



УДК 669.15-198:669.295

Поступила 04.08.2017

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОТИТАНА МЕТОДОМ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

PROCUREMENT OF FERROTITAN FROM METAL INDUSTRY WASTE BY METHOD OF ALUMOTHERMAL SYNTHESIS

А. А. ЖУКОВА, К. Б. ПОДБОЛОТОВ, А. А. ИЗЮМОВ, В. В. ПЕТРЕНКО, Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, ул. Купревича, 10. E-mail: hannahukova@mail.ru

A. A. ZHUKOVA, K. B. PODBOLOTOV, A. A. IZYUMOV, V. V. PETRENKO, Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, 10, Kuprevicha str. E-mail: hannahukova@mail.ru

Проведены исследования получения ферротитана марки ФТi25 из отходов производства методом алюмотермического синтеза. Термодинамическим анализом показано, что отличия при использовании оксида железа (Fe_2O_3) и железной окалины (Fe_3O_4) незначительные, что подтверждается экспериментальными результатами. По данным элементного анализа, при использовании железной окалины, получаемый сплав содержит 18,0–21,5% титана и 68–73% железа. Изучение структуры показало, что при кристаллизации получаемого сплава в нем образуются две основные фазы: избыточная, представлена дендритами с ярко выраженными границами, длина оси первого порядка дендрита составила около 250 мкм, и имеющая эвтектическое строение, выделяется в междендритном пространстве. Установлено, что с увеличением массовой доли оксида кальция в шихте происходят увеличение дисперсности структурных компонентов и некоторая их сфероидизация, переход избыточной фазы в глобулярную.

Researches of procurement of ferrotitanium of Fti25 brand from waste products by method of aluminothermic synthesis are conducted. The thermodynamic analysis revealed that differences in using oxide of iron (Fe_2O_3) and iron cinder (Fe_3O_4) are subtle and it is confirmed by the experimental results. According to an elemental analysis, when using an iron cinder, the received alloy contains 18, 0–21,5 titanium and 68–73% of iron. Research of structure showed that at a crystallization of the received alloy two main phases are formed: exuberant, which is presented by dendrites with pronounced borders length of an axis of first order of a dendrite was about 250 microns and having the eutectic structure, is allocated in interdendritic space. It is established that the increase in a mass fraction of oxide of calcium in fusion mixture there is an increase in dispersion of structural components and some sferoidization, transition of an excess phase to globular.

Ключевые слова. Ферросплавы, ферротитан, отходы металлургического производства, ильменитовый концентрат, окалина.

Keywords. Ferroalloys, ferrotitanium, waste products of metallurgy production, ilmenite concentrate, scale.

Введение

В настоящее время в Республике Беларусь имеется потребность создания технологии изготовления группы малых ферросплавов [1], а именно ферротитана и сплавов систем Fe-Si-Ti, Ti-Cr-Al, Ti-Cr-Al, Fe-Ti-Ni для нужд отечественной металлургии. Ферросплавы или же сплавы железа с другими элементами (Cr, Si, Mn, Ti и др.) применяются главным образом для раскисления и легирования стали. Их получают из руд или концентратов в электропечах или плавильных горнах. Как правило, стоимость металла в виде ферросплава ниже, чем стоимость его в чистом виде. Это связано, в частности, с тем, что руда обычно содержит, в том или ином виде железо, при переработке переходящее в сплав вместе с основным компонентом, и технологическая схема получения ферросплава оказывается одним из самых коротких и дешевых путей переработки сырья. В то же время для получения чистого сплава в технологию приходится вводить дополнительные этапы, усложняющие процесс и увеличивающие затраты. При этом получение железистого металла может быть либо полностью исключено, либо являться одним из промежуточных этапов, когда получаемый переделный ферросплав перерабатывается на чистый металл. При восстановительной плавке железо, растворя основной элемент, снижает его активность, понижает температуру

Актуальность проблемы производства ферросплавов подтверждается перечнем технических, экономических и маркетинговых задач, актуальных для ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» и, в частности, для входящего в состав холдинга ОАО «Белцветмет». При синтезе ферросплавов методом алюмотермии возникает проблема подбора рационального сочетания исходных компонентов с целью обеспечения энергоэффективности синтеза, необходимого химического и фазового состава продукта, а также выделения шлаков. Успешное решение проблемы позволит осуществить импортозамещение потребляемых ферросплавов и расширить научную базу в области алюмотермии.

