

На правах рукописи

СМИРНОВА НАТАЛЬЯ АНДРЕЕВНА

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ  
ВЗРЫВООПАСНОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И  
МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Специальность 05.26.03 - Пожарная и промышленная  
безопасность (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

МОСКВА - 2006

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете)

Научный руководитель:  
кандидат технических наук

И.В.Бабайцев

Официальные оппоненты:  
доктор технических наук, профессор  
кандидат технических наук

Чибисов А.Л.  
Осадчий В.Б.

Ведущее предприятие: ОАО "Научно-исследовательский институт безопасности труда в металлургии"

Защита диссертации состоится " 28 " сентября 2006 г. в 16:00 на заседании специализированного Совета № Д 212.132.04 в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу 117936, ГСП-1; Москва, Крымский вал, д.3, аудитория 131.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан " 23 " августа 2006 г.

Справки по телефонам: 237-21-36, 230-46-94

Ученый секретарь  
специализированного Совета

профессор,  
к.т.н. В.А.Муравьев

## ВВЕДЕНИЕ

В технологических процессах металлургического производства широко используются реакции металлотермического типа, реагентами в которых являются способные к экзотермическому взаимодействию смеси порошков металлов с оксидами. Эти вещества входят в экзотермические шлакообразующие и утепляющие составы (ЭС), используемые в сталеплавильном и литейном производствах. Анализ характеристик пожаровзрывоопасности таких смесей показывает, что они значительно менее взрывоопасны, чем составы, включающие в себя наиболее распространенный окислитель – нитрат натрия. Кроме того, они не образуют при горении токсичных оксидов азота. Однако, замена легкоразлагающихся окислителей на оксиды металлов возможна лишь в том случае, если удастся получить достаточно высокую скорость шлакообразования, от которой зависит качество поверхности слитка. Это, в свою очередь, связано с увеличением скорости и теплоты горения экзотермических составов и, следовательно, с повышением их потенциальной взрывоопасности.

Перспективным путем обеспечения технологической эффективности взрывобезопасных составов на основе оксидов металлов является использование катализаторов процессов воспламенения и горения. С их использованием ранее в МИСиС были разработаны взрывобезопасные составы, содержащие в качестве окислителя карбонат натрия. Однако, они не могут быть использованы для приготовления экзотермических гранул и брикетов, применение которых существенно повышает безопасность технологических процессов и улучшает условия труда. Причиной этого является образование водорода в результате взаимодействия порошков металлов со щелочной средой при смешении порошковой шихты со связующим компонентом. Эта опасность полностью устраняется при использовании в качестве окислителей нерастворимых оксидов металлов.

Кроме обеспечения безопасности технологии разливки стали под слоем синтетического шлака, катализаторы горения могут быть использованы для воздействия на кинетику и механизм протекания металлотермических процессов с целью снижения их взрывоопасности. К числу таких процессов относится, например, разработанный недавно процесс получения высокопроцентного ферротитана в жидкой ванне, протекание которого сопровождается зачастую выбросами жидкого металла и даже локальными взрывами.

**Целью настоящей работы является выбор эффективных катализаторов воспламенения и горения металлотермических составов, обеспечивающих возможность снижения взрывоопасности экзотермических смесей и металлотермических процессов.**

**Основные задачи,** которые решались в настоящей работе в соответствии с ее целью, перечислены ниже:

- разработка методики экспериментального определения кинетических параметров окисления порошков металлов в предвоспламенительном периоде;
- исследование кинетики окисления и воспламенения горючих компонентов экзотермических смесей (порошков алюминия, кремния, силикокальция и ферросилиция) и механизма влияния на нее катализаторов;
- определение параметров теплового самовоспламенения смесей горючих компонентов с наиболее распространенными окислителями (прежде всего, с оксидами железа и марганца);
- выбор эффективных катализаторов воспламенения и горения экзотермических составов термитного типа и разработка составов, отвечающих требованиям промышленной и экологической безопасности;
- оценка взрывоопасности металлотермических составов, содержащих катализаторы;

- разработка способа использования катализаторов для снижения взрывоопасности процесса получения высокопроцентного ферротитана в жидкой ванне.

**Научная новизна** полученных в работе результатов заключается в следующем:

1. Установлено влияние оксидов, фторидов и некоторых других соединений металлов, используемых в качестве компонентов экзотермических шлакообразующих и утепляющих смесей, на скорость окисления горючих компонентов этих смесей в предвоспламенительном периоде.

2. Разработана методика расчета кинетических параметров окисления смесей металлов с катализаторами с использованием результатов дериватографических исследований.

3. Установлены параметры теплового самовоспламенения смесей термитного типа, содержащих каталитические добавки.

4. Выбраны эффективные добавки, позволяющие регулировать параметры воспламенения термитных смесей, при соблюдении требований промышленной и экологической безопасности.

5. Предложен новый механизм взаимодействия порошков металлов с окислителями и выявлена роль в нем каталитических добавок.

6. Показана возможность регулирования температуры самовоспламенения системы алюминий – оксид титана.

