

УДК 669.187.56.002

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И ДИСПЕРСНОСТИ АЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ FeTiO₃-Al

Д. А. КАЗАРИН, Н. П. ВОЛКОТРУБ, М. И. ПРИЛУЦКИЙ

*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»*

Введение

Алюминотермические ферросплавы и лигатуры применяются для легирования как качественных сталей, так и сплавов на титановой, никелевой, кобальтовой и других основах [1].

Одним из наиболее распространенных и технологически эффективных алюминотермических ферросплавов является ферротитан, который применяется для легирования высокопрочных и коррозионноустойчивых сталей [2].

Основным сырьем для получения ферротитана является ильменитовый концентрат (FeTiO₃). В качестве восстановителя, как правило, используют алюминий [3]–[6], реже – углерод [7].

Для повышения термичности в шихту наряду с ильменитом и алюминием добавляют железную руду и так называемые «подогревающие добавки». Чтобы снизить температуру самовоспламенения шихты, используют различные катализаторы [2]. А для повышения извлечения титана и разжижения шлака – ферросилиций и известь, соответственно.

Скорость горения шихты является одним из определяющих параметров, влияющих на показатели (выход сплава, извлечение металла) алюминотермического процесса. Исследование скорости реакций восстановления, определяющих ее факторов, изыскание способов надежного ее регулирования является важнейшей проблемой металлургии, в частности, алюминотермии.

Необходимым средством управления скоростью металлотермических реакций является, как известно, регулирование крупности компонентов реакционной смеси, состава и плотности смеси, температуры процесса и содержания в смеси разного рода добавок, ускоряющих или стабилизирующих процесс [1], [8].

В представленной работе исследовалась двухкомпонентная смесь ильменит–алюминий. Недостающую часть тепла (в виду отсутствия в шихте железной руды и «подогревающих добавок») компенсировали за счет нагрева смеси в селитровой печи типа ШП-1, мощностью 4 кВт. Нагрев всех образцов проводили до одинаковой температуры.

Целью данной работы было определение скорости горения системы FeTiO₃-Al и влияние на скорость таких факторов, как количество алюминия и его крупность.

Основная часть

Для оценки скорости восстановления оксидов алюминием могут быть использованы различные выражения, характеризующие скорость протекания реакций в конденсированных фазах [9].

В данной работе использовалась линейная скорость (v_h , мм/с) горения экзотермических составов, определяемая как отношение высоты столба шихты к времени

горения состава. Метод измерения линейной скорости заключается в следующем: фиксируется время от запала шихты до начала резкого отклонения в показании термомпары, установленной на дне тигля, и не требует сложных расчетов:

$$v_h = h/\tau, \text{ мм/с}, \quad (1)$$

где h – высота столба шихты, мм; τ – время горения, с.

Схематически установка для определения линейной скорости горения изображена на рис. 1.

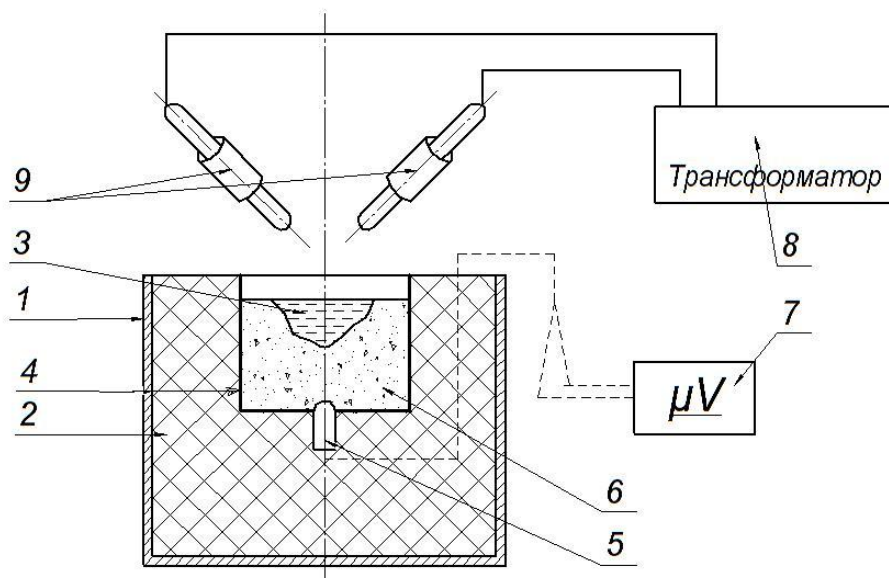


Рис. 1. Схема установки для определения линейной скорости горения экзотермических смесей:

1 – стальной кожух; 2 – футеровка; 3 – запальная смесь; 4 – тигель; 5 – термопара; 6 – шихта; 7 – милливольтметр; 8 – сварочный трансформатор; 9 – электроды

Искра, зажигаемая между электродами 9, инициирует воспламенение запальной смеси 3 (магниевая стружка или смесь алюминиевого порошка и железной руды), что приводит к началу алюминотермической реакции. Можно использовать и другие способы поджога: нитью накала, паяльной лампой и т. д.

