

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Плазменно-дуговая обработка титансодержащего рудного сырья

А.В.Николаев, А.А.Николаев, Д.Е.Курничёв

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-24-52

Введение

Традиционным направлением лаборатории «Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов», возглавляемой академиком Ю.В.Цветковым, является плазменно-дуговая термохимическая обработка оксидного сырья сложного состава. Выполнены исследования по восстановлению вольфрама, кобальта, железа, ниобия и редкоземельных металлов. Ниже приведены результаты использования плазменного источника теплоты при получении синтетического рутила из кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения.

В настоящее время титановое сырьё на 90% перерабатывается на пигментный диоксид титана, и лишь незначительная часть используется для производства металлического титана и ферротитана. Мировые мощности производства пигментного диоксида составляют примерно 7 млн. т. в год. Основным сырьём являются ильменитовые концентраты и рутил, запасы которых в России после распада СССР крайне ограничены. Вместе с тем по запасам титансодержащих руд Россия занимает лидирующее место, уступая только Китаю. Примерно половину российского титанового сырья составляют кварц-лейкоксовые песчаники Ярегского месторождения (республика Коми), из которых в промышленном масштабе получают концентрат, содержащий 40 – 50 % TiO_2 и 40 – 45 % SiO_2 . Сложность переработки этого концентрата заключается в разделении оксидов титана и кремния, находящихся в тонком проращении в зернах лейкоксена [1]. Перспективным вариантом является технология, основанная на плазменно-дуговой углетермической восстановительной плавке. Разделение оксидов происходит в результате испарения кремния в виде летучего соединения SiO , образующегося при восстановлении SiO_2 . Продуктами являются оксидный слиток на основе титана – синтетический рутил – и конденсат в виде порошка на основе оксида кремния [2]. Эти материалы служат традиционным сырьём для производства титановой и кремниевой продукции.

1. Энергофизические характеристики плазменно-дугового источника теплоты

Мощность плазменной дуги передаётся обрабатываемому материалу посредством двух источников теплоты: электропереносом в дуговом пятне мощностью P_I и теплоотдачей от столба дуги мощностью P_U . В случае дуги атмосферного давления прямой полярности указанные мощности можно представить в виде:

$$P_I = \eta_I I (U_a + \varphi + U_T) = \eta_I I U_I,$$
$$P_U = \eta_U I (E L + U_{ka} - U_I) = \eta_U I (U_d - U_I) = \eta_U I U_U, \quad (1)$$

где I и U_d – соответственно ток и напряжение дуги, U_a – анодное падение потенциала, φ – работа выхода электрона из материала, U_T – вольт эквивалент тепловой энергии электронов, U_I – вольт эквивалент энергии электропереноса в анодной области, E – среднее значение градиента напряжения столба дуги, L – длина дуги, U_{ka} – сумма приэлектродных падений напряжения, U_U – вольт эквивалент энергии, выделяющейся в столбе дуги и в прикатодной области, η_I и η_U – соответственно коэффициенты полезного использования (КПИ) энергии электропереноса и столба дуги при нагреве материала.

Полная мощность, передаваемая материалу дугой, равна:

$$P_s = P_I + P_U. \quad (2)$$

Источник теплоты P_s , обусловленный электропереносом, является поверхностным. Его протяженность в осевом направлении соизмерима с длиной свободного пробега частиц плазмы в прианодной области. Энергия материалу передается через анодное пятно, ограниченное изотермой T_a , внутри которой происходит интенсивное испарение материала. Радиус анодного пятна, r_a , как правило меньше радиуса тигля, R_t : $r_a \leq R_t$. Расчёт радиуса анодного пятна дуги r_a производили согласно методике, основанной на распространении теплоты в полубесконечном теле от нормально-кругового источника постоянной мощности. За размер радиуса анодного пятна r_a принимали радиус пятна нагрева источника, ограниченного изотермой с заданной температурой T_a [3]. При относительно малых временах горения дуги, имевших место в рассматриваемых экспериментах, величину r_a можно оценить, используя выражение:

$$r_a = 0,364 \cdot \sqrt[4]{\frac{a P_s^2 t}{\lambda^2 T_a^2}}, \quad (3)$$

где a и λ – соответственно температуропроводность и теплопроводность материала, P_s – тепловая мощность, передаваемая материалу дугой, t – время дугового нагрева.

Для оценочных расчётов можно допустить, что вольтов эквивалент мощности P_I , передаваемой материалу-аноду за счёт электропереноса, равен $U_I \approx 10\text{В}$ [4]. КПИ источника теплоты P_I близок к единице: $\eta_I \approx 1$. Параметром регулирования мощности P_I является ток дуги.

Источник теплоты P_U является объёмным. Мощность P_U существенно зависит от длины дуги, теплофизических свойств футеровки и её температуры, определяемой временем работы печи. С увеличением времени горения дуги температура футеровки возрастает, что приводит к росту лучистого потока на обрабатываемый материал. Однако температура газовой атмосферы в рабочем пространстве также возрастает, что приводит к уменьшению градиента напряжения столба дуги E [5]. Коэффициент полезного использования энергии столба дуги при нагреве материала η_U существенно меньше единицы и может иметь величину в диапазоне $\eta_U = 0,3 - 0,8$. Параметрами регулирования мощности P_U являются ток I и длина дуги L .

Суммарную мощность плазменной дуги, передаваемую обрабатываемому материалу источниками P_I и P_U , можно выразить как

$$P_s = 2\pi \int_0^{r_a} r q_I(r) dr + 2\pi \int_0^{R_i} r q_U(r) dr, \quad (4)$$

где $q_I(r)$ – радиальное изменение удельного теплового потока в анодном пятне от электропереноса, $q_U(r)$ – радиальное изменение удельного теплового потока от столба дуги по зеркалу ванны.

Результирующий источник теплоты плазменной дуги, воздействующий на материал, согласно методологии, разработанной академиком Н.Н. Рыкалиным [6], приближенно можно представить как нормально-круговой:

$$P_s = 2\pi \int_0^{R_i} r \cdot q_m e^{-kr^2} dr = \frac{\pi}{k} q_m (1 - e^{-kR_i^2}) \quad (5)$$

Здесь q_m – удельный тепловой поток на оси дуги, k – коэффициент сосредоточенности.

При $R_i \rightarrow \infty$ $P_s = \pi q_m / k$. Диаметр пятна нагрева, на границе которого удельный тепловой поток $q(r)$ составляет $0,05q_m$, равен:

$$d_n = 3,46\sqrt{k}. \quad (6)$$

На рис. 1 приведены результаты оценочного расчёта значений P_I , P_U , P_s , L , а также значений осредненных удельных тепловых потоков источников P_I и P_U в пятне, $q_{Ic} = P_I / \pi r_a^2$ и по зеркалу ванны, $q_{Uc} = P_U / \pi R_i^2$ применительно к промышленной плазменно-дуговой печи мегаваттной мощности при восстановительной плавке углеродсодержащего материала на основе кварц-

лейкоксена. Теплофизические свойства указанного материала определены по данным работы [7]: $\lambda=8,8 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·К, $a=1,2 \cdot 10^{-2}$ см²/с. Принято, что мощность дуги задана $P_d=1$ МВт, а также $E=5$ В/см, $U_{ka}=15$ В, $\eta_U=0,7$, $T_a=2700$ К, $t=3600$ с, $R_t=100$ см.

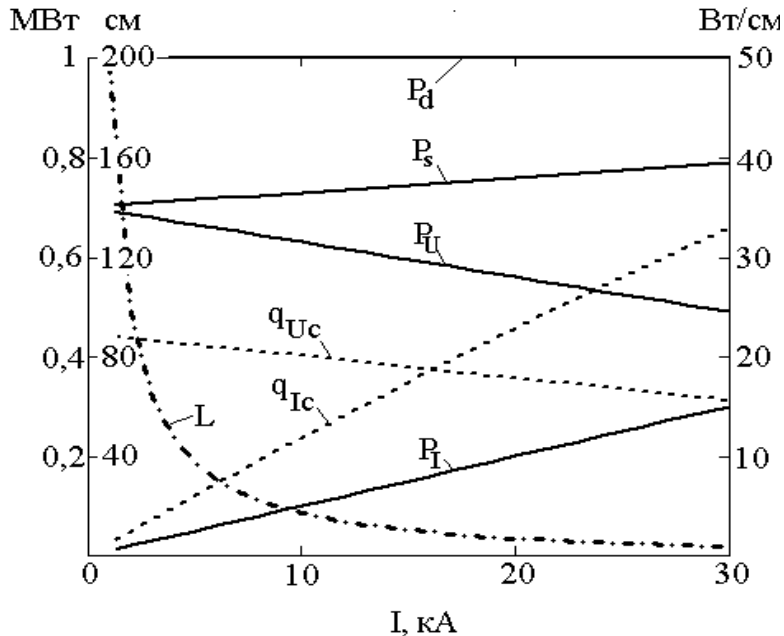


Рис.1. Зависимость энергетических параметров источников теплоты плазменной дуги, обусловленных электропереносом в анодном пятне, P_I и теплообменом материала со столбом дуги, P_U , при восстановительной плавке кварц-лейкоксена от тока при заданной мощности дуги $P_d = 1$ МВт

При увеличении тока дуги I для обеспечения заданной мощности дуги $P_d=1$ МВт длина дуги должна меняться согласно выражению

$$L = \frac{1}{E} \left(\frac{P}{I} - U_{ak} \right).$$

При этом выделяющаяся в анодном пятне мощность $P_I=U_I \cdot I$ и соответствующий осреднённый удельный тепловой поток q_{Ic} возрастают, а мощность, переданная материалу столбом дуги $P_U=\eta_U(P-I \cdot U_I)$, и поток q_{Uc} уменьшаются. Суммарная мощность $P_s=\eta_U \cdot P_d+I \cdot U_I \cdot (1-\eta_U)$ при этом линейно увеличивается. При токе дуги $I < 16$ кА удельный осреднённый тепловой поток от электропереноса q_{Ic} меньше удельного осреднённого теплового потока от теплообмена материала со столбом дуги q_{Uc} , а при $I > 16$ кА $q_{Ic} > q_{Uc}$.

