,44	52
ПО	1013	Кварц-полев. тело	74,3	0,320	0,96	0,47	0	0	0	0,004	9,78	0,136	14,1	0,199	0,334	0,684	0,303	0	0	99,61	60
111	806-B	Жила№ 5	74,21	0,320	1,09	0,47	0	0	0,11	0,0021	8,9	0,124	14,78	0,208	0,332	0,594	0,319	0,08	0,34	99,98	63
113	601	Карьер, жила	74,9	0,323	0,75	0,4	0	0	0	0,003	5,92	0,082	17,15	0,242	0,324	0,340	0,374	0	0	99,47	75
112	3	Карьер, грейзен	75,55	0,326	0,91	0,36	0	0	0	0,0036	5,86	0,081	17,65	0,249	0,330	0,327	0,379	0	0	100,33	75
114	8	Жила№ 5	75,91	0,327	0,74	0,56	0	0	0	0,0033	4,96	0,069	18,94	0,267	0,336	0,258	0,402	0	0	101,11	80
115	412	Кварц-полев. тело	75	0,323	0,8	0,4	0	0	0	0	4,48	0,062	19,09	0,269	0,331	0,231	0,411	0	0	99,77	8!
116	2	Скв. 175, глуб. 320 м	74,57	0,321	0,58	0,14	0	0,75	0,6	0,004	3,84	0,053	19,8	0,279	0,332	0,191	0,427	0,12	0	100,4	82
117	772	Карьер, жила	74,8	0,322	0.58	0,34	0	0	0	0,004	3,6	0,050	19,8	0,279	0,329	0,179	0,428	0	0	99,12	85
118	428	Жила № 1	76,1	0,328	0	0	0	0	0	0,0014	3,37	0,047	20,73	0,292	0,339	0,160	0,438	0	0	100,2	86
119	780	Карьер, жила	75	0,323	0,63	0,38	0	0	0	0,004	2,33	0,032	21,3	0,300	0,332	0,108	0,458	0	0	99,64	91
120	1A	Зап. массив	75,38	0,325	0,65	1,08	0	0	0,4	0	1,31	0,018	21,88	0,308	0,326	0,059	0,473	0	0	100,7	92

Продолжение приложения 1

		Место взятия образца						Д	(анные х	имическ	ого анал	иза воль	фрамита	, вес. %					-		
№ п. п.	Номер образца	или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+n (MnO)	n(FeO)/n( MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	MnWO <sub>4</sub> , %
VII. M	VII. Месторождение Полярное. Якутская АССР																				
	A	CCP																			
121	52-71	Жила№ 18, кан. 193	75,42	0,325	0,25	0,016	0,04	0,28	0,01	0	17,16	0,238	6,44	0,091	0,329	2,628	0,139	0,04	0,14	99,8	27
122	45-71	Жила № 18, шт. № 1	75,73	0,326	0,16	0,005	0,023	0,41	0,13	0	16,73	0,232	6,77	0,095	0,328	2,437	0,146	0,01	0	99,96	29
123	-102	Жила № 9, кан. 215	75,53	0,326	1,06	0,42	0,012	0,24	0,16	0	9,66	0,134	14,75	0,208	0,342	0,646	0,311	0	0,06	99,89	62
124	44-71	Жила № 18, кан. 130	75,18	0,324	0,55	0,12	0,012	0,3	0,21	0	7,71	0,107	15,7	0,221	0,328	0,484	0,339	0,11	0	99,89	66
125	42-71	Жила № 13, кан. 95	75,27	0,324	0,27	0,018	0,017	1,04	0,11	0	7,15	0,099	16,19	0,228	0,327	0,435	0,350	0	0	100,07	68
126	56-71	Жила № 3, кан. 38	75,06	0,324	0,32	0,042	0,03	0,8	0,03	0	7,28	0,101	16,38	0,231	0,332	0,438	0,352	0,04	0	99,98	69
127	62-71	Жила № 13, кан. 103	74,94	0,323	0,25	0,029	0,019	0,6	0,14	0	6,71	0,093	16,66	0,235	0,328	0,397	0,361	0,2	0,14	99,69	70