В качестве титансодержащего сырья использовали ильменитовый концентрат Вольногорского ГОК с содержанием TiO_2 не менее 63,3 % (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав ильменитового концентрата

TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Влага
не меньше	не более	не более	не более
63,3	3	1,7	0,26

*Дисперсность концентрата 100–300 мкм.

В роли восстановителя применяли алюминиевую крупку (фракция – 400–500 мкм) и алюминиевый порошок ПА-4 (ГОСТ 6058–73). При составлении навесок шихты учитывали коэффициент активности алюминия.

Эксперименты проводили в обожженных алундовых тиглях.

Для определения скорости горения и ее пределов для системы FeTiO₃–Al готовились образцы с разным содержанием алюминия от 0 до 170 % от стехиометрического соотношения. Данные проведенных экспериментов представлены в табл. 2. Здесь же даны результаты по определению содержания титана и алюминия в полученном сплаве.

Химический состав полученного металла определяли методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) на мультиэлементном экспресс-анализаторе Expert 3L.

Для более точной оценки влияния добавки алюминия на скорость горения высоту столба шихты поддерживали на одном уровне. По мере повышения количества алюминия увеличивается и общий объем шихты. Взвешенную и тщательно перемешанную шихту засыпали в мерный стакан ($d_{\text{стакана}} = d_{\text{тигля}}$). Исходной высотой столба шихты была принята высота, соответствующая стехиометрическому соотношению компонентов. Излишек последующих навесок смеси отсыпали.

Таблица 2

Зависимость скорости горения и содержания титана в системе FeTiO₃–Al от количества алюминия

Номер плавки	Ильменит, г	Al, г	Избыток Al, % от стехиометрически необходимого	$h_{\text{шихты}}$, мм	τ , с	$G_{\text{Мес}}$, г	Ti, % мас.	Al, % мас.	v_h , мм/с	$d_{\text{тигля}}$, мм	$h_{\text{тигля}}$, мм
10	100	41	0	55–56	7,97	20	30,85	1,21	6,9	48	87
11	100	49,2	20	55–56	7,40	24	38,32	3,44	7,43	48	87
12	100	61,5	50	55–56	10,46	23	42,59	5,64	5,26	48	87
13	100	82	100	55–56	11,05	31	43,02	7,58	4,98	48	87
13,1	100	94,3	130	55–56	14,4	32	43,24	8,13	3,82	48	87
13,2	100	110,7	170	55–56	18,84	–	43,57	9,43	2,92	48	87

* Алюминиевая крупка – размер зерен 400–500 мкм.

Исходя из данных табл. 2, можно сделать вывод о том, что скорость горения данной системы с увеличением навески алюминия падает с 6,9 мм/с при стехиометрическом соотношении компонентов до 2,92 мм/с – при избытке алюминия 170 %. Обращает на себя внимание рост скорости горения при 20%-м избытке восстановителя. При этом наблюдается повышение содержания титана в металле почти на 10 % (с 30,85 до 38,32 % мас.).

Низкий выход металла во всех экспериментальных плавках связан с отсутствием в шихте извести либо других флюсующих элементов, снижающих вязкость тугоплавкого глинозема. Вследствие чего металл не успевает коалесцировать в каплю достаточного для осаждения на дно размера, а запутывается в шлаке. На рис. 2 показан поперечный разрез остывших продуктов плавки № 11.

Видно, что большая часть металла находится на дне тигля в виде крупных включений, с четкой границей раздела фаз. Несмотря на то что эти включения не образуют плотного металла, а все же находятся в шлаковой фазе, и учитывая отсутствие флюсующих, можно с большой долей вероятности утверждать, что вариант шихты с 10–20%-м избытком восстановителя является наиболее благоприятными для формирования плотного слитка ферротитана.

