

Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan
al-Farabi Kazakh National University
Institute of Combustion Problems

Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігі
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Жану проблемаларының институты

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Институт проблем горения



**VI INTERNATIONAL SYMPOSIUM
“COMBUSTION & PLASMOCHEMISTRY”
in memoriam of N.N. Semenov and Y.B. Zeldovich**

**VI ХАЛЫҚАРАЛЫҚ СИМПОЗИУМ
“ЖАНУ және ПЛАЗМОХИМИЯ”**
Академиктер Семенов пен Я.Б. Зельдовичты еске алуға арналған

**VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ»,
посвященный памяти академиков Н.Н. Семёнова и Я.Б. Зельдовича**

24-26 august

24-26 тамыз

24-26 августа

Алматы
«Қазақ университеті»
2011

VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

«Горение и плазмохимия»

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕРРОВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ СЫРЬЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЛЬФРАМА

Н.Ю.Головченко, С.Х. Акназаров, О.С. Байракова, Г.И Ксандопуло

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, 050012, Богенбай батыра 172, sestager@mail.ru

Одним из важных практических и теоретических вопросов является влияние температуры и внешнего давления на извлечение восстановляемых элементов в слиток.

В связи с особенностями алюминотермического горения оксидов, когда температура горения превышает температуру кипения алюминия, происходит взрывообразный процесс, при этом происходит разброс реагирующей смеси и потеря металла за счет испарения оксидов. Повышение давления в системе приводит к увеличению скорости протекания реакции, что важно при получении ферровольфрама из сырья с низким содержанием оксида вольфрама.

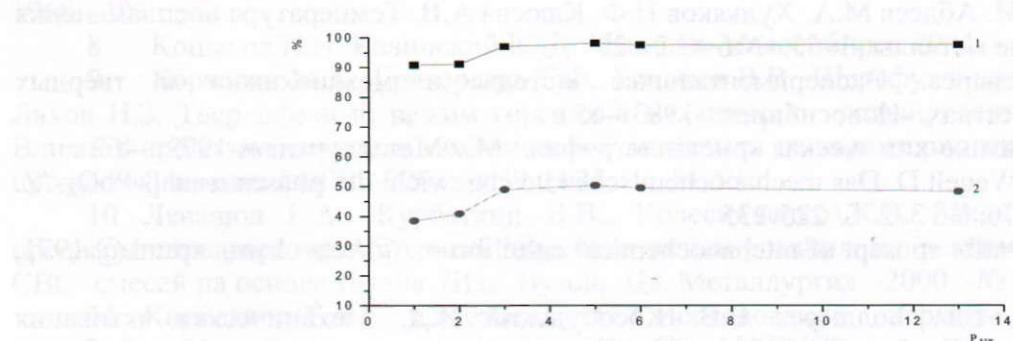
Был выбран процесс получения ферровольфрама в тиглях под давлением, позволяющий за счет возникающего давления подавлять разброс реагирующей смеси и снижать потерю основного материала на испарение.

По степени диссоциации оксидов металлотермические оксидные системы можно подразделить на две большие группы. К первой относятся системы, которые содержат оксиды нелетучих металлов, образующие более стойкие оксиды. Ко второй относятся системы с оксидами летучих металлов, типичными представителями которых являются оксиды бария, марганца, вольфрама, молибдена и др.

При получении металлов и их сплавов из этих оксидов важную роль играет давление в внешней среды.

Для определения оптимальных параметров получения ферровольфрама из сырья с низким содержанием вольфрама проведена серия экспериментов. Избыточное давление в системе возникает за счет высоких температур, разложения аммиачной селитры и сублимации триоксида вольфрама.

На рисунке 1 показана зависимость выхода и извлечения металла в сплав от величины избыточного давления.



1 – выход сплава; 2 – содержание вольфрама

Рисунок 1- Влияние давления на показатели плавки

Плазмохимическим способом исследовался состав шлака и состав сплава. В таблицах 1 и 2 приведены их значения.

VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

«Горение и плазмохимия»

Таблица 1- Состав сплава

№	Содержание элементов, %										
	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
2	1.86	26.26	2.36	0.21	0.21	25.90	8.07	0.41	0.45	-	33.33
3	1.99	27.06	3.72	0.20	0.31	24.43	7.74	0.62	0.6	-	34.27
4	1.20	22.28	2.06	0.25	0.17	18.77	5.52	0.44	0.12	0.88	48.3
5	2.29	27.58	3.37	0.27	0.31	16.07	4.67	0.41	0.43	0.36	38.53
6	1.53	16.54	1.93	0.18	0.16	23.17	4.73	0.45	0.27	1.47	49.57
7	1.29	19.22	1.93	0.18	0.11	19.76	4.73	0.16	0.30	1.95	50.37

Таблица 2- Состав шлака

№	Содержание элементов, %										
	Al	Si	Ti	Na	Mg	Fe	Co	S	K	Ca	W
4	24.46	13.79	0.57	1.12	0.25	0.90	0.25	0.15	10.29	2.43	1.6
6	20.96	20.01	0.12	0.6	0.13	0.7	0.15	0.9	7.29	9.03	1.3
7	23.07	18.66	0.11	0.72	0.15	0.6	0.13	0.17	9.19	10.05	1.09

Горение металлотермических смесей сопровождается разбросом расплава. Расплав быстро застывает на стенках и образующиеся в них корольки металла «закутываются» в шлаке и не успевают опуститься на дно тигля.

При увеличении давления выхода сплава и извлечение металла увеличивается за счет подавления разброса реагирующей смеси по стенкам тигля.

Положительное влияние давления оказывается до определенной величины. Для данного состава шихты происходит значительное увеличение выхода сплава и извлечение металла при 3 атм, максимальные показатели процесса при давлении 5-6 атм. Дальнейшее увеличение давления не приводит к увеличению выхода, а при 13 атм происходит некоторое снижение выхода.

На основании результатов плазмохимического анализа полученных сплавов и шлаков (таблица 1,2) выбраны параметры: оптимальными условиями проведения процесса давления 5-6 атм, время – 3 мин для данной загрузки.

Присутствие большого количества кристобалита в исходном сырье приводит к высокому содержанию кремния в сплаве (таблица 1). Для понижения восстановления кремния снижалось количество алюминия, а для связывания кремния в шихту вводился оксид кальция, при этом образуются термодинамически устойчивые соединения оксидов кальция и кремния.

Добавление извести приводит к связыванию оксида кремния, но увеличение извести более 9 % от общего веса шихты значительно ингибирует процесс горения, что вызывает необходимость введения дополнительного количества селитры и алюминия. Добавление соды также не дает ожидаемого результата.

На основании плазмохимического изучения результатов проведенных экспериментов следует вывод, что использование сырья с низким содержанием вольфрама и высоким содержанием оксида кремния для получения кондиционного ферровольфрама не реально. Лучше его применять как добавку к вольфрамитовому концентрату, где это сырье будет являться дополнительным источником вольфрама, и, из-за высокого содержания оксида кремния, выступать как балластирующая добавка.

В проводимой работе в качестве вторичного вольфрамового сырья использовался лом различного происхождения: отходы электролампового производства (смесь вольфрамовой и молибденовой проволоки), ферровольфрамовый лом и чистый вольфрамовый лом.

VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «Горение и плазмохимия»

При применении ферровольфрамового и вольфрамового лома процесс подготовки его к плавке требует лишь его очистку от загрязнения и измельчение до небольших кусков под пневматическим прессом.

Применение же смеси молибденовой и вольфрамовой проволоки требует специальной технологии их разделения.

Для отделения вольфрамовой проволоки их смесь обрабатывалась разбавленной азотной кислотой. Молибден растворялся и выпадает в осадок в виде белого порошка оксида молибдена.



Вольфрамовая проволока промывалась от кислоты и сушилась.

Расчет термодинамических параметров процесса проводится аналогично расчетам для сырья с низким содержанием вольфрама.

Главным критерием в этом случае является температура плавления вольфрама. В следствии чего необходимо подобрать такие условия (температуру процесса и температуру), при которых бы произошло полное проплавление металла и растворение составляющих сплава друг в друге. Следовательно, температура процесса должна быть не ниже 3380 °С. Горение триоксида железа с алюминием, как основного источника температуры, обеспечивает температуру реакции 3200 °С.

Для подбора оптимальных условий проведения процесса проводились различные варианты экспериментов. Изменялось количество загрузки шихты, варьировалась величина давления и времени процесса. Скорость процесса с приложением давления меняется. При малых величинах давления скорость процесса увеличивается (1-6 атм). При давлении выше 6 атм. время горения увеличивается.

При визуальном осмотре полученных сплавов видно, что полученные корольки образцов имеют неоднородную структуру, в них имеются не проплавленные части вольфрама, другие образцы имеют более однородный сплав.

В таблице 3 приведены данные о некоторых элементах полученные плазмохимическим способом.