			Продолжен													ение при	ложения 1				
								Д	анные хи	мическо	го анали	за вольф	рамита,	вес. %							
№ п. п.	Номер образца	Место взятия образца или литературный источник	WO <sub>3</sub>	n(WO <sub>3</sub> )	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	FeO	n(FeO)	MnO	n(MnO)	n(FeO)+n (MnO)	n(FeO)/n (MnO)	X(MnO)	MgO	CaO	Сумма	MnWO <sub>4</sub> , %
	VIII. Местор	ождения Приморья																			
128	334	Чимчигуза	76,7	0,331	0,035	0,002	0,021	0,34	0,13	0	19,9	0,276	2,62	0,037	0,313	7,490	0,057	0,06	0,11	99,92	11
133	39-А/в	Вершинное	76,8	0,331	0,06	0,002	0,044	0,12	0	0	19,13	0,266	3,3	0,046	0,312	5,716	0,072	0,45	0,11	100,01	14
129	18-A/2		75,37	0,325	0,17	0,012	0,016	0,48	0	0	19,31	0,268	3,59	0,051	0,319	5,304	0,079	0,44	0,11	99,5	15
134	41-А/в		75,98	0,328	0,076	0,004	0,06	0,2	0,02	0	19,53	0,271	3,83	0,054	0,325	5,028	0,083	0,14	0,06	99,9	16
136	9	Начальное	77,27	0,333	0,013	0,002	0,014	0,1	0,11	0	18,05	0,251	3,76	0,053	0,304	4,734	0,083	0,07	0,03	99,41	16
137	23-Г/р-б9	Рудное, Забытый Ключ	76,49	0,330	0,23	0,006	0,016	0,08	0	0,0085	17,45	0,242	3,8	0,054	0,296	4,528	0,086	1	0,5	99,58	16
130	32-A/2		75,88	0,327	0,084	0,015	0,012	0,76	0,01	0	19,04	0,264	4,3	0,061	0,325	4,366	0,093	0,04	0,17	100,31	18
131	25-Ж/г	Чимчигуза	76,4	0,329	0,09	0,004	0,012	0.32	0	0	19,13	0,266	4,46	0,063	0,329	4,230	0,095	0	0,11	100,52	19
132	П-БД/69		74,44	0,321	0,18	0,005	0,016	0,56	0,01	0	19,13	0,266	4,72	0,066	0,332	3,997	0,102	0	0,56	99,62	19
139	21-E/p-69		77,06	0,332	0,022	0,002	0,01	0,12	0	0	17,27	0,240	4,69	0,066	0,306	3,631	0,104	0	1,36	100,53	20
138	35-B/p-69	То же	76,85	0,331	0,28	0,006	0,016	0,2	0	0,0095	17,54	0,244	4,73	0,067	0,310	3,657	0,104	0,31	0,69	100,62	20
135	40-А/в		76,59	0,330	0,055	0,002	0,036	0,16	0,02	0	18,38	0,255	5,22	0,074	0,329	3,472	0,112	0	0,06	100,52	22
148	63-А/ю		76,44	0,329	0,01	0,002	0,012	0,24	0	0	18,07	0,251	5,19	0,073	0,324	3,433	0,112	0,25	0,17	100,38	22
152	252/T	Тигриное. Роговик	76,28	0,329	0,22	0,002	0,08	0	0,06	0,07	18,67	0,259	5,44	0,077	0,336	3,384	0,115	0,11	0,28	101,15	23
147	60-Д/ю-69	Юбилейное	76,14	0,328	0,005	0,002	0	0,28	0,01	0	18,07	0,251	5,42	0,076	0,327	3,288	0,116	0,29	0,39	100,61	22
140	106/p-72	Рудное, уч. Центральный	77	0,332	0,048	0,002	0,04	0,2	0,1	0	16,83	0,234	5,4	0,076	0,310	3,073	0,119	0,35	0,44	100,33	23