Таким образом, при относительно малых токах мощность материалу передается в основном за счет теплообмена со столбом дуги. В

промышленных печах при ограничениях по току, обусловленных электрическими потерями, длина дуги может быть значительной, достигающей 100 см и более [8, 9]. При больших токах энергия материалу в большом количестве передается за счет электропереноса в анодном пятне. Осреднённый удельный тепловой поток в пятне, $q_{\text{ис}}$, вследствие высокой сосредоточенности энергии дуги ($r_a < R_t$) может существенно превышать аналогичный параметр столба дуги, $q_{\text{ис}}$.

2. Термодинамический анализ углетермического восстановления кварц-лейкокенового концентрата

В процессе анализа определены температура нагрева шихты и концентрация углерода в шихте, при которых степень испарения кремния максимальна, а титана минимальна. Под степенью испарения понимали отношение количества кремния или титана в газовой фазе к их содержанию в шихте. Расчёт выполняли с использованием программы Терра [10], позволяющей определить равновесный состав модельной системы при заданных температуре и давлении. Модельная система включала TiO_2 и SiO_2 в равных весовых отношениях, а также углерод. Предполагалось наличие двух фаз: газовой и конденсированной, представляющей собой однородный совершенный раствор на основе оксидов титана и кремния. Конденсированная фаза кроме оксидов могла включать карбиды, а также титан и кремний в металлическом состоянии. Расчёт выполняли для атмосферного давления и интервала температур от 2000 до 3600 К. Количество углерода варьировали в диапазоне 10 – 40 % от массы оксидной части системы.

Из расчёта следует, что заметное испарение кремния начинается при нагреве шихты до 2000 К (рис. 2,а). С увеличением температуры для шихты, содержащей углерода 10 – 20 % от общей массы оксидов, количество испарившегося кремния монотонно возрастает и при $T = 3600$ К практически равно 100 %. При температуре материала $T < 3000$ К кремний испаряется интенсивнее при содержании углерода $C = 20$ %, чем при $C = 10$ %. В последнем случае углерода недостаточно для осуществления реакции $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$, так как часть углерода идёт на восстановление TiO_2 до низших оксидов. Так, при $T = 2600$ К и $C = 10$ % кремний испаряется лишь на 73 % против 85 % при $C = 20$ %.

При количестве углерода в шихте от 10 до 20 % заметного испарения титана не происходит вплоть до $T = 2800$ К (рис. 2,б). Однако при более высокой температуре небольшой избыток углерода сильно увеличивает испарение титана. Так, при $C = 20$ % и $T > 2800$ К испарение титана

происходит заметно сильнее, нежели при $C = 10\%$. Это связано с тем, что при высокой температуре и $C = 20\%$ значительное развитие получает восстановление титана до металла, который при высоких температурах испаряется легче оксидов.

При очень больших количествах углерода в шихте, например $C = 40\%$, затормаживается испарение как титана, так и кремния. При этом образуются тугоплавкие и малолетучие соединения, такие как SiC , TiC и TiSi . Значительное количество кремния восстанавливается не до SiO , а до Si , что также затрудняет его испарение. В результате при содержании углерода $C = 40\%$ и температуре $T = 2400 - 3200\text{ K}$ кремний испаряется лишь на $30 - 40\%$. Дальнейший нагрев хоть и увеличивает испарение кремния, однако и титан начинает заметно испаряться (рис. 2,б).

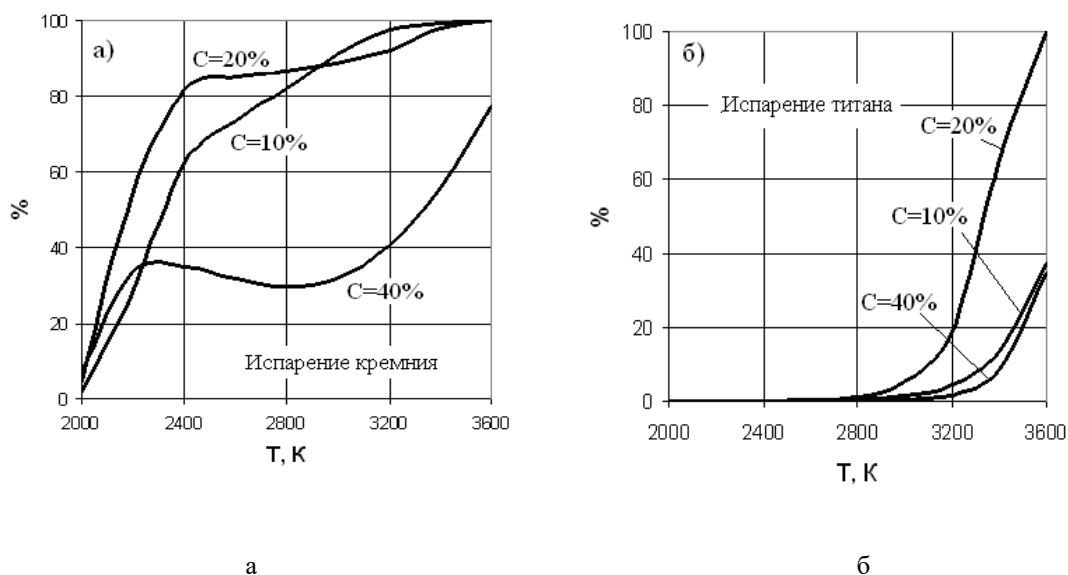


Рис.2. Степень испарения кремния (а) и титана (б) в зависимости от температуры нагрева кварц-лейкоксового концентрата в смеси с углеродом (С – масса углерода относительно концентрата)

Таким образом, в диапазоне температур $2400 - 3000\text{ K}$ и содержании углерода в шихте $C = 10 - 20\%$ от массы оксидов происходит значительное рафинирование концентрата от кремния. Степень перехода кремния в газовую фазу составляет около 90% , тогда как титана - не более 5% . При этом возможно получение синтетического рутила, содержащего менее $5\% \text{ Si}$. Газовая фаза в основном состоит из CO и SiO с содержанием последнего до 55% по массе.

3. Энерго-материальные параметры переработки кварц-лейкоксового концентрата

Оценка энерго-материальных параметров плазменно-дуговой углетермической переработки кварц-лейкоксового концентрата выполнена в адиабатическом режиме с использованием указанной оксидной модельной системы. Для полного углетермического восстановления SiO_2 с образованием SiO и CO в данную систему согласно данным термодинамического расчета необходимо ввести углерод в количестве как минимум 10 % от её массы. При $T > 2200$ К оксидная система находится в расплавленном состоянии, что обеспечивает высокоэффективный контакт оксидов с углеродом.

На основании данных термодинамического анализа о составе конденсированной и газовой фаз на выходе плазменного реактора произведена оценка тепловой энергии, которую дополнительно необходимо ввести в реактор, Q_{in}^{dt} . Величину энергии при разделении оксидов TiO_2 и SiO_2 в адиабатическом режиме (термодинамический минимум) модельной оксидной системы определяли из рассмотрения энергетического баланса реактора с использованием данных работы [11] как:

$$Q_{in}^{dt} = \sum(Q_{aut}^t + Q_{aut}^{ch}) - \sum(Q_{in}^t + Q_{in}^{ch}), \quad (7)$$

где Q_{aut}^t и Q_{aut}^{ch} – соответственно тепловая и химическая энергии материала на выходе из реактора, а $Q_{in}^t + Q_{in}^{ch}$ – то же на входе в реактор (механическую энергию ввиду её малой величины не учитывали).

Таблица 1

Расчётная структура энерго-материального баланса плазменной карботермической восстановительной плавки 1 т кварц-лейкоксового концентрата (температура реагентов на входе и выходе из реактора $T_{in}=300$ К, $T_{aut}=2700$ К; масса углерода в шихте $C=10$ % от массы оксидов)

Энергоноситель на входе в реактор	Масса, кг	Тепловая энергия, ГДж	Химическая энергия, ГДж	Полная энергия энергоносителя, ГДж
TiO_2	500	0	0	0
SiO_2	500	0	0	0
C	100	0	3,3	3,3
Q_{in}^{dt}	-	9,5	0	9,5
Итого	1100	9,5	3,3	12,8
Энергоноситель на выходе из реактора				
TiO_2	500	1,7	0	1,7
SiO	370	1,3	6,7	8
CO	230	0,7	2,4	3,1
Итого	1100	3,7	9,1	12,8

Определённая таким образом необходимая тепловая энергия системы равна $Q_{in}^{dt} = 9,5$ ГДж/т концентрата (табл. 1). Наибольшие энергозатраты обусловлены образованием и испарением монооксида кремния ≈ 6 ГДж/т и плавлением концентрата $\approx 3,3$ ГДж/т.

