

УДК 669(075.8)

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ФЕРОТИТАНУ¹

О.О.Клименко

*Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”*

Розглянуті технологічні особливості процесу отримання феротитану електронічним і рудотермічним способом. Отримані основні залежності по виходу титану при виробництві феротитану різними способами.

Рассмотрены технологические особенности процесса производства ферротитана электропечным и рудотермичным способом. Получены основные зависимости по выходу титана при производстве ферротитана разными способами.

The technological features of production process from electric-furnaces and ore-thermal method of were considered. Basic dependences on the output of titan at the production of ferrotitanium of different ways had got.

Вступ

Сплави на основі титану використовують в літако- та ракетобудуванні, під час будівництва морських суден, автомобільного та залізничного транспорту. Завдяки підвищеній корозійній стійкості титан та його сплави використовують в хімічному та металургійному машинобудуванні, для виготовлення медичних інструментів та в інших галузях.

Серед відомих мінералів титану є такі як, рутил – природний оксид титану TiO_2 та ільменіт $FeTiO_3$, що входить до складу титанових залізних руд.

Феротитан отримують, застосовуючи алюмінотермічний процес, за якого виділяється теплота.

¹ Робота виконана під керівництвом доктора технічних наук, професора Костякова В.Н., ФТМС і доктора технічних наук, професора Богушевського В.С., НТУУ „КПІ”

У Фізико-технологічному інституті металів і сплавів НАН вивчені можливості виплавки феротитану з ільменітового концентрату електропічним способом і отримані початкові дані для розробки технології його виробництва.

Феротитан виплавляється з концентрату ільменіту електропічним і рудотермічним способом з використанням ільменіту, рутилу і титанового шлаку. Як шихтові матеріали використовувалися чавун, ільменіт, що містить, масова частка %: 53,77 TiO₂; 33,0 Fe₂O₃; 8,35 SiO; 1,59 Al₂O₃; 0,41 V₂O₅; 0,46 MnO; 0,019 Cr₂O₃; 0,083 MgO; 0,03 CaO; 0,017 Zn; 0,14 C; 0,82 S; 0,082 P, алюмінієвий порошок, графітовий бій і вапно. Дослідні плавки проводили в дуговій печі постійного струму з графітовим і магнезитовим футеруванням, як на рідкому болоті чавуну, так і без нього.

Виплавки феротитану з ільменітового концентрату в печі з графітовим тиглем.

Спочатку виплавлявся титановий шлак з концентрату ільменіту шляхом відновлення оксидів заліза вуглецем в розплаві чавуну. Потім виплавлений шлак переплавлявся в печі з графітовим тиглем без рідкого болота, з використанням як відновника алюмінію.

У всіх плавках розрідження шлаку проводили вапном з розрахунку отримання в нім співвідношення CaO:Al₂O₃, що дорівнює одиниці. Виплавлений титановий шлак з ільменіту містив, масова частка %: 43,7 TiO₂; 9,5 Fe₂O₃; 14,8 SiO₂; 8,517 Al₂O₃; 0,35 V₂O₅; 2,84 MnO; 0,17 Cr₂O₃; 11,2 MgO; 8,517 CaO; 0,026 P₂O₅; 0,05 K₂O; 0,33 S. Як бачимо, основними компонентами шлаку є оксиди титану, заліза, кремнію, магнію і кальцію.

Вищий вміст оксидів магнію, кальцію і марганцю пояснюється розмиванням футерування печі, наявністю вапна у ванні в процесі плавки і вигаром останнього в чавуні. Звертає на себе увагу зменшення концентрації сірки в шлаку в 2,5 разу в порівнянні з початковою сировиною.

При виплавці титанового шлаку змінюється і хімічний склад чавуну,(табл. 1.).

Таблиця 1. Хімічний склад вихідного та виплавленого чавуну, масова доля %

Елементи	C	Si	Mn	Fe	Al	S
Вихідний чавун	3,52	0,82	0,6	94,78	0,16	0,12
Виплавлений чавун	2,29	0,33	—	97,17	0,163	0,047

Видно, що концентрації кремнію і марганцю в чавуні знизилися за рахунок вигару їх в процесі плавки. Зменшення вмісту сірки відбувається внаслідок випаровування її.