145	68-К/р	Рудное, уч. Каменистый	77	0,332	0,023	0,002	0,01	0,16	0	0,0034	17	0,236	5,61	0,079	0,315	2,988	0,122	0,13	0,67	100,59	24
144	170/p-72		75,87	0,327	0,048	0,002	0,07	0,32	0	0	17,7	0,246	5,66	0,080	0,326	3,084	0,122	0,2	0,44	100,33	24
143	161/P-72		76,99	0,332	0,036	0,002	0,04	0,24	0,1	0	17,21	0,239	5,66	0,080	0,319	2,998	0,123	0	0,24	100,44	24
141	112/P-72	То же	77,42	0,334	0,04	0,002	0,08	0,2	0,1	0	16,88	0,234	5,66	0,080	0,314	2,941	0,123	0	0,24	100,54	24
142	144/p-72		76,62	0,330	0,046	0,002	0,1	0,2	0,1	0	17,12	0,238	5,66	0,080	0,317	2,983	0,123	0,1	0,48	100,25	24
146	64-B/X-69	Рудное, уч. Холодный	76,8	0,331	0,018	0,002	0,012	0,16	0	0,0046	17,09	0,237	5,79	0,082	0,319	2,911	0,125	0,03	0,33	100,23	25
149	61-А/ю		76,55	0,330	0,016	0,002	0	0,32	0	0	17	0,236	6,23	0,088	0,324	2,691	0,134	0,18	0,22	100,52	26
150	3-А/ю-69		76,64	0,330	0,002	0,002	0,1	0,4	0,1	0	16,47	0,229	6,7	0,094	0,323	2,424	0,144	0,2	0,1	100,55	28
151	2-А/Ю-69	*	77	0,332	0,015	0,015	0,01	0,04	0	0	16,12	0,224	6,86	0,097	0,321	2,317	0,148	0,21	0,06	100,32	29
153	201-T	То же	74,66	0,322	0,29	0,003	0,12	0,04	0,05	0,07	17,09	0,237	7,04	0,099	0,337	2,394	0,151	0,17	0,06	99,52	30
155	1-A/y	Усть-Микулинское	75,52	0,326	0,057	0,002	0,04	0	0,01	0	15,86	0,220	7,52	0,106	0,326	2,080	0,163	0,16	0	99,18	32
156	8-A/T	Троицкое	74,3	0,320	0,1	0,019	0,008	0,12	0,21	0	15,14	0,210	7,96	0,112	0,322	1,876	0,174	0,3	1,39	99,55	34
157	346/ч	Чапаевское	73,84	0,318	0,74	0,034	0,03	0,2	0,06	0	15,29	0,212	8,8	0,124	0,336	1,713	0,189	0,26	0,17	99,49	37
158	39-3/3-68	Забытое	75,26	0,324	0,97	0,005	0,084	0,04	0,02	0	12,84	0,178	9,03	0,127	0,306	1,402	0,202	1,06	0,11	99,41	38
159	18-Б/з		74,91	0,323	0,61	0,019	0,044	0,16	0,009	0	13,7	0,190	10,12	0,143	0,333	1,335	0,217	0	0	99,58	43
160	2-Л/з-70		76,4	0,329	0,048	0,003	0,16	0,24	0,009	0	12,94	0,180	10,18	0,143	0,323	1,253	0,220	0,23	0,1	100,21	43
161	13-A/3-70		77,1	0,332	0,052	0,004	0,18	0,2	0,1	0	12,38	0,172	10,28	0,145	0,317	1,188	0,223	0,17	0,1	100,42	44
162	22-B/3-70		76,26	0,329	0,055	0,003	0,16	0,12	0,1	0	13,05	0,181	10,52	0,148	0,329	1,223	0,225	0,21	0,1	100,4	44
154	306-T	Тигриное. Гранит-порфир	74,76	0,322	0,45	0,015	0,04	0	0,15	0,19	6,85	0,095	17,7	0,249	0,344	0,382	0,374	0,37	0	100,38	74