**Практическая ценность** полученных результатов заключается в том, что доказана возможность регулирования температуры начала металлотермических реакций с помощью катализаторов воспламенения. Это позволяет использовать в экзотермических смесях менее взрывоопасные горючие компоненты и разработать составы, отвечающие требованиям промышленной безопасности. Разработан способ снижения взрывоопасности процесса получения высокопроцентного ферротитана.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы доложены на VII международной научно-практической конференции «Проблемы промышленной безопасности и охраны труда в металлургии» (Москва, МИСиС, 2003 г.), заседании международного семинара по проблемам управления промышленной безопасности (Москва, Академия труда и социальных отношений, 2006). Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях /1 – 4/.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и приложений, изложена на 172 стр. машинописного текста, содержит 51 рисунок и 13 таблиц, включает библиографию из 143 наименований.

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Рассмотрены основные направления использования в металлургических процессах экзотермических и термитных составов, содержащих порошки металлов и связанные с этим проблемы обеспечения промышленной и экологической безопасности. Проведен анализ характеристик пожаровзрывоопасности экзотермических материалов и их горючих компонентов и методов их определения, а также результатов исследования окисления металлов, входящих в состав экзотермических и термитных смесей. Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о влиянии катализаторов на процессы воспламенения и горения экзотермических смесей и основных направлениях снижения пожаровзрывоопасности составов, содержащих порошки металлов.

Металлотермические реакции (в особенности алюмотермия и силикотермия) давно используются в металлургии для получения некоторых металлов из оксидов. Кроме того, смеси активных металлов с оксидами

используются в качестве термитов, с помощью которых осуществляется сварка и резка металлов. Отметим, что термиты относятся к пиротехническим составам, которые являются одним из классов взрывчатых материалов. Проблема обеспечения взрывобезопасности металлотермических составов стала наиболее острой, когда такие смеси были выбраны в качестве одного из основных вариантов приготовления ЭС, которые нашли широкое применение для получения синтетических шлаков при разливке специальных сталей в изложницы и в литейном производстве. Их применение способствует существенному повышению качества слитков и увеличению выхода годного металла.

Внедрение этой технологии сопровождалось многочисленными авариями, приведшими к существенным материальным потерям и смертельному травматизму, причиной которых являлась возможность возникновения взрыва ЭС в результате механических воздействий, способность ряда составов к переходу горения во взрыв и взрывоопасность азровзвесей порошков металлов. В результате работ, проведенных в МИСиС, было установлено, что опасность инициирования взрывных процессов, связана с использованием в составе смесей активных окислителей (прежде всего, нитратов металлов). Состояние взрывобезопасности существенно улучшается при замене нитратов на менее активные компоненты - оксиды и карбонаты металлов.

Замена легкоразлагающихся окислителей на оксиды металла возможна лишь в том случае, если удастся получить достаточно высокую скорость шлакообразования, обеспечивающую высокое качество поверхности слитка, т.е. они применимы только при относительно низкой скорости разливки стали в изложницы. Эффективным способом регулирования скорости горения ЭС, содержащих в своем составе малоактивные компоненты, являются катализаторы горения. Перспективным направлением снижения взрывоопасности ЭС является выбор эффективных катализаторов горения,

обеспечивающих выполнение требований промышленной и экологической безопасности.

## МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИК ВЗРЫВООПАСНОСТИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Основным направлением выполненных экспериментов было определение параметров окисления порошков металлов, входящих в состав ЭС в предвоспламенительный период, и температуры самовоспламенения ЭС с использованием дериватографии – синхронного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа. Температура самовоспламенения ( $T_{св}$ ) была выбрана в качестве одного из основных параметров оценки технологической эффективности ЭС, т.к. от нее зависит задержка начала шлакообразования на поверхности жидкого металла и, как было установлено ранее, скорость горения ЭС, т.е. интенсивность шлакообразования. Разработанная в МИСиС методика определения температуры самовоспламенения заключается в нагревании образца со скоростью 20 градусов в минуту и регистрации экзотермических эффектов и изменения массы образца при протекании реакций. Она была апробирована ранее на примере нескольких сотен металлов и сплавов, а также заводских и модельных ЭС.  $T_{св}$  определялась с точностью  $\pm 5$  К.

Для описания кинетики окисления порошков металлов и их смесей с катализаторами была разработана методика и компьютерная программа расчета энергии активации этого процесса. При ее разработке учитывался динамический характер нагревания, а также влияние на скорость окисления увеличения толщины оксидной пленки и уменьшения суммарной поверхности металлических ядер частиц. Исходное уравнение (1) приведено ниже.

$$\frac{dm}{dt \cdot S_x} = \frac{B \cdot e^{\frac{-E}{RT}}}{\delta_x^n} \quad /1/$$

В нем  $dm/dt$  – скорость окисления;  $S_x$  – изменяющаяся во времени удельная поверхность металлических частиц;  $\delta_x$  – изменяющаяся толщина оксидной пленки;  $n$  – показатель закона окисления;  $B$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации окисления порошка;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура вещества, при которой определялась скорость окисления. Скорость окисления определялась графическим дифференцированием термогравиметрических кривых, изменение удельной поверхности и толщины оксидной пленки рассчитывались по приросту массы образца. После подстановки выражений для  $S_x$  и  $\delta_x$  в формулу (1) получено уравнение (2).

