

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 669.187.56.002

Д.А. Казарін, М.П. Волкотруб, М.І. Прилуцький

ОТРИМАННЯ ФЕРОТИТАНУ АЛЮМОТЕРМІЧНИМ СПОСОБОМ
З МАСОВИМ ВМІСТОМ ТИТАНУ 40–43 % БЕЗ ДОДАВАННЯ ТИТАНОВИХ ВІДХОДІВ

This paper seeks to enhance the aluminothermic technology by selecting and calculating charge materials so that this technology provides obtaining ferrotitanium from the ilmenite concentrate without adding titanite waste with 40–43 mas. % of titanium content. To conduct the experiments we use the ilmenite concentrate of the Illich Metallurgy Plant with TiO_2 63 % content as main raw materials. The concentrate previously subjected to oxidizing annealing at a temperature of 1100–1150 °C that allows increasing the titanium output and lowering aluminum consumption. Melting is carried out in the crucible (H – 200 mm, \varnothing 160 mm) lining with a mix of magnesite powder (95 %), liquid glass (0,7 %) and refractory clay (4,3 %). The thickness of lining is 25–30 mm. Microstructure and phase structure of the obtained samples are studied on a raster electronic microscope of REM 106i and the x-ray RIGAKU diffractometer, respectively. Through experiments conducted, ferrotitanium of the following chemical composition is obtained (%): 41,7 Ti; 37,2 Fe; 10,1 Al; 7,2 Si; 1,46 Mn; 0,87 Ca; 1,25 Cr; 0,1 P. Such chemical composition corresponds to FeTi40Al10 brand ferrotitanium on ДСТУ 4761-91. Thus, the conducted experiments confirm that the aluminothermic way allows obtaining FeTi with maintenance of titanium of 40–43 mas. % from the concentrate without using titanite waste leading to cost reduction.

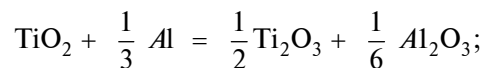
Вступ

Підвищення якості сталей і надання їм спеціальних властивостей (корозійної стійкості, термічної стабільності, більш високих характеристик міцності тощо) забезпечується використанням у металургійних процесах феросплавів, компоненти яких виконують роль легуючих елементів. Одним із найбільш поширених і технологічно ефективних сплавів є феротитан, який вводиться в розплав під час плавки для легування, розкислення і дегазації металу [1]. Так, в корозійно-стійких сталях титан зменшує інтеркристалічну корозію і покращує зварюваність [2]. У корозійно-стійких і жароміцних сталях він використовується як стабілізатор, який пов'язує вуглець і перешкоджає утворенню карбідів хрому. Вміст титану в феротитані регламентується нормативними документами, зокрема, ДСТУ 4761-91.

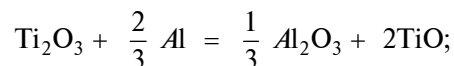
Гірничо-металургійний комплекс України має великі запаси титану. Титанові руди поширені в Україні у межах Українського кристалічного масиву, особливо на сході Волині (Іршанське родовище) та в центральному Придніпров'ї (Самотканське – найбільше з усіх). Українські титанові руди належать до екзогенних мінералів, представлених здебільшого ільменітом (FeTiO_3), рутилом (TiO_2), аризонітом і лейкоксеном. Споруджений на базі Самотканського родовища Вольногірський гірничо-металургійний комбінат за часів СРСР забезпечував кольорову, хімічну промисловість та виробництво феросплавів високоякісними концентратами [3].

У металургії феротитану основною сировиною є ільменітові, титаномagnetитові та титаноцирконієві руди [1, 2, 4].