Приложение 2



L							-					
ſ	1	26.01	5.76	12.60	55.64	100.00	18	20.29	6.61	13.61	59.49	100.00
ſ	2	25.00	6.20	12.07	56.73	100.00	19	22.29	5.98	13.03	58.70	100.00
ſ	3	23.51	13.41	5.08	57.99	100.00	20	21.35	6.00	14.12	58.52	100.00
ſ	4	22.73	13.02	5.54	58.71	100.00	21	19.31	6.41	12.96	61.32	100.00
ſ	5	20.47	12.67	7.08	59.78	100.00	22	23.25	5.91	12.51	58.32	100.00
ſ	6	21.73	13.27	5.88	59.12	100.00	23	21.91	6.20	12.95	58.94	100.00
ſ	7	20.10	9.36	9.70	60.84	100.00	24	21.79	6.02	12.87	59.32	100.00
Ī	8	21.14	5.89	13.30	59.66	100.00	25	19.78	6.29	14.22	59.71	100.00
ſ	9	21.60	6.53	12.55	59.32	100.00	26	20.84	5.91	13.20	60.05	100.00
ſ	10	21.52	6.47	12.90	59.12	100.00	27	19.25	6.35	13.62	60.78	100.00
	11	25.37	5.45	12.81	56.37	100.00	28	24.06	6.22	12.55	57.17	100.00
	12	22.58	6.02	12.79	58.60	100.00	29	21.37	6.57	13.07	58.98	100.00
	13	21.20	5.74	13.13	59.93	100.00	30	22.54	6.51	12.75	58.19	100.00
ſ	14	21.97	6.18	12.27	59.59	100.00	31	21.08	6.39	13.14	59.40	100.00
	15	20.79	6.35	13.26	59.61	100.00	32	19.68	6.87	13.32	60.13	100.00
ſ	16	21.65	5.94	12.55	59.86	100.00	33	21.08	6.50	12.30	60.12	100.00
Ī	17	20.58	6.62	13.00	59.79	100.00	34	21.47	6.68	13.07	58.79	100.00

Приложение 3



Рис.2П. Термограмма восстановления концентрата 8 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 40,88%, FeO - 14,44%, MnO - 17,92%).



Рис.3П. Термограмма восстановления концентрата 2 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 60,83%, FeO - 5,69%, MnO - 21,86%).



Рис.4П. Термограмма восстановления концентрата 10 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 45,90%, FeO - 21,36%, MnO - 17,08%).



Рис.5П. Термограмма восстановления концентрата 10 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 63,34%, FeO - 17,47%, MnO - 10,81%).



Рис.6П. Термограмма восстановления концентрата 7 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 51,30%, FeO - 11,67%, MnO - 15,68%).



Рис.7П. Термограмма восстановления концентрата 6 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 68,18%, FeO - 19,74%, MnO - 11,74%).



Рис.8П. Термограмма восстановления концентрата 12 (вольфрамит, WO<sub>3</sub> - 44,73%, FeO - 18,80%, MnO - 8,64%).