$$\frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{R_0}{S_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{\frac{\rho_{Me}}{\rho_{ок}} \cdot m \cdot (k+1) + 1 - mk - \sqrt[3]{1 - mk}}}{\sqrt[3]{(1 - mk)^2}} = B \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \quad /2/$$

где  $R_0$  – средний радиус частиц исходного порошка, см;  $S_0$  – удельная поверхность исходного порошка, см<sup>2</sup>/г;  $m$  – масса присоединившегося к металлу кислорода, приходящаяся на 1 г металла;  $\rho_{Me}$  – удельная масса металла, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{ок}$  – удельная масса оксида, г/см<sup>3</sup>;  $k = \frac{A \cdot y}{M_0 \cdot z}$  – отношение массы металла к массе кислорода в оксиде;  $A$  и  $M_0$  – атомная масса металла и кислорода;  $y$  и  $z$  – число атомов металла и кислорода в формуле оксида ( $Me_yO_z$ ).

Для определения энергии активации строится зависимость логарифма левой части уравнения (2) от обратной температуры. Правильность выбора закона окисления подтверждается получением в этих координатах прямой линии.

Кроме температуры самовоспламенения для рекомендуемых составов ЭС определялись характеристики пожаровзрывоопасности, являющиеся обязательными для допуска их к применению в соответствии в соответствии

с ГОСТ 12.1.044-89 и Правилами безопасности в сталеплавильном производстве: нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР); группа горючести; способность взрываться или гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами, температура воспламенения аэрозвеси, способность к самостоятельному горению, чувствительность к механическим воздействиям, способность к переходу горения во взрыв, детонационная способность.

Определение НКПР и способности взрываться или гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами производилось по методикам, регламентированным ГОСТ 12.1.044-89. Остальные характеристики ввиду отсутствия стандартных методов определялись по методикам, разработанным в МИСиС и согласованным ранее с Металлургнадзором в качестве временных отраслевых методик.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Для предотвращения окисления легирующих компонентов в современные экзотермические смеси вводят значительный избыток горючего, при горении которого полностью используется кислород окислителя и частично связывается кислород воздуха в изложнице. Таким образом, катализаторы должны способствовать более быстрому и полному окислению металлов, применяемых в качестве горючих компонентов экзотермических смесей – порошков алюминия, кремния, силикокальция и ферросилиция. С этими материалами и производились исследования. В качестве катализаторов использовались, прежде всего, те добавки, которые могут способствовать получению маловязких и легкоплавких шлаков.

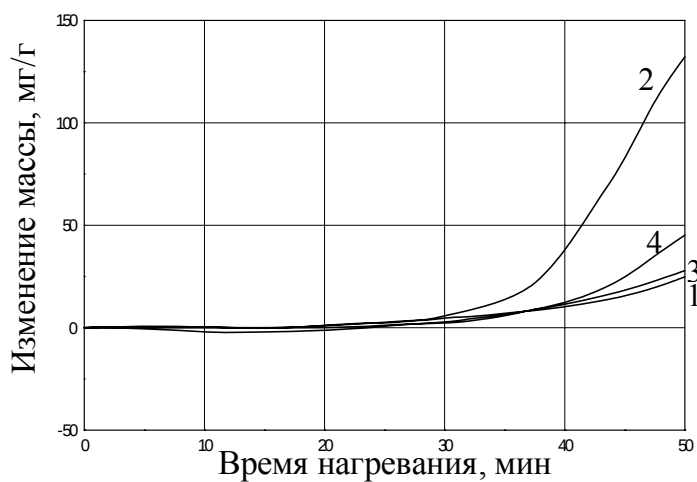
Изменение массы образца в результате окисления порошка алюминия в присутствии галогенидов металлов показано на рис. 1. Хлорид натрия не

влияет на скорость окисления алюминия, фторид кальция немного повышает ее, а фторид натрия существенно ускоряет окисление. Окисление алюминия ускоряется, кроме того, при добавке борсодержащих соединений, причем наиболее эффективным является тетраборат натрия. Рис. 2 иллюстрирует влияние на скорость окисления алюминия наиболее распространенного связующего гранулированных и брикетированных ЭС – силикатной глыбы ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) отдельно и в смеси с фторидами. Видно, что силикатная глыба заметно ускоряет окисление алюминия. Ее смеси с фторидами являются еще более эффективными катализаторами, причем фторида кальция в такой смеси практически также эффективен, как и фторид натрия.