На практике дополнительная энергия будет превышать 9,5 ГДж/т, т.к. система будет взаимодействовать с окружающей средой, что потребует расхода энергии на компенсацию тепловых потерь. Кроме того, преобразование электрической энергии в тепловую энергию материала также будет сопровождаться определенными энергетическими потерями (КПД электрической энергии плазменно-дугового нагрева составляет 50 – 80%).

4. Экспериментальное исследование энерготехнологических характеристик плазменно-дуговой обработки кварц-лейкоксового концентрата

4.1. Технологические характеристики восстановительной карботермической плазменно-дуговой плавки кварц-лейкоксового концентрата

Методика экспериментов.

Плазменно-дуговая установка включает медный водоохлаждаемый цилиндрический тигель (1) высотой 250 мм и внутренним диаметром 100 мм (рис. 3). Сверху тигель закрыт металлическим охлаждаемым сводом (2), через который проходит медный охлаждаемый электрододержатель (3) с графитовым электродом (4). Электрододержатель и электрод диаметром 50 мм имеют осевые каналы диаметром ≈ 25 мм для подачи перерабатываемого материала и плазмообразующего газа. Электрододержатель подключён к отрицательному полюсу источника электропитания, а тигель – к положительному. Напряжение холостого хода источника составляет 150 В. Для предотвращения электрического пробоя между сводом и тиглем с использованием изоляционных прокладок (5) установлена электрически нейтральная металлическая охлаждаемая вставка (6), через которую подавали газ, препятствующий отложению материала и электрическому замыканию свода и тигля. Дно тигля защищено графитовым диском (7) толщиной ≈ 8 мм.

Электрическую дугу (8) возбуждали, опуская электрод до контакта с диском (7). Дуговой промежуток устанавливали 10 – 20 мм. Ток дуги регулировали балластным сопротивлением (9) в пределах 300 – 700 А. Шихту посредством питателя (10) через каналы в электрододержателе и электроде подавали после возбуждения дуги на графитовый диск в зону анодного пятна.

Скорость подачи шихты составляла $\approx 0,5$ г/с. Под воздействием дуги шихта плавилась, формируя ванну расплава (11). При этом дуга горела непосредственно на ванну, которая являлась анодом плазменной дуги.

В канал электрода совместно с шихтой подавали аргон. Аргон способствовал транспорту шихты в реакционный объем, стабилизации дуги, а также служил для удаления продуктов восстановления из зоны реакции. Кроме этого аргон подавали в подсводовое пространство через вставку (6). Аргон также подавали на смотровое окно (12) для защиты его от запыления. Общий расход аргона составлял до $0,5$ н.дм³/с.

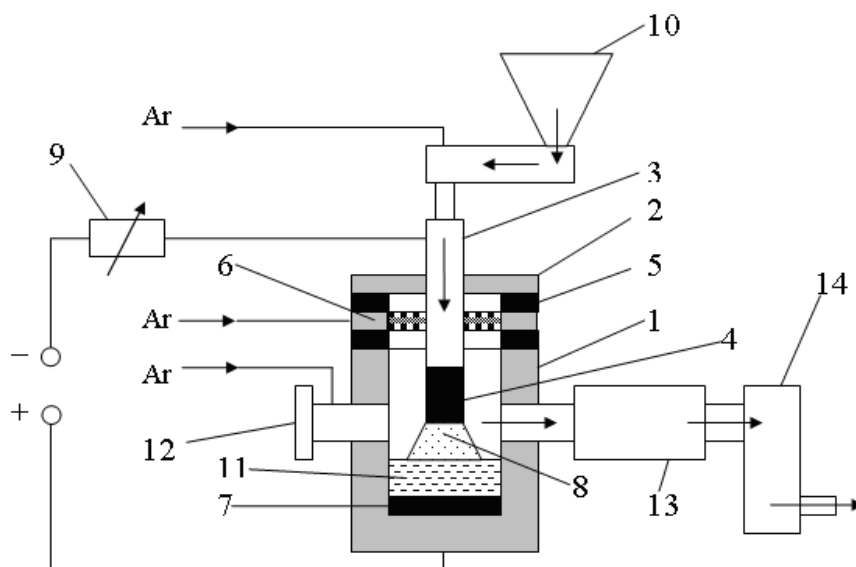


Рис.3. Схема плазменно-дуговой установки

На внешней поверхности тигля располагали электромагнитную обмотку (на рисунке не показана), при помощи которой в тигле создавали осевое магнитное поле напряжённостью $H \approx 10^5$ А/м. Поле способствовало пространственной стабилизации дуги и приданию ей конической формы с диффузными электродными привязками [12, 13].

Высокотемпературный отходящий газ, содержащий SiO, направляли в теплообменник (13). Газ охлаждался с образованием кремнийсодержащей пыли, которую улавливали фильтром из стеклоткани и стальной нержавеющей сетки объёмного плетения (14).

Концентрат, использованный в экспериментах, представлял собой сыпучий оксидный материал с размером частиц ≈ 1 мм. В табл. 2 приведен

его состав. В качестве восстановителя использовали химически чистый углерод ($C > 99\%$) с размером частиц 0,3 – 0,5 мм. Шихту готовили на установке «Турбула С20».

Результаты и обсуждение.

В результате восстановительной карботермической плазменно-дуговой плавки кварц-лейкоксового концентрата получены хрупкие пористые оксидные слитки 2, которые относительно легко отделялись от графитового диска 1 (рис. 4,а). В верхней части по краям слитков вследствие прилипания к охлаждаемым стенкам камеры брызг расплава образовывался кольцевидный спёк 3. На внешней поверхности графитового электрода также имелся спечённый материал. На стенках камеры, теплообменника и в фильтре отходящего газа осаждался порошок. По разности масс исходной шихты, загруженной в тигель, и извлечённых материалов – слитка и порошка – оценивали массу образовавшихся газообразных продуктов. Основные параметры плавки приведены в табл. 3. Удельная производительность рассчитана как отношение скорости подачи концентрата к внутреннему объёму тигля.

Таблица 2

Состав кварц-лейкоксового концентрата по основным компонентам, масс. %

Si	Ti	Al	Fe	O
17,0	32,8	1,65	2,07	≈ 46

Во всех плавках содержание кремния в слитках было существенно меньше, нежели в исходном концентрате. Увеличение содержания углерода в шихте и мощности дуги способствовали обескремниванию концентрата. В порошке содержание кремния, наоборот, возрастало. Полученные экспериментальные данные коррелируют с результатами термодинамического расчета.

Исследования с помощью оптического микроскопа показали, что слитки включают две фазы: одна из них на основе оксидов титана, другая – на основе оксида кремния (рис. 4,б). Тёмные поля соответствуют оксиду кремния, светлые – оксидам титана. Слиток от плавки №1 содержал 49,2 % Ti, что соответствует 82,1 % TiO_2 .

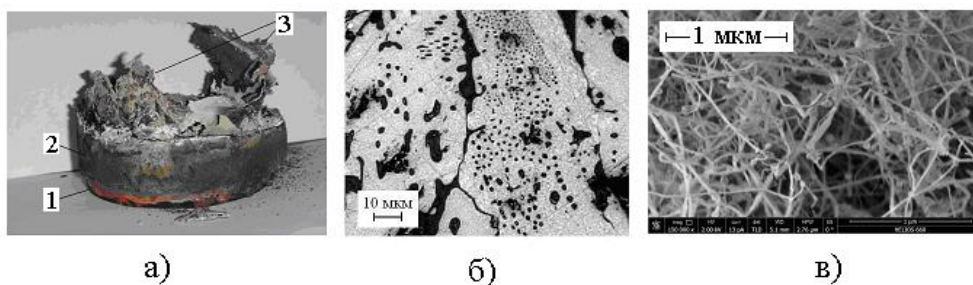


Рис.4. Продукты восстановительной плавки кварц-лейкоксенового концентрата

Рентгенограмма исходного концентрата представлена линиями кварца и рутила (TiO_2). На рентгенограмме слитка при умеренном содержании углерода в шихте ($C = 11,5 \%$, плавка №1) не были обнаружены пики TiO_2 , характерные для исходного концентрата, зато появились пики соединений титана с меньшим содержанием кислорода: $\text{Fe}(\text{TiO}_3)$ и $\text{Fe}(\text{Ti}_2\text{O}_5)$. Это свидетельствует о восстановлении TiO_2 и переходе титана в менее окисленное состояние. Линии кварца на рентгенограмме не обнаружены.

Рентгенограммы материала слитков плавки №2 и №3 при повышенном содержании углерода в шихте ($C = 20,3 \%$) не имеют пиков $\text{Fe}(\text{TiO}_3)$ и $\text{Fe}(\text{Ti}_2\text{O}_5)$, но содержат в основном пики TiO , т.е. увеличение содержания углерода в шихте привело к более глубокому восстановлению титана. Пики, характерные фазе на основе SiO_2 , на рентгенограммах отсутствуют, поэтому есть основания полагать, что при застывании оксид кремния принял аморфное состояние.

Порошок имеет структуру, характерную для конденсации веществ из газовой фазы. Он состоит из волокон длиной порядка 1 мкм и толщиной 10 – 20 нм и сферических частиц размером 0,01 – 0,5 мкм. Присутствуют также отдельные конгломераты, включающие титан, алюминий и железо (рис. 4,в). По данным электронной микроскопии волокна и частицы в своем строении неоднородны, имеют включения и слоистые образования. Порошок состоит на 34÷47 % из кремния (73÷98 % в пересчете на SiO_2 , табл. 3) при удельной поверхности $\approx 70 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рентгенограммах порошка не обнаружено титана и его соединений. Рентгенограмма от плавки №1 при умеренном содержании углерода содержала пики Si и SiO_2 . При увеличении содержания углерода пик Si сохранился, а пик SiO_2 исчез (плавка №2). Увеличение мощности дуги приводило к появлению пиков SiC (плавка №3).