Виплавлений титановий шлак дробили, потім змішували з вапном і алюмінієвим порошком. Ця суміш переплавлялася в печі в графітовому тиглі. Після закінчення плавки розплав, що складається з металевої основи і шлаку, виливали в підігріту графітову виливницю. Металева основа після переплавки титанового шлаку містила наступні компоненти, масова частка %: 1,34 C; 56,79 Ti; 16,85 Fe; 8,76 Al; 9,89 Si; 4,21 Mn; 1,36 V; 0,55 Cu; 0,25 Zn.

У виплавленому сплаві вміст титану складає 56,79 %, що свідчить про високий ступінь відновлення його з шлаку. Високий вміст алюмінію в сплаві свідчить про те, що він не весь витрачається на відновлення титану в процесі плавки. Щоб підвищити вміст титану в сплаві необхідне багатократне скачування шлаку, але це призводить до втрати тепла.

Слід зазначити, що при плавці титанового шлаку в дуговій печі постійного струму спостерігається інтенсивне перемішування розплаву в процесі плавки, це робить позитивний вплив на протікання відновних процесів.

Проводилися дослідження в дуговій печі з магнезитовим футеруванням.

В цьому випадку шихта складалася з 70,5 % ільменіту, 24,6 % алюмінієвого порошку і 4,9 % вапна, так званої алюмотермічної суміші. Якості осаджувача використовувалась суміш, що містить 41,1 % окалини, 17,8 % алюмінієвого порошку і 41,1 % вапна. Алюмотермічна суміш в процесі плавки завантажувалася в піч порціями при вимкненій дузі. В кінці плавки подавалося на дзеркало шлаку вапно, проводився перегрів розплаву відкритою дугою. Потім шлак зливали разом з розплавом в графітову виливницю.

Режими плавки і хімічний склад отриманого сплаву приведені в таблиці 2.

З даних таблиці 2. витікає, що режими всіх плавки відрізнялися один від одного певними технологічними операціями. Так, наприклад, в плавці № 1 проводилася електропічна алюмотермія по класичній схемі з розрідженням шлаку вапном і підігрівом шлаку в кінці плавки дугою. У плавці № 2, на відміну від попередньої, розкислення шлаку здійснювали алюмінієвою стружкою і в кінці на поверхню розплаву подавався термітний осаджувач для видалення з шлаку крапель сплаву. У наступній плавці проводилася алюмотермія з осадженням металу термітною сумішшю. Режими плавки № 4 і 5 відрізнялися тим, що алюмотермічна суміш подавалася на поверхню металевої ванни, і за рахунок тепла

рідкого металу починався процес алюмінотермії. У всіх плавках (за винятком п'ятої) підігрів шлаку проводили протягом 5 хв.

Таблиця 2. Режими плавки та хімічний склад отриманого сплаву

№ плавки	Режими плавки	Хімічний склад, масова доля %						
		Ti	Fe	Al	Si	Mn	Mo	Cu
1	Алюмотермічна суміш, вапно, підігрів шлаку 5 хв	22,7	72,5	2,2	1,5	0,6	0,5	—
2	Алюмотермічна суміш, вапно, алюмінієва стружка, термітний осаджувач, підігрів шлаку 5 хв	25,3	61,3	8,7	3,2	0,5	—	1,0
3	Алюмотермічна суміш, вапно, термітний осаджувач, підігрів шлаку 5 хв	26,8	67,3	2,9	1,4	0,5	1,1	—
4	Чавун, алюмотермічна суміш, вапно, підігрів 5 хв	24,4	67,9	4,1	3,3	0,3	—	—
5	Чавун, алюмотермічна суміш, вапно, підігрів шлаку 10 хв	25,9	66,7	5,3	1,5	0,4	0,2	—

За даними таблиці можна зробити висновок, що різні режими плавки не істотно впливають на перехід титана з шлаку в сплав.

Концентрація титану коливалась в межах від 22,7 до 26,8 %. Найбільш високий вміст титану в сплаві отриманий в плавках з використанням термітного осаджувача (плавка № 3) і при перегріві розплаву протягом 10 хв. (плавка № 5).