По мере увеличения количества алюминия наблюдается закономерное повышение его содержания в металле; при этом масса полученного металла увеличивается. Но

следует отметить, что при количестве алюминия от 100 до 170 % выше стехиометрического скорость горения приобретает спокойный характер, а продукты плавки представляют собой спек без четкого фазораспределения. Поэтому масса металла этих плавков представляет собой сумму масс отдельных корольков, запутавшихся в шлаке.

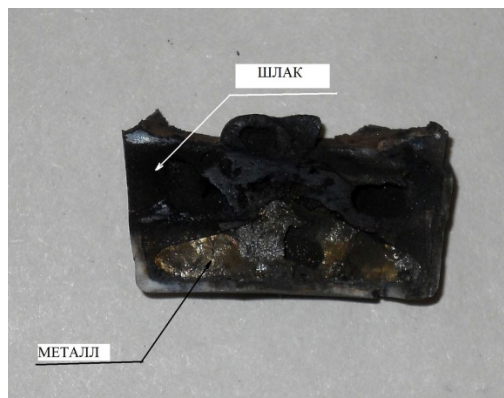


Рис. 2. Поперечный разрез продуктов плавки системы ильменит–алюминий

Наряду с повышением содержания алюминия в металле, увеличивается также и содержание титана. Но практический интерес представляют лишь варианты плавки № 10 и 11, так как дальнейшее увеличение количества восстановителя хоть и ведет к повышению содержания титана в металле, но сопровождается повышением содержания алюминия и в ряде случаев препятствует образованию нормального слитка металла, а также влечет дополнительные финансовые затраты.

Графически изменение скорости горения системы ильменит–алюминий, а также изменение массы полученного металла в зависимости от количества восстановителя (размер зерен восстановителя 400–500 мкм) представлено на рис. 3.

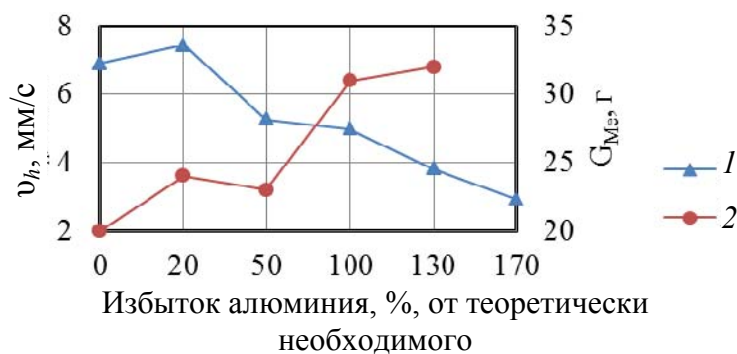


Рис. 3. Влияние количества алюминия на скорость горения системы $\text{FeTiO}_3\text{-Al}$:
1 – скорость горения; 2 – масса металла

При использовании алюминиевого порошка, размер частиц которого приблизительно равен размеру частиц концентрата (табл. 3), скорость горения увеличивается (8,55 мм/с при 20%-м избытке алюминия против 7,43 мм/с в случае применения алюминиевой крупки дисперсностью 400–500 мкм, при том же избытке восстановителя). Наряду с увеличением скорости горения, также увеличивается и температура процесса, что в некоторых плавках приводило к растрескиванию тигля.

Следует отметить увеличение извлечения титана: плавки № 14–16 сравнительно с плавками № 10–12. Однако содержание алюминия в металле также заметно возрастает в сравнении с плавками на более крупном алюминии.

Таблица 3

Зависимость скорости горения и содержания титана в системе FeTiO₃-Al от количества алюминия

Номер плавки	Ильменит, г	Al, г	Избыток Al, % от стехиометрически необходимого	$h_{\text{шихты}}$, мм	τ , с	G_{Me} , г	Ti, % мас.	Al, % мас.	v_h , мм/с	$d_{\text{тигля}}$, мм	$h_{\text{тигля}}$, мм
14	100	37	0	42–43	5,53	40	38,03	9,01	7,59	48	87
15	100	45	20	42–43	4,91	43	41,54	9,85	8,55	48	87
16	100	56	50	42–43	6,32	–	43,64	15,6	6,64	48	87
17	100	75	103	42–43	8,91	46	40,52	22,1	4,71	48	87
18	100	100	170	42–43	10,12	–	40,21	19,0	4,15	48	87

*Алюминиевый порошок ПА-4 (ГОСТ 6058–73).

Сравнение значений скоростей горения системы ильменит–алюминий в зависимости от дисперсности и количества восстановителя представлено на рис. 4.