По данным электронно-микроскопического анализа частицы в форме волокон практически полностью состоят из кремния. Кислород присутствует

в частицах в небольшом количестве и распределён равномерно. Примеси Fe, Ti и Al образуют локальные скопления. Пример интегрального состава частицы: Si=80,96 %, O=10,8 %, Ti=4,23 %, Fe=2,25 %, Al=1,76 %. Сферические частицы имеют двухслойную структуру, включающую ядро и оболочку. В ядре сосредоточены кремний, титан и железо. Оболочка состоит преимущественно из оксидов кремния и алюминия. Пример состава сферической частицы: Si=71,79 %, O=9,29 %, Ti=10,93 %, Fe= 5,39 %, Al=2,6 %.

Энергия плазменной дуги превышала энергию, отводимую от реактора охлаждающей водой. Указанное превышение составляло $\Delta Q=5,5 \div 6,2$ МДж/кг концентрата, что приблизительно равнялось сумме термодинамических величин теплоты плавления материала и восстановления TiO_2 до TiO. Это свидетельствовало о том, что скорость загрузки шихты (0,54 г/с) примерно соответствовала скорости переработки концентрата. Расход электроэнергии составлял 22 – 23 МДж/кг концентрата, что примерно вдвое превышало термодинамический минимум – $Q_{in}^{dt}=9,5$ МДж/кг.

Таблица 3

Параметры плазменно-дуговой восстановительной плавки кварц-лейкоксового концентрата (скорость подачи шихты 0,53 – 0,55 г/с, напряжение дуги 27–31В)

№	Параметры	Плавка №1	Плавка №2	Плавка №3
1	Содержание углерода в шихте, масс. %	11,5	20,1	20,1
2	Мощность дуги, кВт	10,3	10,0	18,5
3	Масса загруженной шихты, г	437,1	326,8	326,8
4	Масса слитка и спечённых материалов, г	201,8	148,1	150,0
5	Масса CO, г	132,8	106,8	104,2
6	Масса порошка, г:	102,5	71,9	72,6
7	Состав слитка, масс %:			
	- Si	8,8	7,3	3,6
	- C	0,9	10,0	9,12
8	Состав порошка, масс %:			
	- Si	33,7	45,7	47,5
	- C	3,3 – 7,24	6,29	4,05
9	Расход электроэнергии, (кВт·час) /т концентрата	ГДж 22,0 (6111)	23,0 (6389)	42,5 (11806)
10	Удельная производительность, т/(м ³ ·сут)	20,2	18,8	18,8

Таким образом, экспериментально показана возможность одноэтапной плазменно-дуговой переработки кварц-лейкоксового концентрата с получением искусственного рутила – компактного оксидного материала на основе титана (82,1 % TiO_2), и ультрадисперсного порошка, состоящего в основном из оксида кремния (до 98 % SiO_2).

4.2. Энергетические характеристики плазменно-дуговой восстановительной плавки кварц-лейкоксового концентрата

Термохимический плазменно-дуговой процесс переработки материала связан с эффективностью его нагрева. Нагрев материала, являющегося анодом плазменной дуги, зависит от ряда физических факторов, определяющих в совокупности структуру энергетического воздействия на анод. В данном разделе приведены результаты исследования энергетического баланса анода и роли ленц-джоулева нагрева обрабатываемого материала при восстановительной плавке кварц-лейкоксена.

Методика исследования. Плавку осуществляли в графитовом тигле, размещенном в медном тигле печи. Внешний диаметр тигля составлял 90 мм, внутренний – 75 мм, глубина – 43 мм, высота по внешней поверхности – 62 мм. Между медным и графитовым тиглями имелся зазор шириной 5 мм [14]. Дугу возбуждали на слитке, полученном предварительным сплавлением углеродсодержащей шихты. Слиток включал 66 % TiO_2 , 17 ÷ 18 % SiO_2 , 5 % C, остальное – примеси, в основном оксиды железа и алюминия. Масса и высота слитка составляли соответственно 150 г и 1,7 см. Слиток обладал достаточной электропроводностью для возбуждения дуги касанием электрода.

По ходу плавки регистрировали вольтамперные параметры (ВАП) процесса: ток дуги I , разность потенциалов между тиглем и электродом U , а также длину дугового промежутка L . Измеряемая разность потенциалов электрод-тигель равна:

$$U = U_d + U_b = EL + U_{ka} + IR_b, \quad (8)$$

где U_d и U_b – соответственно падение напряжения на дуге и на материале, находящемся в тигле (падениями напряжения на электроде, тигле и контакте материала с тиглем пренебрегали), R_b – сопротивление материала слитка, находящегося в тигле.

Величину градиента напряжения столба дуги E определяли по зависимости напряжения от длины дугового промежутка, увеличивая последний от $L=6$ до $L=10$ мм. Было получено, что $E=\Delta U/\Delta L=7,6$ В/см. Сумму приэлектродных падений напряжения U_{ka} , находили графически экстраполяцией экспериментальной зависимости $U(L)$ к $L=0$. Для этого были

выполнены эксперименты при токе дуги $I \approx 400$ А на ванне глубиной в несколько миллиметров, сопротивление которой было близко к нулю. Сумма приэлектродных падений составила $U_{ка}=12\div 15$ В. В этих же экспериментах было установлено, что напряжение на дуге практически не зависит от тока.

Сопротивление обрабатываемого материала анода R_b определяли по ВАП промежутка электрод-тигель как:

$$R_b = \frac{U - EL - U_{ка}}{I} \quad (9)$$

Полную тепловую мощность, передаваемую материалу-аноду, вычисляли по выражению:

$$P_b = P_s + R_b \cdot I^2 = U_{ба} \cdot I + R_b \cdot I^2 \quad (10)$$

Здесь P_s – мощность, передаваемая аноду плазменной дугой, $U_{ба}$ – вольтов эквивалент этой мощности, $R_b \cdot I^2$ – мощность, выделяющаяся в материале-аноде за счет ленц-джоулева нагрева.

Таким образом, экспериментальные данные по ВАП при возбуждении и горении дуги позволяют определить омическое сопротивление материала анода R_b . Значения R_b использовали для вычисления мощности ленц-джоулева нагрева $R_b \cdot I^2$ и полной мощности P_b , передаваемой аноду.

Результаты и обсуждение.

Отсчёт времени начинали от возбуждения дуги при соприкосновении электрода с холодным слитком. На диаграмме ВАП (рис. 5) имеются три характерные области: область 1, соответствующая возбуждению дуги на холодном слитке при относительно малом токе, область 2, иллюстрирующая изменение ВАП при увеличении тока посредством уменьшения балластного сопротивления, и область 3 – ВАП при самопроизвольном возрастании тока дуги.

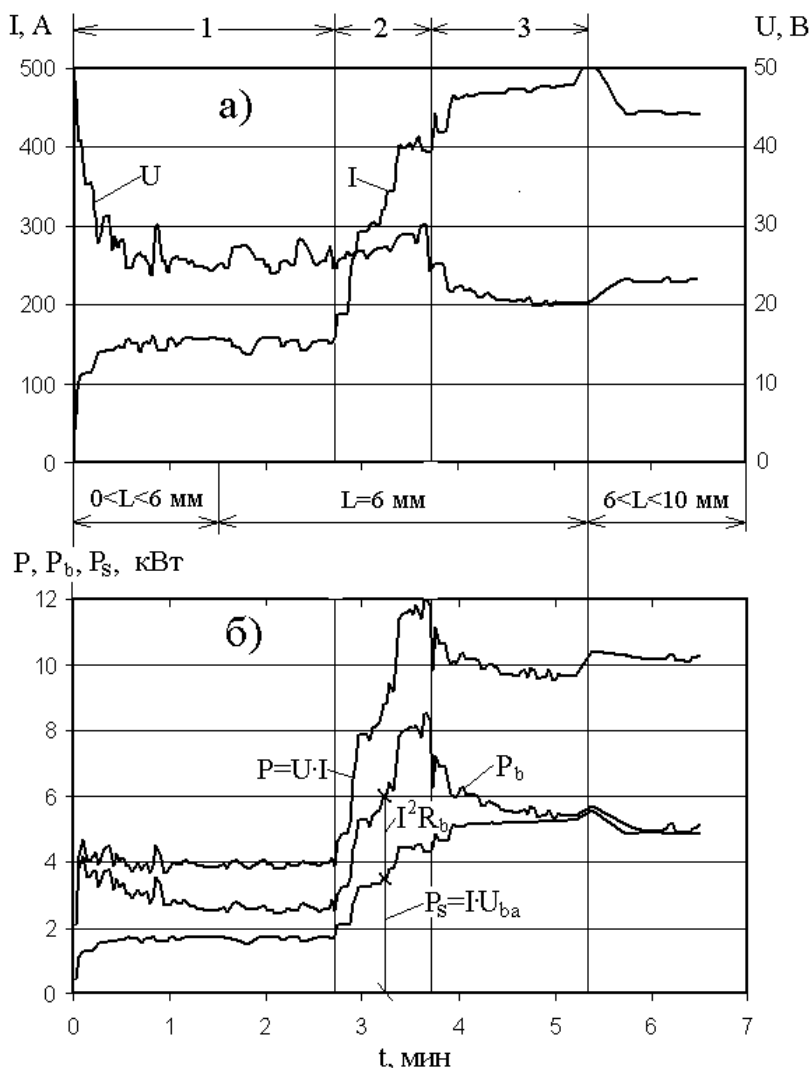


Рис.5. Изменение во времени вольтамперных и энергетических параметров восстановительной плавки кварц-лейкоксенового концентрата.
 а) – ток дуги I и напряжения между электродом и тиглем U
 б) – подведенной мощности $P=UI$, полной мощности P_b , передаваемой материалу, мощности лент-джоулева нагрева I^2R_b и эффективной тепловой мощности дуги P_s

В начальный момент возбуждения дуги при токе $I = 100 - 150$ А (область 1 рис. 5,а) напряжение U между электродом и тиглем было около 50 В, что значительно превышало напряжение дуги, величина которого составляла $U_d = EL + U_{ka} = 7,6 \cdot 0,6 + (12 \div 15) = 17 \div 20$ В.