Такого же рода дериватограммы были получены для смесей порошков всех горючих компонентов с различными катализирующими добавками. Фториды и некоторые оксиды металлов ускоряют окисление порошков кремния. Наименее эффективны фторид и оксид кальция, наиболее фторид и оксид натрия. Силикатная глыба занимает промежуточное положение. В случае силикокальция наиболее эффективными катализаторами окисления являются фторид натрия и силикатная глыба. Добавка тетрабората натрия несколько повышает эффективность фторида кальция. На окисление ферросилиция добавка фторида кальция влияет слабо. Однако, совместное введение с тетраборатом натрия или силикатной глыбой заметно повышает его эффективность. Смесь фторида кальция с тетраборатом натрия ускоряет окисление в большей степени, чем фторид натрия. Следует заметить, что возможность повышения эффективности фторида кальция имеет большое практическое значение, так как содержащие его материалы – плавиковый шпат и флюоритовый концентрат гораздо дешевле и менее дефицитны, чем фторид натрия.

На рис. 3 и 4 приведены результаты расчетов зависимости глубины окисления металлов от времени нагревания, рассчитанные по результатам термогравиметрии.

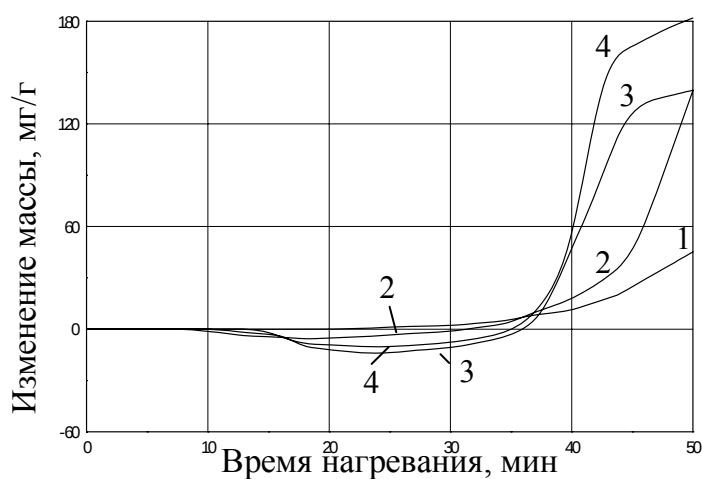
Прирост массы образца при нагревании порошка алюминия и его смесей с фторидами натрия и кальция и хлоридом натрия



1) Al (ПАВ) - 100; 2) Al (ПАВ) / NaF – 90/10; 3) Al (ПАВ) / NaCl - 90/10;  
4) Al (ПАВ) / CaF<sub>2</sub> – 90/10

Рис. 1

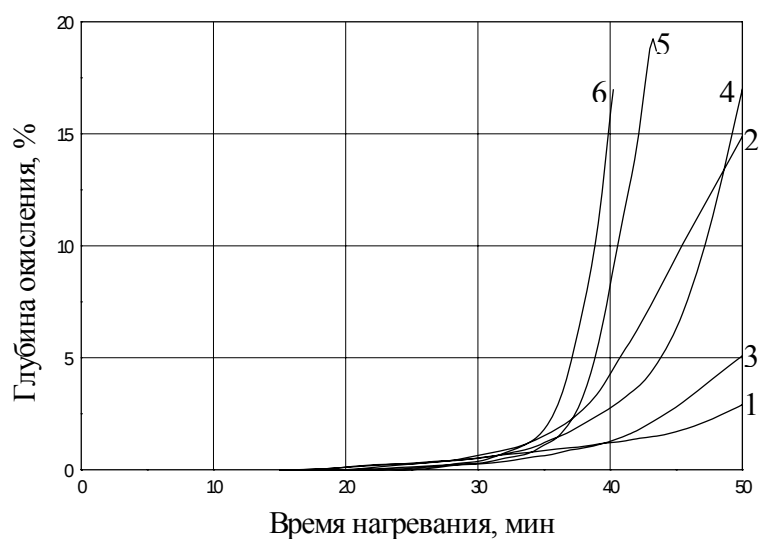
Прирост массы образца при нагревании порошка алюминия и его смесей с фторидом кальция и силикатной глыбой



1) Al (ПАВ) / CaF<sub>2</sub> – 90/10; 2) Al (ПАВ) / Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> – 90/10;  
3) Al(ПАВ)/CaF<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub>–66/17/17; 4) Al(ПАВ)/CaF<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub>–80/10/10

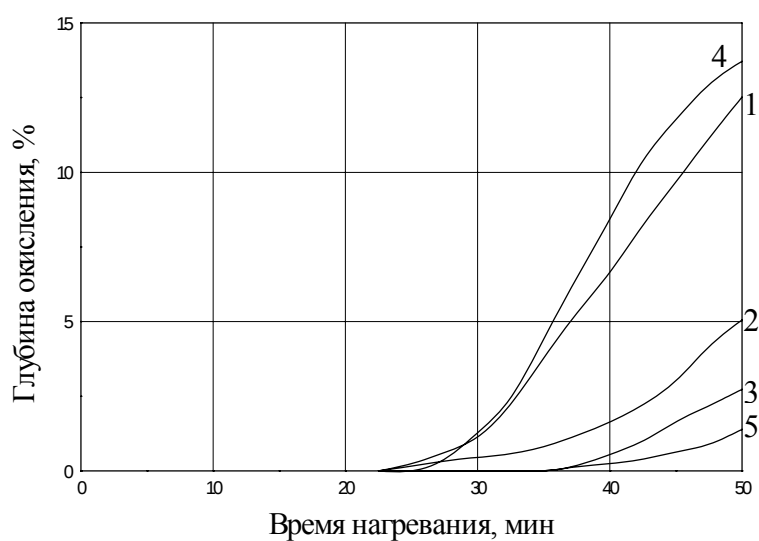
Рис. 2

Глубина окисления порошка алюминия при нагревании в присутствии  
каталитических добавок