Встановлено, що при розкисленні шлаку алюмінієвою стружкою, що подається на поверхню розплаву, відбувається підвищений вигар алюмінію і збільшується вміст його в сплаві. Це можемо спостерігати в плавці №2, де концентрація алюмінію в сплаві в 4 рази вище в порівнянні з першою плавкою.

В результаті дослідження встановили, що електропічною алюмініотермією можна отримувати феротитан із вмістом титану 25 – 30 %. Щоб збільшити вміст титану в сплавах потрібно використовувати його відходи, добавляючи їх в шихту.

Наступна серія дослідних плавок проводилася шляхом переплавки електроду, що витрачався, в дуговій печі постійного струму.

Електродом, що витрачається, представляв собою сталевий корпус, його внутрішня порожнина була заповнена сумішшю титаномісткої шихти, відновника (алюмінієвий порошок) і зв'язуючого (скло натрієве рідке) [1]. Для виготовлення електроду, що витрачається, використовували шихту чотирьох видів:

- порошковий концентрат ільменіту;
- рутил;
- суміш концентрату ільменіту і рутилу;
- титановий шлак.

Підготувавши шихту, її разом з відновником завантажували в змішуючі бігуни і перемішувалися протягом 20 хв. Потім додавали рідке скло і знову перемішували. Суміш завантажувалася окремими порціями у порожнину сталевого корпусу витратного електроду, і ущільнювалася. Все це сушили 24 год. на повітрі, а потім спікали для зміцнення 5 год.

Після цього електрод закріплювався в графітовому електродотримачі. За допомогою механізму переміщення, електрод опускали вниз до зіткнення торця з електропровідною подиною плавильного тигля. Після цього на подину завантажували захисний шлак, товщина шару якого складала 8 – 10 мм. Включали джерело живлення, з'являлася електрична дуга між електродом та подиною і електрод плавився. Також спостерігали, щоб торець електрода знаходився в шлаку (опускали вручну).

Після розплавлення електроду, що витрачається, піч вимикали (період витримки), а метал і шлак залишали в тиглі. Потім витягували з печі, обробляли і зважували. Брالی проби та визначали хімічний склад.

У таблиці 3. показані складові шихти в витратному електроді та хімічний склад виплавлених сплавів.

Таблиця 3. Склад шихти в витратному електроді та хімічний склад сплавів

№ плавки	Складові шихти	Хімічний склад сплаву, масова доля %			
		Fe	Si	Ti	Al
1	Ільменіт, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак.	47,4	18,3	33,7	0,6
2	Ільменіт, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак, перегрів шлаку.	47,6	10,1	41,5	0,8
3	Ільменіт, рутил, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак.	34,5	15,4	56,7	3,4
4	Ільменіт, рутил, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак, перегрів шлаку.	27,5	16,1	54,2	2,2
5	Рутил, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак.	2,1	11,3	79,7	6,9
6	Рутил, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак, перегрів шлаку.	1,1	10,1	81,8	7,0
7	Титановий шлак, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак.	11,1	8,8	71,5	8,6
8	Титановий шлак, алюмінієвий порошок, вапняк, плавиковий шпат, захисний шлак, перегрів шлаку.	10,5	10,6	72,7	6,2

З наведених даних видно, що основними компонентами у виплавлених сплавах є: залізо, титан, алюміній і кремній. Залежно від складу шихти в електроді, що витрачається, вміст титану в сплавах змінюється від 33,7 до 81,8 %. Найбільш низький вміст титану (до 41,5 %) отриманий при плавці ільменіту. При плавці шихти, що містить ільменіт і рутил в співвідношенні 1:1 (плавка 3 та 4), концентрація титану в сплаві в середньому збільшується до 55,45 %. При плавці рутилу і титанового шлаку значно збільшується вміст титану в сплавах.

Розглянувши всі досліді, можна зробити висновок, що переплавка витратного електроду забезпечує вищий вміст титану в сплавах в порівнянні з пічною алюмінотермією. У табл. 4. приведені статті витрат алюмінію при різних режимах плавки, коефіцієнт витрат алюмінію і ступінь відновлення титану.

Таблиця 4. Витрата алюмінію в різних плавках та ступінь відновлення титана.