В первую минуту плавки, несмотря на увеличение длины дуги до $L = 0,6$ см, напряжение между электродом и тиглем уменьшалось, а ток дуги

возрастал. Примерно через 2,5 минуты после начала процесс приходит в состояние, близкое к стационарному: ток $I \approx 150$ А, напряжение электрод-тигель $U \approx 25$ В. Величина R_b за минуту после возбуждения дуги, определенная по выражению (9), уменьшилась более чем на порядок: с $R_b = 0,8$ Ом до $R_b \approx 0,05$ Ом (рис. 6,а, точки).

Вследствие увеличения тока дуги до $I = 400$ А посредством уменьшения балластного сопротивления (область 2 рис. 5,а) величина R_b в результате нагрева материала уменьшилась примерно в два раза: с $R_b = 0,05$ Ом до $R_b = 0,025$ Ом (рис. 6,б, точки и кривая 2, их обобщающая). После этого увеличение тока вплоть до 480 А происходило самопроизвольно при постоянном балластном сопротивлении (область 3 рис. 5,а). Самопроизвольное увеличение тока при $I > 400$ А явилось следствием роста температуры и удельной проводимости материала [15], а также интенсивного его плавления. При этом сопротивление слитка R_b резко уменьшалось практически до нуля (рис. 6,б, точки и излом на кривой 2 при $I = 400$ А).

Вольтов эквивалент U_{ba} эффективной тепловой мощности дуги P_s , передаваемой материалу в результате электропереноса и теплообмена со столбом дуги, равен: $U_{ba} = U_I + U_U = U_I + \eta_U(EL + U_{ka} - U_I)$. Для рассмотренных экспериментов $U_{ba} \approx 11$ В ($U_I = 8-10$ В, $U_a = 2-4$ В, $\varphi = 5$ эВ [16], $U_T = 1$ В, $U_k = 10$ В [4], $E = 5$ В/см, $L = 0,6$ см, $\eta_U = 0,35$).

Сопротивление R_b может существенно влиять на энергетический баланс анода. Вольтов эквивалент ленц-джоулева нагрева $U_I = IR_b$ в рассмотренных экспериментах изменялся в широком диапазоне, примерно от 2 до 80 В. При зажигании дуги на холодном слитке материалу анода посредством ленц-джоулева нагрева $R_b I^2$ передается 70 % от подведённой мощности $P = U \cdot I$, а за счёт эффективной тепловой мощности дуги P_s лишь 23% (рис. 5,б). С течением времени при повышении температуры материала ленц-джоулев нагрев уменьшается, что обусловлено уменьшением сопротивления R_b (область 1 рис. 5,б).

При увеличении тока (область 2 рис. 5,б), несмотря на значительное уменьшение R_b (рис. 5,б), ленц-джоулев нагрев материала-анода продолжает существенно влиять на его энергетический баланс, что обусловлено квадратичной зависимостью нагрева от тока. Так, при токе $I = 400$ А величина $R_b \cdot I^2$ составляет около 30 % от подводимой мощности P и 45 % от мощности P_b . При $I > 400$ А (область 3 рис. 5,б) происходит интенсивное плавление слитка. Сопротивление R_b при этом резко снижается почти до нуля (рис. 6,б) и ленц-джоулев нагрев практически не влияет на энергетический баланс анода.

Помимо использования экспериментальных данных ВАП для определения ленц-джоулева нагрева материала величина последнего определена расчетом. Сопротивление материала R_b вычисляли, исходя из удельной электрической проводимости материала, радиуса анодного пятна плазменной дуги и формы слитка. При этом использовали формулы для слитка сферической [17] и эллипсоидальной формы (рис. 7):

$$R_b = \frac{1}{2\pi\sigma} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right), \quad (12)$$

$$R_b = \frac{1}{\sigma} \int_{r_a}^{r_b} \frac{dr'}{S(r)}, \quad (13)$$

где σ – удельная проводимость, r_a – радиус анодного пятна дуги, h_b и r_b – соответственно высота и радиус слитка, $S(r)$ – функция, выражающая текущее значение площади поверхности полуэллипсоида в зависимости от горизонтальной полуоси r [18].

В формуле (13) принято, что при $0 \leq r \leq r_a$ $h = 0$, а при $r_a \leq r \leq r_b$ вертикальная полуось h изменяется как $h = h_b (r - r_a) / (r_b - r_a)$. В этом случае при $r = r_b$ $h = h_b$, величину dr' определяли как $dr' = (dr + dh)/2$.

Формула (12) даёт удовлетворительный результат при $r_a \ll 0,5r_b$. Формула (13) сложнее в практическом использовании, однако она даёт относительно правильный результат и при $r_a \rightarrow r_b$.

Радиус анодного пятна дуги r_a в формулах (12) и (13) определяли по выражению (3). Проводимость σ , входящую в формулы (12) и (13), считали постоянной. Значение σ определяли по измеренному сопротивлению R_b холодного слитка между различными точками его боковой поверхности и центром верхней поверхности слитка. Сопротивление слитка составило около $R_b \approx 1,5$ Ом. Этой величине сопротивления слитка соответствовала проводимость $\sigma \approx 1(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Полученное значение σ многократно превышает проводимость рутила [19], что, по-видимому, объясняется наличием в слитке углерода.

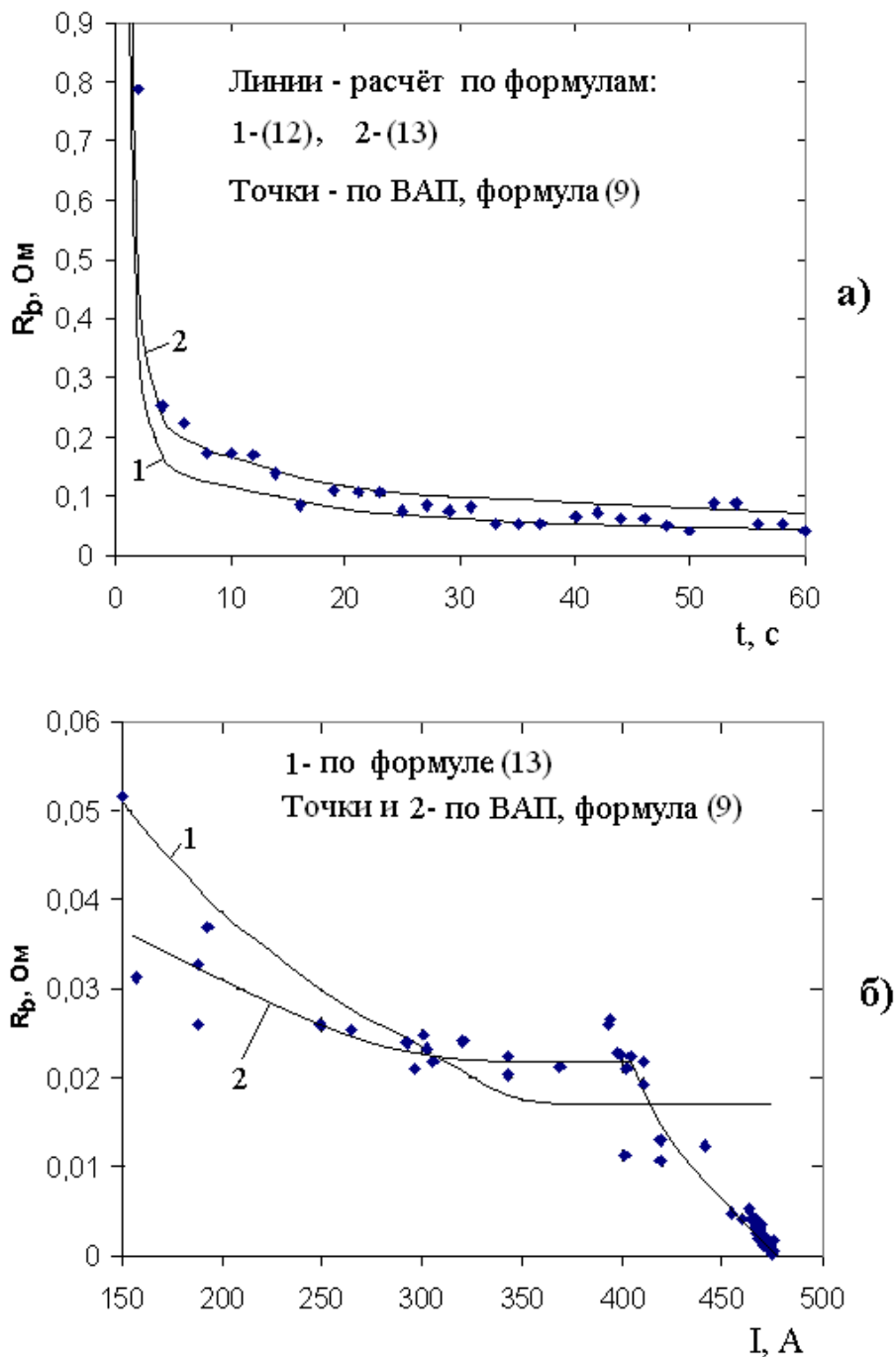


Рис.6. Влияние времени горения t (а) и тока дуги I (б) на сопротивление материала R_b

На рис. 8,а приведены результаты расчёта радиуса анодного пятна r_a и плотности тока дуги j в зависимости от времени горения дуги в первую минуту после её возбуждения (область 1 рис. 5). Так как ток дуги менялся

незначительно – в пределах $100 \div 150$ А, то изменение теплового состояния материала-анода определялось в основном временем горения дуги. Согласно расчёту за 1 минуту анодное пятно увеличилось многократно, достигнув в радиусе $r_a = 1,8$ см. Плотность тока при этом составляла $j = 15 - 80$ А/см².