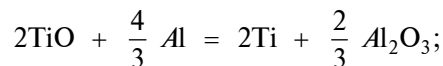
Основну кількість феротитану отримують із ільменітових концентратів ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), як правило, алюмотермічним способом [5–7]. Відновлення титану з ільменіту алюмінієм відбувається за такими реакціями [8]:



$$G^\circ_{\text{T}} = -85270 + 2,1 \text{ T, кДж / моль};$$

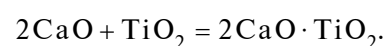
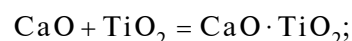


$$\Delta G^\circ_{\text{T}} = -41860 + 14,1 \text{ T, кДж / моль};$$



$$\Delta G^\circ_{\text{T}} = -114950 + 48,64 \text{ T, кДж / моль}.$$

Оксид TiO має основні властивості й здатний вступати в реакції з глиноземом, утворюючи $\text{TiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, що веде до зниження активності TiO і ускладнює відновлення титану. Для уповільнення процесу зв'язування TiO з глиноземом у шихту вводять свіже відпалене вапно. Оксид кальцію заміщує TiO , утворюючи $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Надлишок CaO в шихті призводить до небажаного зниження активності діоксиду титану за реакціями



Вапно сильно впливає на в'язкість і рідко-текучість шлаку. Оптимальною його кількістю вважається ~20 % від маси алюмінію.

Як вже було зазначено, алюмотермічний спосіб отримання феротитану найбільш поширений. За останні роки він був значно вдосконалений і застосовується в декількох варіантах як у звичайному позапічному, так і з використанням електричних печей з попереднім підігрівом шихти. Шлаки феротитану довідновлюють з отриманням високоглиноземистого (68–78 % Al_2O_3) напівпродукту з 14–17 % CaO , який використовується як клінкер для отримання високоглиноземистого цементу.

Автори праць [1, 2] стверджують, що алюмотермічним способом отримати феротитан з масовим вмістом у ньому титану понад 30–32 % неможливо. Зокрема, в [3] вказується, що на одну базову тону феротитану витрачається 880 кг ільменітового концентрату, 405 кг алюмінієвого порошку, 23 кг феросиліцію, 190 кг залізної руди, 105 кг вапна, 75 кг відходів титанових сплавів. Отриманий феротитан має такий масовий хімічний склад (%): 30–32 Ti; 4,5–8,1 Si; 8–11 Al; 0,03–0,05 P і 0,02 S.

Постановка задачі

Мета роботи – отримати алюмотермією $FeTi$ з масовим вмістом у ньому титану в межах 40–43 % без додавання титанових відходів.

Результати досліджень

Розрахунок шихти для виплавки феротитану вели на 100 кг титанового концентрату. Плавки проводили в тиглі ($H = 200$ мм, $\varnothing = 160$ мм), футерованому сумішшю магнезитового порошку (95 %), рідкого скла (0,7 %) і вогнетривкої глини (4,3 %). Товщина футерівки 25–30 мм.

З практики виробництва феротитану [5] нормальний перебіг алюмотермічного процесу досягається при питомій теплоті 2550–2600 кДж/кг

шихти. Відсутню частину тепла отримували за рахунок підігріву шихти і тигля. Виходили з того, що кожні 100 °С підігріву підвищують питому теплоту процесу на 125,6 кДж/кг.

Склад шихти й осаджувача наведено в табл. 1 і 2 відповідно.

Таблиця 1. Склад шихти для виплавки феротитану

Склад шихти	Маса, г
Ільменітовий концентрат	1000
Алюмінієва крупка	450
Феросиліцій 75 %-й	10
Залізна руда	30
Вапно	90
Поварена сіль	2
Всього	1820

Таблиця 2. Склад осаджувача для виплавки феротитану

Склад осаджувача	Маса, г
Залізна руда	60
Алюмінієва крупка	15
Феросиліцій 75 %-й	5
Вапно	10

Додавання в шихту феросиліцію забезпечує отримання силіциду титану Ti_5Si_3 , що забезпечує підвищення вилучення титану та знижує кінцевий вміст алюмінію в сплаві.