Таблица 3 - Плазмохимический анализ образцов

№	спектр	C	Элементы, %			
			Al	Si	Fe	W
1	Спектр 1	0,1	1,2	1,0	97,7	
	Спектр 2	0,8	1,0	77,4	20,8	
	Спектр 3	0,5	0,4	-	99,1	
7	Спектр 1	1,8	0,6	1,82	96,5	
	Спектр 2	1,4	0,72	27,78	70,1	
	Спектр 3	1,09	0,7	60,41	38,1	
11	Спектр 1	0,5	0,6	28,4	70,5	
	Спектр 2	1,2	0,32	27,50	71,07	
	Спектр 3	1,06	0,38	27,66	70,9	

Причиной неоднородности образцов 1 – 7 является очень высокая скорость горения системы, во время процесса куски металла не успевали проплавится. Избыточное давление при горении до определенной величины его значения приводит к ускорению процесса горения, в исследуемом случае максимальное давление приводящее к ускорению процесса 7

VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

«Горение и плазмохимия»

атм. При давлении 9 атм скорость горения начинает снижаться. Наилучшие результаты, когда сплав получается однородный, при давлении 11-13 атм и скорости горения 50-72 сек (проба 11, таблица 3).

Результаты плазмохимического анализа образцов подтверждают выводы влияния давления и времени процесса на качество полученных сплавов (таблица 3).

Таблица 4 - Плазмохимический анализ сплава

Спектр	Элементы, %				
	Al	Si	W	Fe	Mo
Спектр 1	1,2	0,40	71,07	27,28	0,05
Спектр 2	1,09	0,36	69,84	28,62	0,09
Спектр 3	1,7	0,41	72,4	25,49	0,07
Среднее	1,33	0,39	71,10	27,13	0,07

Полученный сплав однородный с незначительными примесями соответствует требованиям ГОСТа.

В таблице 5 представлены результаты плазмохимического анализа содержания ферровольфрама из вольфрамитового концентрата

Таблица 5- Состав ферровольфрама из вольфрамитового концентрата

№	W	Mn	Fe	Ni	Cu	Sn	S	Al
1	74.42	0.9	13.97	0.11	0.3	0.09	0.07	6.14
2	74.84	0.6	11.91	0.16	0.28	0.08	0.06	5.78
3	70.58	0.7	16.71	0.14	0.4	0.1	0.07	5.8
4	74.28	0.8	14.20	0.14	0.49	0.08	0.07	6.0

Таблица 6 - Результаты плазмохимического анализа содержания состава шлака

№	W	Fe	Si	Mn	Ti	Sn	Al	Ca	O
1	0.25	2.8	1.9	8.1	1.6	0.19	35.0	5.5	44.19
2	0.21	2.7	1.9	7.5	1.7	0.18	34.96	5.6	44.95
3	0.7	2.3	1.8	7.2	1.8	0.17	33.9	5.1	44.52
4	0.25	2.3	1.9	7.4	1.7	0.17	34.6	5.5	44.21

Наименьшее количество вольфрама в шлаке и самое высокое его содержание в сплаве в экспериментах 1, 2, 4.

Состав сплава соответствует требованиям ГОСТа.

Литература

- Perepelitsyn, V.A., Rytvin, V.M., Kormina, I.V., and Ignatenko, V.G., Composition and Properties of Primary Types of Ferroalloy-Production Slags from OAO Klyuchevskii Zavod Ferrosplavov, *Nov. Ogneup.*, 2006,no.9, pp. 15–20.
- Nekrasov, K.D. and Abyzov, A.N., Heatproof Concretes Based on Ferroalloy Slag, *Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie osnovy zharnostoiikh tsementov i betonov*(Physicochemical and Technological Principles of Heatproof Cements and Concretes), Moscow: Nauka, 1986,pp. 109–122.
- Rytvin, V.M., Gil'varg, S.I., Ignatenko, V.G., et al., XRay Separation of Mineral and Metallic Phases of Slag Tailings at Klyuchevsk Enrichment Plant, *Mater. III Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. Rentgenoradiometricheskaya separatsiya mineral'nogo syr'ya i tekhnogennykh otkhodov* (Proceedings of the Third International Conference on the X-Ray Separation of Minerals and Industrial Waste), Yekaterinburg: Inzhenernaya Mysl, 2007, pp. 33–37.
- Kravchenko, I.V., *Glinozemisty tsement* (Alumina Cement), Moscow: Gosstroizdat, 1961.
- Robson, T.D., *High Alumina Cements and Concretes*, London: Contractors Record Lim., 1962.