- 1) Al ; 2) Al / NaF – 90/10; 3) Al / CaF<sub>2</sub> – 90/10; 4) Al / Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> – 90/10;  
3) Al / Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> / CaF<sub>2</sub> – 80/10/10; 6) Al / Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> / NaF – 80/10/10  
Рис. 3

Глубина окисления кремния при нагревании в присутствии каталитических  
добавок



- 1) Si / Na<sub>2</sub>O – 90/10; 2) Si / Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> – 90/10; 3) Si / CaO – 90/10;  
4) Si / NaF – 90/10; 5) Si / CaF<sub>2</sub> – 90/10  
Рис. 4

Эти результаты характеризуют относительную эффективность катализирующих добавок и могут быть использованы при выборе наиболее эффективных катализаторов.

Пример такой кинетической обработки результатов термогравиметрического анализа для порошка алюминия приведен на рис. 5. Энергия активации определялась по тангенсу наклона полученной прямой. Такого же рода обработка была проведена для всех изученных порошков и их смесей с катализаторами. Во всех случаях реализовался параболический закон окисления. Полученные таким путем энергии активации приведены в таблице 1.

Величина энергии активации порошков алюминия и кремния, определенная с использованием дериватографического метода, соответствует литературным данным. В смесях с добавками, ускоряющими процесс окисления, энергия активации увеличивается и становится близкой к энергии активации вязко-пластического течения силикатных и алюмосиликатных расплавов. Показано, что влияние добавок на кинетические параметры окисления заключается не только в изменении энергии активации, но и в увеличении величины предэкспоненциального множителя, который тем больше, чем выше каталитическая активность добавки.

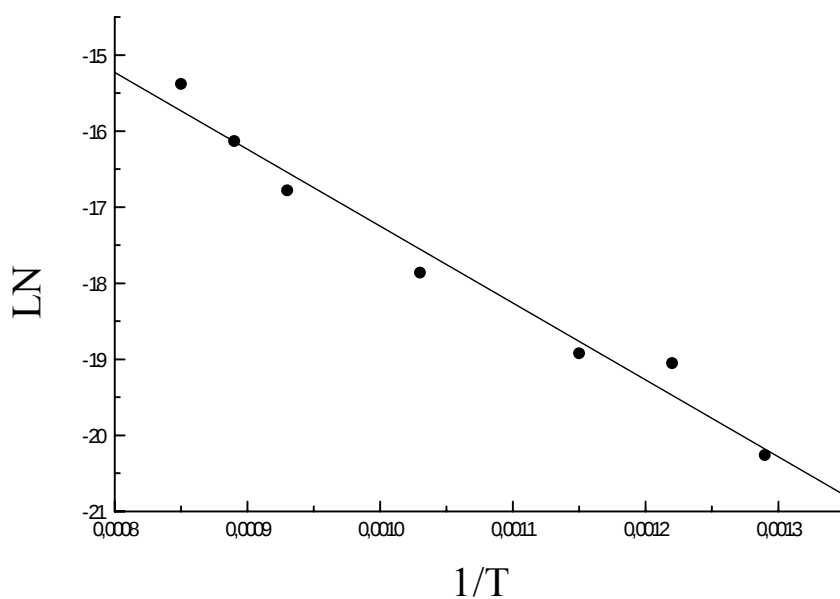
Анализ диаграмм состояния показывает, что наиболее эффективные катализаторы образуют с оксидами изученных металлов легкоплавкие эвтектики. Например, в системе оксид алюминия – фторид натрия жидкая фаза образуется уже при температуре 985°C. Анализ результатов работ, выполненных ранее в МИСиС, показывает, что наиболее активные катализаторы способствуют снижению вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов. Следовательно, ускорение процесса окисления объясняется ожижением оксидной пленки.

С первого взгляда такому объяснению противоречит тот факт, что каталитический эффект проявляется при температурах гораздо более низких, чем температура плавления даже наиболее легкоплавких эвтектик. Это

противоречие нуждается в объяснении. Отметим, что теория окисления порошков металлов содержит и другие противоречия. Предполагается, что оксидная пленка затрудняет диффузию кислорода. Классические представления Пиллинга-Бедвордса о том, что сплошная пленка оксидов образуется только в том случае, если объем оксида больше объема металла, из которого он образован, в случае порошков металлов заведомо неправильны. Действительно, образование продуктов окисления на границе раздела металл - оксид приводило бы в этом случае к возникновению внутренних напряжений и растрескиванию оксидной пленки. До сих пор не найдены объяснения и корреляция  $T_{\text{св}}$  сплавов и положения линии солидуса на диаграмме их состояния, установленная ранее в работах, выполненных в МИСиС.  $T_{\text{св}}$  гораздо ниже температур образования жидкой фазы.