Статті витрат	Номер плавки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
На відновлення	61,5	73,9	85,0	69,5	85,2	69,0	77,4	79,6
Перейшло в метал	0,8	0,9	4,2	2,0	7,8	8,7	7,4	4,4
Вигар та витрати	37,7	25,2	10,8	28,5	7,0	22,3	15,2	16,0
Коефіцієнт витрат відновника	0,9	0,94	1,08	0,9	1,0	1,09	1,0	1,02
Ступінь відновлення титану	0,486	0,551	0,785	0,832	0,76	0,74	0,74	0,67

З таблиці видно, що основна частка алюмінію, що вводиться в електрод, витрачається на відновлення оксидів. В деякі моменти плавки нижній торець електрода і його оплавлення відбувалося в атмосфері печі, що приводило до вигару алюмінію. Цим пояснюється той факт, що при однакових технологічних параметрах вигар і втрати алюмінію в плавці № 6 більш, ніж в 3 рази вище в порівнянні з плавкою № 5 (див. табл. 4).

Отримані дані свідчать, що найбільш низький коефіцієнт відновлення титану (0,486 – 0,551) спостерігається при плавці ільменітового концентрату. При плавці суміші ільменіту і рутилу, рутилу і титанового шлаку ступінь відновлення титану перевищує 0,67.

Були розроблені технологічні процеси отримання лігатур і шихтової заготовки з рудної сировини і техногенних відходів. Ці технологічні процеси складаються з наступних етапів:

- грудкування роздробленої суміші з оксидних матеріалів, зв'язуючого і відновника;
- відновлення оксидів металів при високих температурах в зоні інтенсивного теплообміну;
- використання рідкого шлаку як теплоносія в процесі відновлення і допалювання конверсійних газів в реакційному об'ємі.

Висновки

1. Розроблені технології отримання феротитану з концентрату ільменіту, рутилу і титанового шлаку електропічним і рудотермічним способами. Показано, що переробку концентрату ільменіту у феросплави із вмістом титану 25 – 30 % доцільно проводити в електропечах в дві стадії – відновленням оксидів заліза вуглецем з подальшою алюмінотермією отриманих продуктів. Для отримання цим способом сплавів з вищою концентрацією титану необхідно в шихту вводити титанові відходи.

2. Встановлено, що феросплави з вмістом в них титану на рівні 50 – 80 % можна отримувати рудотермічним способом з використанням витратного електроду з сумішшю ільменіту або титанового шлаку з рутилом.

Література

1. Особенности технологии выплавки ферротитана из ильменитового концентрата в дуговой печи постоянного тока/ В.Н.Костяков, В.Л.Найдек, С.Н.Медведь и др.//Процессы литья. – 2004. - №1 – С. 81 – 85.

2. Резниченко В.А. Электротермия титановых руд. – М.: Наука, 1969. – 208 с.

3. Основы металлургического производства металлов и сплавов: Підручник / Д.Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю.Я. Готвянський та ін; За ред. Д.Ф. Чернеги, Ю.Я.Готвянського – К.: Вища школа, 2006 – 503 с.

4. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.: «Металлургия», 1985 – 344 с.

5. Теория и технология производства ферросплавов: Учебник для вузов / М.И.Гасик, Н.П. Лякишев, И.Б. Емлин – М.: Металлургия, 1988 – 784 с.

6. Поволоцкий Д.Я., Рошин В.Е., Мальков Н.В. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М.: Металлургия, 1995. – 592 с.

7. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия – М.: Академкнига, 2002. – 239 с.

8. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1997. - 592 с.

9. Marcus Kirschen, Lukas Voj and Herbert Pfeifer “ NO_x emission – from electric arc furnace in steel industry: contribution from electric arc and combustion reactions”// Clean Technologies and Environmental Policy, Volume 7, Number 4, November 2005

10. D. Zuliani, H. Goodfellow, M.B. Ferri ” EFSOPR Holistic Optimization of Electric ARC Furnaces - Past, Present and Future”// 53(2), 2008

11. Mark Lee, Victoria Whitney, Neil Molloy “ Jet-liquid interaction in a steelmaking electric arc furnace”// Scandinavian Journal of Metallurgy, 30(5), (28 Jun 2008),pp.330 - 336