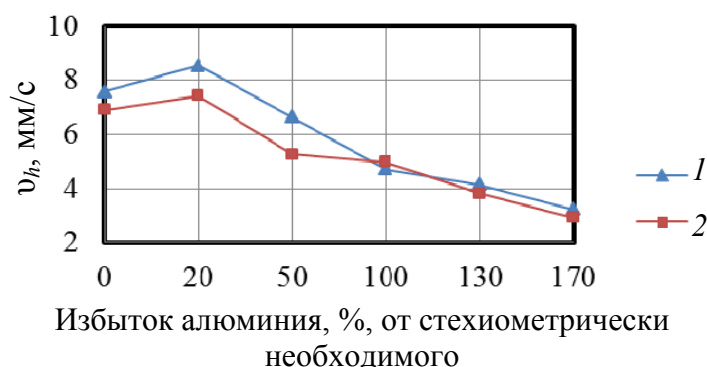


Рис. 4. Зависимость скорости горения шихт системы FeTiO₃-Al различной дисперсности от избытка алюминия:

1 – алюминиевый порошок ПА-4; 2 – крупка алюминиевая (размер зерен 400–500 мкм)

Анализ результатов экспериментов позволяет сделать вывод об одинаковом характере изменения скорости горения шихты в зависимости от размера восстановителя. Отличие заключается в разных значениях скорости. При использовании более мелкого порошка алюминия ПА-4 достигаются более высокие значения скорости горения, чем при использовании алюминия размером 400–500 мкм, что сопровождается увеличением выхода металла (вследствие повышения температуры). Однако очевидно, что диапазон размера восстановителя имеет определенные пределы. Так, при проведении экспериментов с алюминиевой пудрой (размер частиц до 40–60 мкм) наблюдались повышенные скорости горения и в результате выбросы шихты и расплава. Что делает невозможным нормальное проведение плавки и может привести к травматизму.

Увеличение значений скорости горения при 20%-м избытке восстановителя можно объяснить тем, что в шихте растет поверхность соприкосновения реагентов. Расход тепла на участие в процессе определенного избытка восстановителя может компенсироваться уменьшением тепловых потерь вследствие сокращения времени плавки. Однако при дальнейшем увеличении количества алюминия над стехиомет-

рически необходимым наблюдается снижение скорости проплавления шихты вследствие уменьшения удельной теплоты и температуры процесса.

Заключение

Итак, основываясь на результатах экспериментов, можно сделать следующие выводы:

1) скорость горения системы ильменит–алюминий возрастает при увеличении количества алюминия до 20 % над стехиометрически необходимым. При дальнейшем повышении количества восстановителя скорость реакции замедляется, процесс горения приобретает спокойный характер, а продукты плавки представляют собой спек, без четкого фазораспределения;

2) использование более мелкодисперсного алюминия ведет к увеличению значений скорости горения, но зависимость скорости при дальнейшем повышении количества восстановителя остается такой же, как и при применении более крупной фракции алюминия;

3) использование концентрата и восстановителя приблизительно одинаковой дисперсности и избыток алюминия до 20 % над стехиометрически необходимым позволяет достичь максимального извлечения титана при сохранении нормальных условий для формирования слитка металла.

Литература

1. Плинер, Ю. Л. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур / Ю. Л. Плинер, С. И. Сучильников, Е. А. Рубинштейн. – М. : Металлургиздат. – 1963. – 175 с.
2. Условия теплового самовоспламенения шихты для получения ферротитана / И. В. Бабайцев [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 27–29.
3. Электрометаллургия стали и ферросплавов : учеб. для вузов / Д. Я. Поволоцкий [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1984. – 568 с.
4. Гасик, М. И. Физикохимия и технология электроферросплавов : учеб. для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – Днепропетровск : Систем. технологии, 2005. – 448 с.
5. Рысс, М. А. Производство ферросплавов / М. А. Рысс. – М. : Металлургия, 1985. – 344 с.
6. Murty, C. Electro smelting of ilmenite for production of TiO₂ slag – potential of India as a global player / C. Murty, R. Upadhyay and S. Asokan. // Proc. INFACON XI. – India, Delhi. 2007, February 18–21. – P. 823–836.
7. Разработка и освоение промышленной технологии выплавки углеродистого ферротитана в дуговой электропечи / М. И. Гасик [и др.] // Систем. технологии : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 9–10 окт. 1999. – С. 334–336.
8. Аллюминотермия / Н. П. Лякишев [и др.]. – М. : Металлургия, 1978. – 424 с.
9. Плинер, Ю. Л. Восстановление окислов металлов алюминием / Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко. – М. : Металлургия, 1967. – 247 с.

Получено 30.06.2014 г.