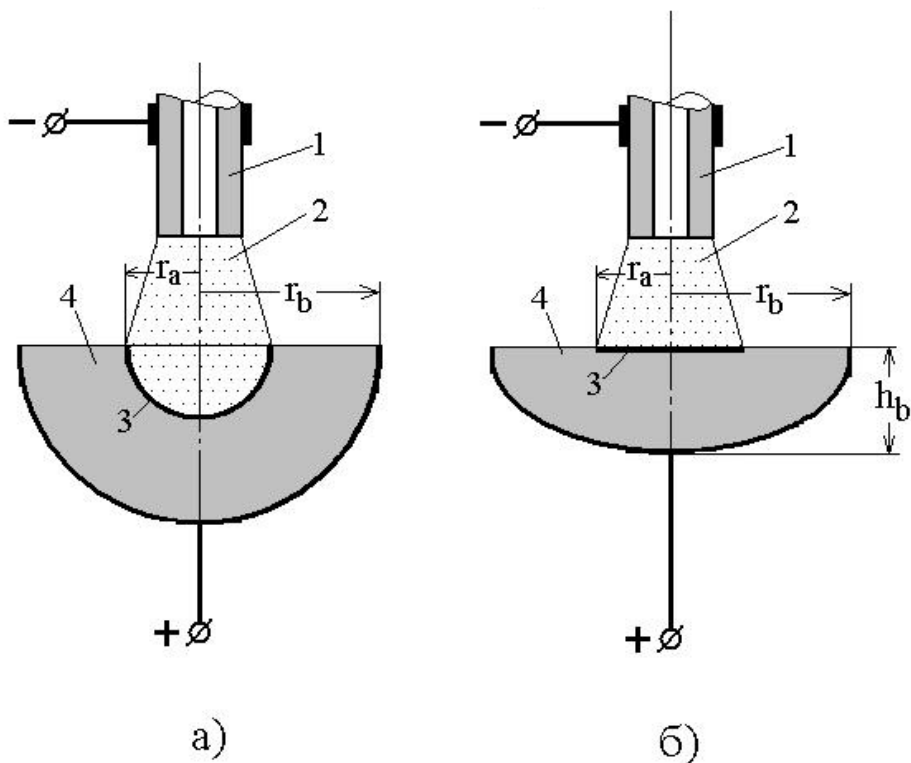


Рис.7. Формы слитка, принятые при расчёте сопротивления материала R_b : а) – сферическая, б) – эллипсоидная 1- катод, 2 – дуга, 3 – анодное пятно, 4 - материал

На рис. 8,б показано влияние тока дуги на расчётные значения r_a и j (область 2 рис. 5). При увеличении тока от $I=150$ А до $I=350$ А радиус анодного пятна увеличился примерно в полтора раза, достигнув предельной величины $r_a = 3,75$ см, ограниченной внутренним радиусом тигля. Плотность тока при этом снизилась до $j = 8$ А/см². Дальнейшее увеличение тока до $I = 470$ А привело к повышению плотности до $j=10,6$ А/см², так как радиус пятна оставался постоянным равным $r_a=r_b=3,75$ см.

Значения сопротивлений R_b , рассчитанные на основе тепловой модели анодного пятна с использованием выражений (12) и (13), сопоставлены с опытными значениями R_b , определенными по ВАП по формуле (9). Указанные сопротивления изменяются идентично (рис. 6). Удовлетворительная корреляция значений R_b свидетельствует о применимости тепловой модели к анодному пятну на кварц-лейкоксене.

Корреляция, однако, имела место лишь при относительно холодном аноде при временах нагрева до 60 с и токах до 400 А, когда удельная проводимость материала сохраняла примерно постоянное значение. При токах дуги $I > 400$ А слиток прогревался, его температура возрастала, начиналось интенсивное плавление материала. При этом, по-видимому, значительно увеличивалась удельная проводимость материала, что явилось причиной резкого снижения сопротивления R_b . Так, на рис. 6,б плавная кривая, обобщающая экспериментальные значения R_b , полученные по ВАП, при $I=400$ А имеет излом в результате резкого уменьшения R_b практически до нуля. Величины R_b , полученные расчётом по тепловой модели пятна, сохраняют при этом постоянное значение, равное $R_b=0,017$ Ом.

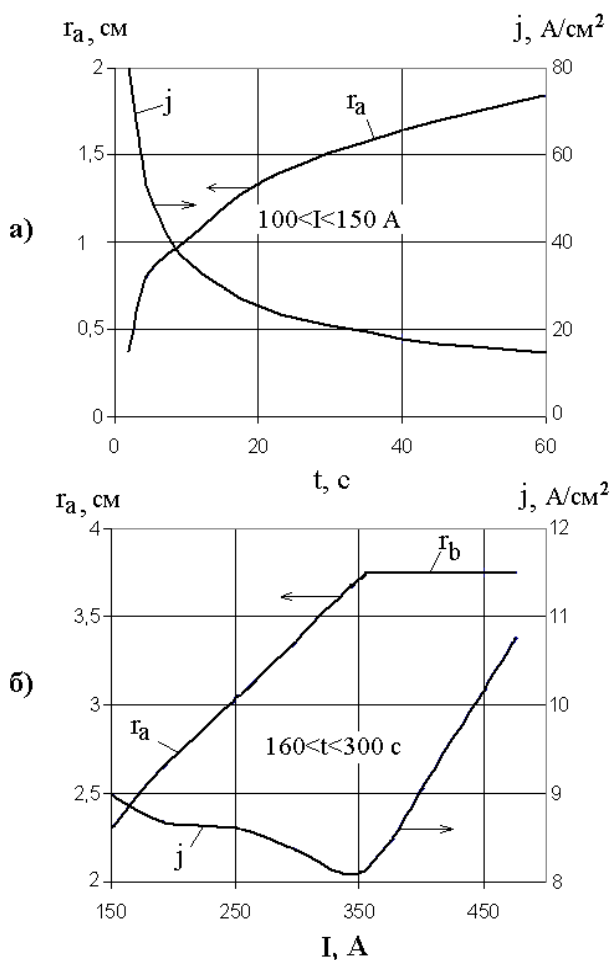


Рис.8. Влияние времени горения t (а) и тока дуги I (б) на расчетные значения радиуса анодного r_a и плотности тока в пятне j

Сопrotивление материала, образованного сплавлением кварц-лейкоксенового концентрата и углерода, определяющее его ленц-джоулев нагрев, максимально в начале плавки и составляет порядка $R_b=1$ Ом. В начале плавки сопротивление материала R_b уменьшается главным образом в результате увеличения размера анодного пятна. При значительном нагреве и плавлении материала $R_b \rightarrow 0$ в результате увеличения проводимости материала. Радиус анодного пятна по мере прогрева материала увеличивается вплоть до предельного значения, соответствующего радиусу тигля. Плотность тока при этом составляет порядка 10 А/см^2 .

Таким образом, при восстановительной плазменно-дуговой плавке кварц-лейкоксенового концентрата энергетическая структура материала-анода существенно зависит от его теплового состояния. При относительно холодном аноде в начале плавки мощность, выделяющаяся в результате ленц-джоулева нагрева, достигает 70 % от подведённой мощности. При значительном прогреве и плавлении материала-анода ленц-джоулев нагрев практически отсутствует.

4.3. Влияние граничных условий ванны на энерготехнологические характеристики восстановительной плавки концентрата

Методика экспериментов. Определены энерготехнологические характеристики восстановительной плавки концентрата при вариации граничных условий ванны, а именно при использовании холодного медного водоохлаждаемого тигля (граничное условие 1-го рода) и горячего радиационно охлаждаемого графитового тигля (граничное условие 3-го рода). В первом случае плавку проводили в медном тигле (рис. 3). Диаметр ванны составлял 100 мм, глубина ≈ 30 мм. Во втором случае плавку вели в графитовом тигле (см. раздел 4.2), установленном в вышеупомянутом медном тигле печи.

По данным рентгеновского анализа титан и кремний в концентрате присутствуют в составе оксидов TiO_2 и SiO_2 . Концентрация последних соответственно составляла 54,7 и 36,4 масс.%. В качестве восстановителя применяли порошок графита с размером частиц 0,1 – 0,2 мм при использовании графитового тигля и 0,3 – 0,5 мм при использовании медного тигля. Шихту подавали с перерывами, во время которых расплав подвергался воздействию дуги. Охлаждённые слитки в тиглях обладали электропроводностью, позволяющей возбуждать дугу касанием электрода слитка.

Результаты и обсуждение.