Для устранения перечисленных противоречий предложена новая физическая модель окисления порошков металлов, основанная на следующих предположениях. Во-первых, в зоне реакции развивается температура, существенно превышающая среднюю температуру образца и температуру плавления металлической фазы. Это объясняет корреляцию параметров воспламенения порошков сплавов с диаграммой состояния. Во-вторых, происходит диффузия не кислорода к металлу через оксидную пленку, а металла через оксидную пленку к ее внешней поверхности, где и происходит реакция окисления. Развивающаяся при этом температура делает возможным плавление добавок оксидов и фторидов, образующих легкоплавкий сплав с оксидами металлов, что и объясняет их каталитическое действие.

Результаты кинетической обработки дериватограммы нагревания порошка  
алюминия



$$LN = \ln \left( \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{R_0}{S_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{\frac{\rho_{Me}}{\rho_{ок}} \cdot m \cdot (k+1) - mk - \sqrt[3]{1-mk}}}{\sqrt[3]{(1-mk)^2}} \right)$$

Рис. 5

Таблица 1  
Энергия активации и глубина окисления порошков металлов в присутствии  
каталитических добавок

| Добавка                                                          | Содержание добавки | Энергия активации, ккал/моль |         | Глубина окисления, $\eta_{900^\circ\text{C}}$ , % |         |
|------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------|---------|---------------------------------------------------|---------|
|                                                                  |                    | алюминий                     | кремний | алюминий                                          | кремний |
| нет                                                              | 0                  | 22,4                         | 34,0    | 2,63                                              | 1       |
| CaF <sub>2</sub>                                                 | 10                 | 37,5                         | 46,6    | 3,95                                              | 1,4     |
| NaF                                                              | 10                 | 41,2                         | 44,0    | 12,03                                             | 13,72   |
| Na <sub>2</sub> O                                                | 10                 | 40,1                         | 36,7    | 4,35                                              | 10,73   |
| Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub>                              | 10                 | 44,1                         | 34,6    | 17,46                                             | 4,73    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 5,9                | 42,6                         | 24,2    | 2,93                                              | 2,63    |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                    | 10                 | 29,9                         | 34,3    | 5,07                                              | 9,49    |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + CaF <sub>2</sub> | 10 + 10            | -                            | 43,9    | -                                                 | 9,22    |

## ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗРЫВООПАСНОСТИ

В дальнейших экспериментах исследовалось влияние катализаторов окисления металлов на температуру самовоспламенения экзотермических смесей металлотермического типа. В качестве окислителей использовались наиболее распространенные в настоящее время компоненты – прокатная окалина и марганцевая руда, содержащая около 70% пиролюзита.

В смесях с прокатной окалиной порошок алюминия в предвоспламенительном периоде окисляется быстрее, чем в присутствии химически чистого оксида трехвалентного железа. Вероятно, это связано с наличием в окалине примесей.  $T_{\text{св}}$  смеси окалины с алюминием около 950°C. Силикатная глыба и тетраборат натрия несколько снижают  $T_{\text{св}}$ . Наиболее активным катализатором является гексафторсиликат натрия, снижающий ее до 600°C. Каталитическая активность фторидов натрия и кальция в этом случае практически одинакова. Температура самовоспламенения в их присутствии около 750-760°C.

Каталитическая активность фторидов может быть существенно повышена при совместном введении их с соединениями бора и силикатной глыбой. В этом случае  $T_{\text{св}}$  температура самовоспламенения может быть снижена до 600 °C. Показано, что использование смесевых катализаторов, являющихся одновременно шлакообразующими добавками, позволяет снизить содержание активной части ЭС – смеси горючего и окислителя до ее обычной концентрации в шлакообразующих смесях – 40-50%, сохранив при этом  $T_{\text{св}}$  на технологически приемлемом уровне 650 °C.

Катализ самовоспламенения возможен и в случае смесей алюминия с марганцевой рудой. Наиболее эффективен в этом отношении фторид натрия. Влияние фторида кальция невелико. Показано, что самовоспламенение смеси

алюминия с марганцевой рудой не возникающее до 1000°C, происходит при добавке доменного шлака и тетрабората натрия. Результаты экспериментов показывают принципиальную возможность выбора эффективных смесевых катализаторов даже для смесей наименее активных и взрывобезопасных из компонентов экзотермических смесей – марганцевой руды и ферросилиция.

Для оценки возможности применения разработанных принципов снижения взрывоопасности ЭС на практике были определены характеристики пожаровзрывоопасности и технологической эффективности двух рекомендуемых составов. Соотношение компонентов в них приведено в таблице 2. Проведенные испытания показали, что рекомендуемые смеси не способны к детонации, переходу горения во взрыв, возникновению взрыва от удара и трения, самостоятельному горению при температурах горения, образованию взрывоопасных аэрозвесей. В таблице 2 сопоставлены термодинамические характеристики изученных составов и смесей, применяемых при выплавке специальных легированных сталей, показавших наиболее высокие технологические результаты. В таблице приведены расчетные значения теплот и неполного горения за счет кислорода окислителя и полного горения – с учетом догорания с использованием кислорода воздуха. Видно, что при высокой теплоте полного горения разработанные составы обладают наименьшими значениями удельной теплоты горения. Остальные смеси, имеющие значения этого параметра более 50 кДж/моль и способные к самостоятельному горению не отвечают требованиям взрывобезопасности, регламентированными Правилами безопасности в сталеплавильном производстве.