## Приложение 4

**УТВЕРЖДАЮ** Генеральный директор ООО «ПромЦветМет» А.Б. Бердников декабря 20 15 г.

## о практическом применении результатов диссертационного исследования Пашкеева К.Ю. на тему «Теоретические основы и практика алюминотермической выплавки ферровольфрама с организацией отвода газов из реакционной зоны»

АКТ

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Пашкеева К.Ю. на тему «Теоретические основы И практика алюминотермической выплавки ферровольфрама с организацией отвода газов из реакционной зоны», выполненной в ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский Государственный Университет» (Национальный Исследовательский Университет), научный руководитель профессор Г.Г. Михайлов, Д.Т.Н. представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были проверены в производственных условиях ООО «ПромЦветМет»:

- 1. Изготовлена конструкция перфорированного плавильного горна по эскизному проекту Пашкеева К.Ю.
- 2. Проведены экспериментальные плавки на производственных мощностях ООО «ПромЦветМет» С использованием высокопроцентного по содержанию оксида марганца концентрата (до 17 %), отличающиеся тем, что плавки проведены в перфорированном горне с дренажным отводом газа из реакционного слоя. В результате плавок был получен металл с массовым содержанием марганца, не превышающим требования ГОСТ 17293-93.
- 3. Выполнен расчет шихты с учетом отношения FeO/MnO в концентрате и необходимостью наведения шлаков определенной основности с момента начала плавки.

Результаты представленной работы позволяют:

- повысить качество выплавляемого ферровольфрама из высокопроцентных по содержанию оксида марганца концентратов;
- повысить эффективность расчетов технических параметров плавки (состава шихты);
- сократить затраты на проведение работ (повысилась степень извлечения ведущего элемента, на 2,4 – 3,0 %, повысилась эффективность использования огнеупорных материалов);
- повысить производительность труда при выплавке ферровольфрама.

Считаем необходимым отметить эффективную работу новой конструкции горна, ee технологические возможности и новизну технологического проведения плавки, актуальность проблемы целом В (использования высокомарганцевых концентратов) и новое ее решение, новизну расчета шихты, основанную на исследовании строения вольфрамита и процесса его восстановления. В целом, полученные результаты исследования строения вольфрамитов и разработанная конструкция перфорированного горна и усовершенствование технологии плавки являются ценным вкладом в теорию и практику алюминотермического производства.

Главный технолог ООО «ПромЦветМет»

Сухобоков А.С. Маслов А.В.

Коммерческий директор ООО «ПромЦветМет»

Приложение 5

**УТВЕРЖДАЮ** Директор по развитию ООО «Канта» С.А. Шашков «01» 2015 г.

## о внедрении результатов диссертационного исследования

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Пашкеева К.Ю. на тему «Теоретические основы И практика алюминотермической выплавки ферровольфрама с организацией отвода газов из реакционной зоны», выполненной в ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский Университет» Государственный (Национальный Исследовательский Университет), научный руководитель д.т.н. профессор Г.Г. Михайлов, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были проверены в производственных условиях ООО «Канта»:

- По результатам исследования строения вольфрамитов, представленным в диссертации Пашкеева К.Ю., была разработана технологическая схема подготовки к плавки вольфрамитовых концентратов с применением магнитной сепарации.
- Проведены промышленные плавки с расчетом шихты, учитывающим отношение FeO/MnO в высокопроцентном по содержанию оксида марганца концентрате. В результате плавок было выплавлено 11565 кг металла с массовым содержанием марганца, не превышающим требования ГОСТ 17293-93.

Результаты представленной работы позволяют:

- повысить качество выплавляемого ферровольфрама из высокопроцентных по содержанию оксида марганца концентратов;
- повысить эффективность расчетов технических параметров плавки (состава шихты);

Считаем необходимым отметить актуальность проблемы в целом (использования высокомарганцевых концентратов) и новое ее решение. Необходимо дополнительно отметить новизну представленной информации о строении вольфрамита, которая легла в основу технологической схемы подготовки к плавки вольфрамитовых концентратов с применением магнитной сепарации. Важными для производства ферровольфрама являются новые результаты исследования последовательности процесса алюминотермического восстановления вольфрамитов.

В целом, полученные результаты диссертационной работы являются ценным вкладом в теорию и практику алюминотермического производства.

Главный металлург ООО «Канта»

\_\_\_\_\_ Чуватин В.Н.