Продукты плавки в медном и графитовом тиглях отличались количественно и по составу. При плавке в графитовом тигле содержание Ti в слитке было меньше, чем при плавке в медном, а содержание Si превышало таковое для медного тигля. Количество собранного порошка при плавке в графитовом тигле превышало количество порошка при плавке в медном, что, по-видимому, связано с выносом непроработанной шихты. Об этом же свидетельствует и значительное содержание титана в порошке, собранном после плавки в графитовом тигле (табл. 4).

Таблица 4.

Технологические параметры обработки кварц-лейкоксового концентрата.
Мощность дуги $P_d = 10,2$ кВт

	Параметр	Графитовый тигель	Медный тигель
1	Масса загруженной шихты, г	653,3	437,1
2	Полное время обработки, с	5400	1460
3	Время обработки при подаче шихты, с	2512	874
4	Доля от загруженной шихты, масс.%		
	- Слитка		
	- Порошка	48	46,2
	В том числе:	35,1	23,5
	- со стенок камеры		
	- из теплообменника	25,1	8,74
	- из фильтра	9,2	12
		0,8	2,75
5	Скорость подачи шихты, г/с	0,26	0,5
6	Содержание углерода в шихте, %	20,7	11,5
7	Степень удаления кремния из концентрата, %	35	48
8	Состав продуктов, масс.%	Ti Si C	Ti Si C
	Слиток,	39,5 11,1 5,07	49,2 8,8 0,9
	Порошок,	15,2 26,2 -	-
	В том числе:		
	- со стенок камеры	20,5 24,1 16,7	-
	- из теплообменника	2,05 31,2 -	-
	- из фильтра	1,1 36,1 2,1	4,92 33,7 5

Количество загруженной шихты превышало количество конденсированных продуктов в результате образования газообразных

веществ, основу которых составлял СО. При плавке в графитовом тигле превышение составило 14,7 % от массы шихты, в случае медного – 30,3 %. Меньшее количество газообразных продуктов при плавке в графитовом тигле свидетельствует о худшей проработке концентрата.

Удельный расход электроэнергии, рассчитанный как отношение мощности дуги к скорости подачи шихты, $Q = P_d / V$, для графитового тигля примерно вдвое превышал аналогичный параметр для медного. При этом степень удаления кремния из концентрата, определенная как $\eta = \frac{m_o - m}{m_o} \cdot 100\%$,

где m_o и m – процентные содержания кремния соответственно в концентрате и слитке, для графитового тигля в 1,4 раза меньше, чем для медного (табл. 5).

Таблица 5.

Энергетические параметры обработки кварц-лейкоксового концентрата (мощность дуги $P_d = 10,2$ кВт, эффективная тепловая мощность $P_s = 5,1$ кВт)

№	Параметр	Графитовый тигель	Медный тигель
1	Ток дуги, I, А	≈ 450	≈ 350
2	Напряжение дуги, U, В	20 – 25	27 – 31
3	Удельная энергоёмкость обработки концентрата, Q, МДж/кг	39,2	20,4
4	Степень удаления кремния из концентрата, η , %	35	48
5	Мощность, определяющая тепловое состояние ванны, P_t , кВт	1,56	1,71
6	Потери мощности от излучения периферии зеркала ванны, P_r , кВт	2,73	1,25
7	Мощность, затраченная на физико-химические процессы, P_{ch} , кВт	0,810	2,14
8	Граничная температура расплава, T_s , К	1280	400
9	Температура центра зеркала, К	3580	4000
10	Средняя температура зеркала в анодном пятне, T_{cp} , К	2700	2880
11	Радиус пятна нагрева, r_o , см	3,3	2,8
12	Плотность тока в анодном пятне, j , А/см ²	13,2	14,2
13	Коэффициент полезного использования энергии дуги, КПИ, %	8	21

Таким образом, синтетический рутил, выплавленный в графитовом тигле при больших энергозатратах и концентрации углерода в шихте, имеет более низкую степень удаления кремния по сравнению с рутилом,

полученным с использованием медного тигля (табл. 5). Это, по-видимому, обусловлено более низкой температурой нагрева концентрата. Анодная привязка дуги в графитовом тигле в результате высокой граничной температуры ванны и низкой теплопроводности материала приобретает диффузный характер и имеет значительные размеры. Следствием этого является недостаточная сосредоточенность теплового потока в анодном пятне и значительные потери мощности с излучением периферийной части зеркала ванны. Ниже приведен оценочный расчет энергетических параметров ванны кварц – лейкоксен – углерод в графитовом и медном тиглях.

Энергетический баланс ванны с учетом излучения её зеркала и теплоты физико-химических превращений условно можно представить как:

$$P_s = P_t + P_r + P_{ch}, \quad (14)$$

где P_s – мощность плазменной дуги, передаваемая ванне, P_t – мощность, расходуемая на нагрев ванны и обуславливающая её температурное поле, P_r – мощность излучения зеркала ванны, P_{ch} – тепловая мощность, расходуемая на нагрев шихты и физико-химические превращения в расплаве.

При длине дуги $L = 1 - 3$ см и диаметре электрода, соизмеримом с диаметром тигля, мощность излучения зеркала ванны P_r в значительной степени определяется теплообменом ванны с электродом. По данным работы [13] температура торца электрода составляет $T = 2500 - 3500$ К. Наиболее сильно электрод снижает радиационные потери зеркала в области, расположенной непосредственно под ним. При оценке P_r было принято, что радиационный тепловой поток из ванны в данной области отсутствует. В соответствии с этим мощность излучения зеркала определяли по выражению:

$$P_r = 2\pi\sigma\varepsilon \int_{r_e}^{r_s} r [T(r)^4 - T_k^4] dr, \quad (15)$$

где $T(r)$ – радиальное изменение температуры зеркала ванны, σ – постоянная Стефана-Больцмана, $\varepsilon = 0,8$ – степень черноты зеркала, r_e и r_s – соответственно радиусы электрода и зеркала, $T_k = 293$ К – температура медных водоохлаждаемых стенок реактора, воспринимающих излучение. В случае графитового тигля ввиду высокой теплопроводности графита радиус зеркала ванны отождествляли с наружным радиусом тигля: $r_s = 4,5$ см. При медном тигле $r_s = 5$ см.

Расчет радиального изменения температуры зеркала ванны $T(r)$ производили в предположении, что нагрев производится нормально-круговым источником теплоты P_t [6]. При этом использовали формулу, полученную на основе работы [20]:

$$T(r) = 0,282 \frac{P_t}{\lambda r_0} [\varphi(r) - \varphi(r_s)] + T_s, \quad (16)$$

где r_0 – эквивалентный радиус пятна нагрева, T_s – граничная температура расплава обрабатываемого материала, λ – теплопроводность материала, $\varphi(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right) \cdot I_0\left(\frac{r^2}{2r_0^2}\right)$, I_0 – функция Бесселя мнимого аргумента.

При расчёте температурного поля ванна представлена в виде полусферы радиусом r_s . Температуру T_s принимали одинаковой для всей сферической поверхности. В случае медного тигля данную температуру априори брали как $T_s = 400$ К, в случае графитового значения T_s определяли, используя уравнение отражающее тепловой баланс тигля при радиационном охлаждении.

$$P_t = 2\pi r_s^2 \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_k^4), \quad (17)$$

Эквивалентный радиус пятна нагрева r_0 нормально-кругового источника теплоты P_t отождествляли с радиусом анодного пятна плазменной дуги: $r_0 = r_a$. Согласно [3] изотерма границы анодного пятна T_a равна температуре, при которой начинается интенсивное испарение материала анода. В случае восстановительной плавки кварц-лейкоксона указанная изотерма может иметь значение $T_a = 2000$ К, так как согласно термодинамическому расчёту именно при этой температуре начинается заметное испарение кремния, имеющего относительно низкий потенциал ионизации. С учётом изложенного уравнение (16) приобретает вид:

$$T_a = 0,282 \frac{P_t}{\lambda r_0} [\varphi(r_0) - \varphi(r_s)] + T_s. \quad (18)$$

Мощность P_{ch} в первом приближении можно оценить как:

$$P_{ch} = Q_{ch} \cdot V \cdot \eta, \quad (19)$$

где V – скорость подачи шихты, η – фактическая степень удаления кремния, Q_{ch} – расчётное количество энергии, необходимое для рафинирования концентрата от кремния.

При плавке в графитовом тигле величина P_{ch} в 2,6 меньше, чем в медном. При этом коэффициент полезного использования энергии плазменной дуги, определенный как $KПИ = (P_{ch}/P_d) \cdot 100\%$, при использовании медного тигля в 2,6 раза выше, чем для графитового (табл. 5).

Уравнения (14–18) решали совместно как систему методом последовательных приближений относительно неизвестных P_t , P_r , $T(r)$, T_s и r_0 . При этом в случае медного тигля уравнение (17) не использовали, так как

величина $T_s = 400$ К задана априори. Результаты решения приведены на рис. 9 и в табл. 5.

Расчёт показал, что при применении горячего графитового тигля граничная температура расплава T_s увеличивается (табл. 5). Повышение периферийной температуры ванны в графитовом тигле практически не отражается на эффективности проработки материала, так как она остаётся меньше температуры начала восстановительного процесса, равной $T = 2000$ К. Вместе с тем повышение периферийной температуры приводит к значительным потерям мощности от излучения зеркала ванны P_r . Плотность тока j и мощность P_t при этом уменьшаются. Следствием этого является снижение сосредоточенности теплового потока и температуры материала в области анодного пятна. В случае графитового тигля как осевая температура, так и средняя в анодном пятне $T_{cp} = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} rT(r)dr$ меньше, чем при использовании медного. Это является причиной более низкой степени удаления кремния из расплава.