По основному технологическим показателю – вязкости шлака, рассчитанной с помощью разработанного в МИСиС метода, разработанные смеси не уступают лучшим современным составам. Отметим, что низкая вязкость шлака обеспечивается при содержании фтора в нем в 2 – 2,5 раза меньшим, чем в современных составах, что обеспечивает значительное снижение фтористых выделений.

Таблица 2

**Технологические и термодинамические характеристики разработанных  
и используемых экзотермических составов**

| Наименование параметра                       | Наименование состава |            |        |            |
|----------------------------------------------|----------------------|------------|--------|------------|
|                                              | состав № 1           | состав № 2 | ЭС ДСС | ЭС Сер. МЗ |
| Теплота неполного горения (p=const), кДж/кг  | 963                  | 1186       | 2174   | 2297       |
| Теплота полного горения (p=const), кДж/кг    | 5276                 | 5005       | 3057   | 6786       |
| Удельная теплота неполного горения, кДж/моль | 68                   | 79         | 127    | 120        |
| Давление взрыва в замкнутом объеме, МПа      | 0,4                  | 0,4        | 27,8   | 20,9       |
| Вязкость шлака при температуре 1350°C, Па·с  | 0,44                 | 0,68       | 0,66   | 1,37       |
| Вязкость шлака при температуре 1450°C, Па·с  | 0,2                  | 0,3        | 0,29   | 0,55       |
| Содержание фтора в шлаке, % масс             | 3,8                  | 3,91       | 10,07  | 8,48       |

состав № 1 - Al(ПАВ)/Окалина/Плавиков. шпат/Силикат. глыба/Домен. шлак/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 17/20/10/10/33/10;

состав № 2 - Al(ПАВ)/Марганц. руда/Плав. шпат/Силикат. глыба/Домен. шлак/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 17/20/10/10/33/10;

ЭС ДСС - Al/ПАМ/ $\text{NaNO}_3$ /Плав. шпат/Флюс АНФ-6/Сил. глыба/Домен. шлак/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 8/5/15/16/10/23/23;

ЭС Сер. МЗ–СК/Al/Mg/ $\text{NaNO}_3$ /Марганц. руда/Плав. шп./Сил. глыба/Домен. шлак/ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ –8/16/2/10/18/22/16/8

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЦЕНТНОГО ФЕРРОТИТАНА В ЖИДКОЙ ВАННЕ

В работе была предпринята также попытка использования катализаторов для воздействия на кинетику металлотермического процесса получения ферротитана с целью снижения его взрывоопасности. Наиболее эффективным способом получения сплава с высоким содержанием титана является проведение процесса в жидкой ванне. Получить сплав с содержанием титана более 30% путем извлечения титана из ильменита по современной технологии невозможно ввиду относительно низкой теплоты взаимодействия алюминия с оксидом титана. По новой технологии процесс происходит в жидкой ванне: алюминий взаимодействует с расплавленными титаносодержащими рудами. При этом может быть получен сплав, практически не содержащий азот, что особенно важно для его дальнейшего использования. Однако при проведении технологического процесса наблюдаются взрывоподобные выбросы металла и шлака, причиной которых является кипение алюминия. Для предотвращения этого необходимо, чтобы алюминий вступил в реакцию до превращения в пар, что может быть достигнуто путем снижения температуры начала металлотермического превращения с помощью катализаторов.

В отсутствии катализаторов металлотермическая реакция в системе алюминий – ильменит, который представляет собой смесь оксидов железа и титана, начинается при 740-750 °С. В смесях с рутилом, практически полностью состоящим из оксида титана, экзотермическое превращение происходит при 900 °С. Введение в смесь ильменита с алюминием фторида натрия снижает температуру начала процесса до 630 °С. Использование этого катализатора обеспечивает возбуждение металлотермической реакции в

смесях алюминия с рутилом (при 730 °C), что обеспечивает, в конечном счете, возможность получения ферросплава с любым содержанием титана. Показано, что  $T_{\text{св}}$  смесей титановых руд с алюминием в присутствии катализаторов; намного ниже температуры кипения алюминия.

Как известно из практики приготовления ферротитана, устойчивое течение металлотермической реакции наблюдается при тепловом эффекте ее не менее 2600 кДж на 1 кг шихты. Термодинамические параметры взаимодействия алюминия с шихтой, состоящей из оксидов титана и железа, были определены с помощью специально разработанной программы. Результаты расчетов показывают принципиальную возможность протекания металлотермической реакции в жидкой ванне при любом соотношении компонентов. Однако, как показывают эксперименты, реально она возбуждается только при наличии катализаторов. Следует отметить, что введение катализаторов не только уменьшает возможность испарения алюминия, но и снижает температуру плавления и вязкость шлака, что исключает возможность локального повышения давления в реакционной массе.