До тиглю завантажували 1/3 шихти, засипали запальну суміш (магнієва стружка + Fe_2O_3) і запалювали паяльною лампою. Після початку процесу на поверхню подавали шихту таким чином, щоб поверхня розплаву була нею вкрита. Хімічний склад шихтових матеріалів для виплавки феротитану наведено в табл. 3.

Ільменітовий концентрат має містити не менше 63 % TiO_2 . Для зменшення вмісту сірки (до 0,04 %) та руйнування кристалічної ґратки з переходом FeO в Fe_2O_3 концентрат піддавали окисному відпалу при температурі 1100–1150 °С. Це дало можливість підвищити термічність процесу, вихід титану та знизити витрати алюмінію.

Таблиця 3. Хімічний склад шихтових матеріалів для виплавки феротитану

Матеріал	Хімічний склад, %								
	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO
Титановий концентрат (розсипного родовища) відпалений	63	8,1	20	1,78	0,13	0,13	2,02	2,92	0,95
Залізна окалина	–	–	89,4	5,1	2	3,11	–	–	0,37
Залізна руда	0,031	–	89,4	9,1	0,52	0,24	0,39	0,021	–
Вапно відпалене	–	–	–	5	–	90	2	–	–

Таблиця 4. Хімічний склад феротитану плавки № 1, %

Ti	Fe	Al	Cr	Mn	Si	Ca	Mg	Cu	Nb	Sn	Pb	Інші
43,5	34,9	14,1	1,04	0,96	3,81	0,34	0,32	0,1	0,1	0,35	0,35	0,31

Таблиця 5. Хімічний склад шлаку плавки №1, %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	K ₂ O	Інші
45,7	12,7	3,61	0,34	5,1	22,6	0,16	9	0,21	0,48

Таблиця 6. Хімічний склад феротитану плавки № 2, %

Ti	Fe	Al	Si	Ca	Cr	Mn	V	P
41,7	37,2	10,1	5,9	0,87	1,25	1,26	0,2	0,15

Таблиця 7. Хімічний склад шлаку плавки № 2, %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	TiO ₂	MnO	CaO
47,8	5,4	3,44	0,15	1,74	19,3	0,094	21,6

Було проведено ряд лабораторних плавок. Результати деяких з них (далі плавка № 1 і плавка № 2) наведені нижче (табл. 4–7).

Під час плавки № 1 використовували ільменітовий концентрат ММК ім. Ілліча, алюмінієву крупку (95 % Al) НТУУ "КПІ", залізну руду НТУУ "КПІ", феросиліцій 75 %-й, вапно ММК ім. Ілліча. Шихту і тигель підігрівали до 400 °С. Вихід титану становив 75,14 %. Хімічний склад сплаву і шлаку плавки № 1 наведено в табл. 4 і 5 відповідно.

Процес відновлення проходив спокійно, без викидів. Спостерігалось виділення газів.

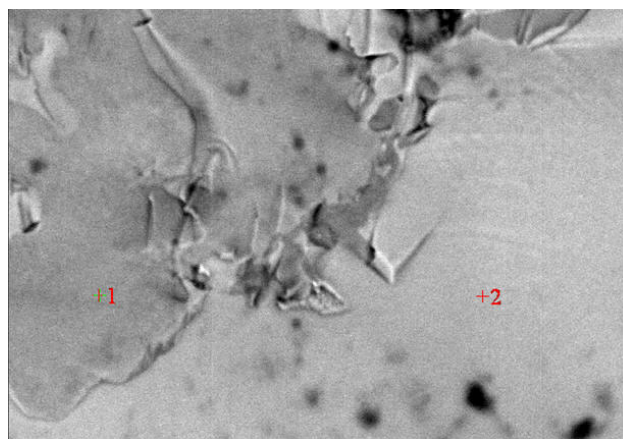
При проведенні плавки № 2 використовували ільменітовий концентрат ММК ім. Ілліча, алюмінієву крупку ММК ім. Ілліча, залізну руду НТУУ "КПІ", підігрівали шихту і тигель до 400 °С. Хімічний склад сплаву і шлаку плавки № 2 наведено в табл. 6 і 7 відповідно.