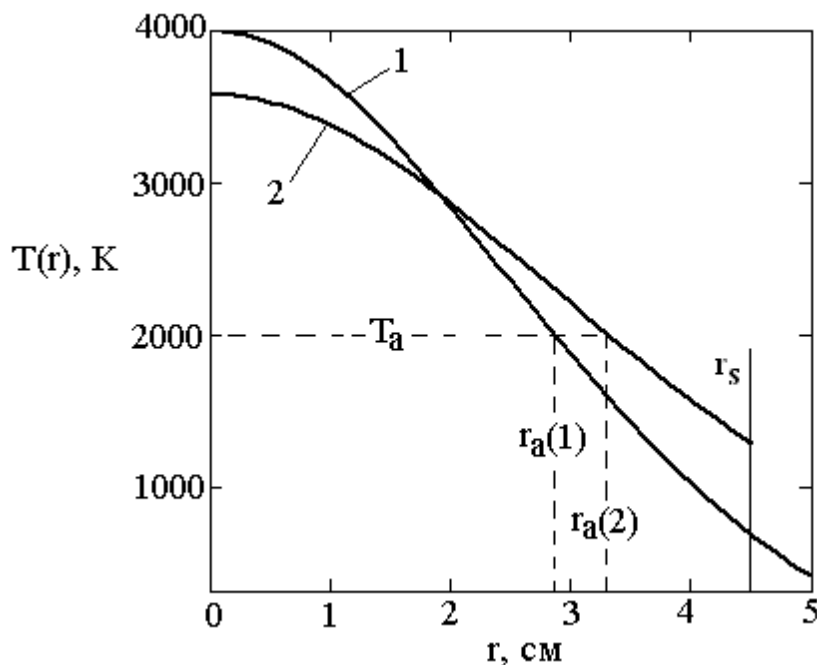


Рис.9. Расчетное температурное поле зеркала ванны
 1 – медный тигель,
 2 – графитовый тигель,
 T_a – изотерма границы анодного пятна, $r_a(1)$ и $r_a(2)$ – радиусы анодных пятен в медном и графитовом тиглях

Таким образом, экспериментально установлено, что эффективность плазменно-дугового рафинирования лейкоксенового концентрата от кремния существенно зависит от граничных условий ванны расплава. Так, при низкой граничной температуре расплава $T_s \approx 400$ К в медном водоохлаждаемом тигле степень удаления кремния составляет $\eta = 48\%$, а при высокой граничной температуре $T_s > 1200$ К в графитовом радиационно охлаждаемом тигле $\eta = 35\%$. Расчетом и экспериментально показано, что высокая граничная температура расплава обуславливает значительные радиационные потери зеркала ванны, при этом температура расплава в центральной области уменьшается, что является причиной снижения степени удаления кремния. Низкая граничная температура способствует уменьшению размера анодного пятна и радиационных тепловых потерь с периферии зеркала ванны, что способствует увеличению концентрации энергии в анодном пятне и повышению температуры центральной области расплава, следствием чего является увеличение эффективности удаления кремния.

Приведенные расчетные данные вследствие несовершенства математической модели имеют оценочный характер. Тем не менее они позволяют сделать качественные выводы относительно влияния граничных условий ванны на эффективность обработки материала.

При конструктивно-технологическом оформлении плазменной восстановительной печи для плавки концентрата важными определяющими факторами являются экстремально низкая плотность тока в анодном пятне дуги, горящей на кварц-лейкоксен ($j = 10 - 10^2$ А/см²), а также значительные радиационные потери мощности, обусловленные высокой температурой обрабатываемого материала ($T = 2500 - 3000$ К).

Заключение

При плазменно-дуговой обработке компактных материалов энергия от дуги обрабатываемому объекту передается от двух источников: электропереноса в области анодного пятна и теплообмена со столбом дуги. При короткой дуге заданная мощность нагрева обеспечивается током. При малых токах дуги нагрев материала осуществляется главным образом за счет теплообмена со столбом. На практике при ограничениях по току необходимая длина столба может быть значительной, достигающей 100 см и более. КПИ энергии электропереноса в анодном пятне равен единице, а КПИ теплообмена материала со столбом дуги имеет величину $\eta_U = 0,3 - 0,8$. Удельный тепловой

поток, воздействующий на материал, от электропереноса может существенно превосходить таковой от теплообмена со столбом.

Из термодинамического анализа следует, что температура нагрева кварц-лейкоксового концентрата при плазменно-дуговой восстановительной карботермической плавке должна составлять $T = 2400 - 3000$ К, а содержание углерода в шихте должно находиться на уровне 10÷20% от массы концентрата. Степень испарения кремния из концентрата в этих условиях составляет примерно 90%, а степень испарения титана - не более 5%. Газовая фаза состоит из SiO - $\approx 50\%$ и CO $\approx 40 - 50\%$.

Экспериментально показана возможность одноэтапной плазменно-дуговой переработки кварц-лейкоксового концентрата с получением искусственного рутила – оксидного слитка на основе титана (82,1 % TiO₂), и ультрадисперсного порошка на основе оксида кремния (72,1 % SiO₂) с удельной поверхностью ≈ 70 м²/г. Порошок включает волокна длиной порядка 1 мкм и толщиной 0,01 мкм, а также сферические частицы размером 0,1 – 0,5 мкм.

Энергетическая структура анода при восстановительной плавке кварц-лейкоксового концентрата существенно зависит от его теплового состояния. При относительно холодном аноде в начале плавки мощность, выделяющаяся в результате ленц-джоулевого нагрева, достигает 70 % от подведённой мощности. При значительном прогреве и плавлении материала-анода ленц-джоулев нагрев практически отсутствует. Эффективность плазменно-дуговой переработки зависит от граничных условий теплообмена обрабатываемого материала. При плавке кварц-лейкоксового в холодном медном тигле дуга более контрагирована, чем при плавке в горячем графитовом. При этом максимальная температура материала и степень удаления кремния в медном тигле выше, чем в графитовом.

Расчетный расход энергии при восстановительной плавке кварц-лейкоксового составляет ≈ 10 ГДж/т концентрата. Затраты электроэнергии в лабораторных условиях составили $\approx 22 - 40$ ГДж/т. Удельная производительность лабораторной печи по концентрату равна ≈ 20 т/(м³·сут).

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

Литература

1. Садыхов Г.Б. Новые подходы к решению проблем использования комплексного титанового и других видов труднообогатимого сырья России. В книге «Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН 75 лет», М., Интерконтакт Наука, 2013, с. 37 – 59.

2. Николаев А.В., Николаев А.А., Кирпичёв Д.Е., Самохин А.В. Способ переработки лейкоксенового концентрата и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2586190 от 2016 г.
3. Рыкалин Н.Н., Николаев А.В., Горонков О.А. Расчёт плотности тока в анодном пятне дуги. Теплофизика высоких температур, 1971, Том 9, № 5, с. 981 – 985.
4. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987, 592 с.
5. Егоров А.В. Расчёт мощности и параметров электроплавильных печей. М., МИСИС, 2000, 272 с.
6. Рыкалин Н.Н. Расчёты тепловых процессов при сварке. М., Машгиз, 1951, 296 с.
7. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов. М., Физматгиз, 1959, 356 с.
8. Нехамин С.М. Высокоэффективные дуговые печи для плавки чёрных и цветных металлов, плавяных огнеупоров и переработки шлаков. Сборник докладов 10-й международной конференции «МЕТАЛЛУРГИЯ-ИНТЕХЭКО», М., 2018, с. 27 – 31.
9. Sager D., Grant D., Stadler R., Schreiter T. Low cost ferroalloys extraction in DC-arc furnace at Middleburg Ferrochrome // Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. – Helsinki, Finland: Infacon – XII. – 6-9 – June 2010. – P. 803 – 814.
10. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах. <http://www.isuct.ru/istapc2005/proc/2-11.pdf>
11. Степанов В.С. Химическая энергия и эксергия веществ. Новосибирск: Наука, 1985. 104 с.
12. Николаев А.А., Николаев А.В. Получение плоских слитков в процессе плазменно-дуговой плавки в водоохлаждаемом тигле при атмосферном давлении. Электротехнология, 2001, № 6, с. 16 – 21.
13. Николаев А.А., Николаев А.В., Кирпичёв Д.Е., Цветков Ю.В. Формирование диффузного катодного пятна на графитовом электроде при дуговом разряде. Физика и химия обработки материалов, 2008, № 3, с. 43 – 48.
14. Николаев А.А., Кирпичёв Д.Е., Николаев А.В. Энерготехнологические характеристики плазменно-дуговой восстановительной плавки лейкоксенового концентрата. ФХОМ, 2017, № 5, с. 18 – 25.
15. Лучинский Г.П. Химия титана. М., Химия, 1971, 472 с.
16. Работа выхода электронов из металлов, неметаллов и неорганических соединений. <http://infotables.ru/fizika/132-rabota-vykhoda-elektronov-iz-metallov-tablitsa>
17. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. М.: Высшая школа, 1964, 750 с.
18. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1977, 832 с.
19. Johnson G.H. Influence of Impurities on Electrical Conductivity of Rutile. Journal of The American Ceramic Society, v. 36, No. 3, March 1953, pp. 9-101.
20. Добровольский И.П. Температурное поле ванны при дуговом нагреве. Физика и химия обработки материалов, 1982, № 5, с. 49 -52.