Предотвращение взрывов при получении ферротитана в жидкой ванне может быть обеспечено также путем замены алюминия восстановителем, имеющим температуру кипения более высокую, чем та, которая достигается в технологическом процессе. Таким восстановителем может быть силикокальций. С его использованием, как показано проведенными расчетами, может быть получен ферротитан, содержащий до 50 % титана.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что окисление горючих компонентов шлакообразующих экзотермических смесей - порошков алюминия, кремния, силикокальция и ферросилиция существенно ускоряется в присутствии фторида натрия. Наиболее распространенный в настоящее время шлакообразующий компонент – фторид кальция крайне мало влияет на процесс окисления.

2. Скорость окисления кремния и кремнийсодержащих сплавов существенно увеличивается в присутствии оксидов натрия и бора и тетрабората натрия, а порошков алюминия в присутствии сплава оксида натрия и оксида кремния.

3. Каталитическая активность фторидов натрия и кальция может быть существенно повышена при введении их совместно с оксидами и борсодержащими соединениями.

4. На основе результатов анализа диаграмм состояния установлено, что наиболее активные катализирующие добавки образуют с оксидами изученных металлов легкоплавкие эвтектики. Кроме того, практически все каталитические добавки снижают вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов.

5. Разработана методика и программа расчета кинетических параметров окисления порошков металлов и их смесей с катализаторами с использованием результатов дериватографических исследований.

6. Показано, что энергия активации порошков алюминия и кремния, определенная с использованием дериватографического метода, совпадает с результатами, полученными ранее с использованием традиционных методов исследования кинетики окисления. В смесях с добавками, ускоряющими процесс окисления, энергия активации увеличивается и становится близкой к энергии активации вязкопластического течения силикатных и алюмосиликатных расплавов.

7. Предложена новая физическая модель окисления порошков металлов, позволяющая объяснить механизм воздействия катализаторов на скорость окисления порошков металлов и температуру самовоспламенения металлотермических составов, что позволяет обосновать выбор каталитических добавок.

8. Изучено влияние катализаторов на температуру самовоспламенения смесей порошков металлов с оксидами железа и марганцевой рудой и

выбраны эффективные катализаторы, позволяющие регулировать ее значение.

9. Предложены составы ЭС, содержащие в качестве окислителя железную окалину или марганцевую руду, обладающие оптимальной температурой самовоспламенения. Показано, что предлагаемые составы менее взрывоопасны, чем лучшие современные шлакообразующие составы, а по вязкости шлака находятся на их уровне. Кроме того, использование разработанных ЭС позволяет снизить уровень вредных выделений.

10. Проведены дериватографические исследования взаимодействия алюминия с титаносодержащими материалами – ильменитом и рутилом. Показано, что введение в состав смеси фторида натрия существенно снижает температуру начала алюмотермической реакции, что необходимо для обеспечения возможности получения высокопроцентного ферротитана с использованием рутила в качестве исходного сырья.

11. Показано, что введение катализаторов целесообразно не только для повышения технологической эффективности процесса получения высокопроцентного ферротитана в жидкой ванне, но и для предотвращения выбросов металла и шлака.

12. Разработана программа расчёта теплоты и температуры процессов взаимодействия алюминия, кремния и силикокальция с оксидами железа и титана и проведены расчёты этих параметров в зависимости от содержания оксидов железа в исходной шихте при различных начальных температурах взаимодействия материалов.

13. Показано, что алюминий в качестве восстановителя в металлотермической реакции может быть заменен на силикокальций, обладающий более высокой температурой кипения, что исключает возникновение выбросов металла и шлака.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Бабайцев И.В., Карнаух Н.Н., Смирнова Н.А. Обеспечение взрывобезопасности металлургических технологий с использованием экзотермических материалов. // Труды VII международной научно-практической конференции "Проблемы промышленной безопасности и охраны труда в металлургии", посвященной 100-летию со дня рождения проф. Б.М. Злобинского, 29-30 октября 2003. - Москва, 2003. - с. 67- 68.
2. Бабайцев И.В., Смирнова Н.А. Абляева Ж.А., Бычков В.Я. Перспективы разработки взрывобезопасных экзотермических смесей, содержащих карбонаты металлов. // Труды VII международной научно-практической конференции "Проблемы промышленной безопасности и охраны труда в металлургии", посвященной 100-летию со дня рождения профессора Б.М. Злобинского. 29-30 октября 2003. - Москва, 2003. - с. 69-71.
3. Бабайцев И.В., Смирнова Н.А., Абляева Ж.А., Бычков В.Я. Взрывобезопасные шлакообразующие составы на основе карбонатов и оксалатов металлов. // Металлург. - 2004. - № 11. - с. 32-33.
4. Бабайцев И.В., Смирнова Н.А., Прокопова О.В. Анализ соответствия составов экзотермических смесей требованиям взрывной и экологической безопасности. // Металлург. - 2005. - № 1. - с. 25-27.