Процес відновлення проходив з викидами, що пояснюється великою швидкістю засипання шихти після початку процесу. Вихід титану становив 65 %. На рисунку показано структуру отриманого феротитану.

Фазовий склад представлений в основному титанідами TiFe (TiFe₂), а оксидні включення – в основному ільменітом FeO·TiO₂, оксидом титану TiO₂ і оксидами заліза. Темні плями – пори й неметалічні включення. Мікроспектральний аналіз зразків виконували на растровому електронному мікроскопі РЕМ 10бі, (SELMІ, Україна). Фазовий склад визначався на рентгенівському дифрактометрі (XRD) багатопільового призначення з горизон-

тальним розташуванням досліджуваного зразка RIGAKU (Японія).

На підставі отриманих результатів авторами цієї роботи розроблено і передано на Хіміко-металургійну фабрику ММК ім. Ілліча технологічну інструкцію з виробництва феротитану алюмотермічним способом марки FeTi40Al10 по ДСТУ 4761-91 з ільменітового концентрату. Інструкція складається з семи основних положень: призначення, шихтові матеріали, вимоги до шихтових матеріалів, обладнання для виробництва феротитану, підготовка шихтових матеріалів до плавки, порядок проведення плавки й умови безпеки праці.



Структура зразка феротитану, отриманого алюмотермічним способом

Згідно з положенням про порядок проведення плавки на одну тону феротитану витрачається 1498 кг ільменітового концентрату, 690 кг алюмінієвої крупки, 90 кг залізної руди, 23 кг феросиліцію 75 %-го, 135 кг вапна та 25 кг кухонної солі.

Висновки

Аналіз літературних даних дає можливість зробити висновок, що Україна має достатньо сировинних джерел ільменітового концентрату, з якого отримують основну кількість феротитану.

Проведені експерименти засвідчили, що при правильному розрахунку шихти і дотриманні оптимальних технологічних параметрів процесу алюмотермічним способом можна отримувати феротитан з масовим вмістом титану на рівні 40–43 % з ільменітового концентрату (TiO_2 не менше 63 %), без додавання ти-

танових відходів, що веде до зниження собівартості процесу.

Враховуючи дефіцит і відносно високу ціну алюмінію як відновника для отримання феротитану, робота продовжується в напрямі руднотермічної технології отримання феротитану з підвищеним вмістом титану.

1. *Бабайцев И.В., Смирнова Н.А., Соколов В.М. и др.* Условия теплового самовоспламенения шихты для получения ферротитана // Изв. Высш. учеб. зав. Черн. металлург. – 2008. – № 3. – С. 27–29.
2. *Костяков В.Н., Найдек В.Л., Медведь С.Н. и др.* Особенности технологии выплавки ферротитана из ильменитового концентрата в дуговой печи постоянного тока // Процессы литья. – 2004. – № 1. – С. 81–85.
3. *Гасик М.И., Руденко В.К., Филипов Ю.Я. и др.* Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства: теория и технология, эффективность использования минерально-сырьевых ресурсов, экология, экономические аспекты развития внутреннего и внешнего рынков // Мат. Междунар. науч.-практ. конф. – Днепропетровск: ГНПП “Системные технологии”, 9–10 октября 1999. – С. 334–336.
4. *C. Murty et al.*, “Electro smelting of ilmenite for production of TiO_2 slag – potential of India as a global player”. Proc. INFACON XI, India, Deli, 2007 February 18–21, pp. 823–836.
5. *Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И.* Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
6. *Алюмотермия* / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лапко. – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.
7. *Мурач Н.Н., Мушенко В.Т.* Алюмотермия титана. – М.: ГОСИНТИ, 1958. – 236 с.
8. *Гасик М.И., Лякишев Н.П.* Физикохимия и технология электроферросплавов: Учеб. для вузов. – Днепропетровск: ГНПП “Системные технологии”, 2005. – 448 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
18 лютого 2013 року