Для получения ферротитана использовали следующие компоненты:

- Сырьевую смесь готовили путем смешения определенного количества исходных компонентов, предварительно взвешенного на электронных весах. Точность взвешивания составляла $\pm 0,1$ г. Смешение производили в шаровой мельнице в течение 10 мин с использованием стальных мелющих тел. Полученные смеси массой 300 г засыпали в тигли и подогревали до 300–400 °С в сушильном шкафу типа СНОЛ. После подогрева тигли помещали в теплоизолирующие контейнеры и производили поджиг смеси. После прохождения горения полученные литые образцы дробили в щековой, а затем молотковой дробилке. Разделение металла и шлака выполняли вручную.

Элементный состав определяли на рентгено-флуоресцентном анализаторе «Expert 02L».

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и продуктов синтеза проводили на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей при использовании медного Cu-K_α катода и детектора-счетчика Гейгера, а также на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку Joint Comiteion Powder Diffraction Standarts 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker». Обработку профиля дифрактограмм осуществляли с применением программного обеспечения WinPlotr, входящего в пакет FullProfSuite.

Для термодинамического моделирования процессов использовали универсальную программу АСТРА-4, разработанную в МГТУ им. Баумана.

В процессе работы был проведен ряд экспериментальных плавок смесей с различным содержанием исходных компонентов. Для исследования были выбраны составы с использованием в качестве оксида железа чистого оксида железа (III) и железной окалины, ильменитового концентрата, порошка алюминия ПА-4 и оксида кальция. Экспериментальные составы смесей приведены в табл. 1.

[illegible]

Таблица 2. Данные термодинамических расчетов при использовании оксида железа (III)

Номер состава	$T_{ад}$	Равновесный состав, мас. доля						
		$k\text{-Al}_2\text{O}_3$	$k\text{-Fe}$	$k\text{-Ti}$	$k\text{-TiO}_2$	$k\text{-Ti}_5\text{Si}_3$	$k\text{-CaAl}_4\text{O}_7$	$k\text{-Al}$
1	1977,4	0,318	0,130	0,226	0,051	0,043	0,232	
2	1967,3	0,223	0,165	0,137	0,200	0,043	0,232	
3	1944,4	0,322	0,121	0,239		0,040	0,232	0,047
4	2112,1	0,316	0,156	0,212	0,044	0,040	0,232	
5	2105,3	0,221	0,191	0,123	0,193	0,040	0,232	
6	2046,9	0,315	0,147	0,220		0,036	0,232	0,050
7	2214,9	0,315	0,182	0,197	0,039	0,036	0,232	
8	2184,8	0,220	0,217	0,108	0,187	0,036	0,232	
9	2172,4	0,309	0,172	0,201		0,034	0,232	0,052
10	2326,2	0,313	0,207	0,181	0,033	0,034	0,232	
11	2239,9	0,218	0,242	0,092	0,182	0,034	0,232	
12	2294,7	0,302	0,198	0,183		0,031	0,232	0,055
13	2327,1	0,311	0,233	0,167	0,027	0,031	0,232	
14	2326,5	0,216	0,268	0,078	0,176	0,031	0,232	
15	2326,6	0,295	0,224	0,165		0,027	0,232	0,057
16	2337,4	0,309	0,259	0,152	0,021	0,027	0,232	

Таблица 3. Данные термодинамических расчетов при использовании железной окалины

Номер состава	$T_{ад}$	Равновесный состав, мас. доля						
		$k\text{-Al}_2\text{O}_3$	$k\text{-Fe}$	$k\text{-Ti}$	$k\text{-TiO}_2$	$k\text{-Ti}_5\text{Si}_3$	$k\text{-CaAl}_4\text{O}_7$	$k\text{-Al}$
1	1977,4	0,318	0,130	0,226	0,051	0,043	0,232	
2	1950,7	0,223	0,166	0,139	0,197	0,043	0,232	
3	1944,4	0,322	0,121	0,239		0,040	0,232	0,047
4	2096,0	0,316	0,157	0,214	0,041	0,040	0,232	
5	2072,2	0,221	0,194	0,126	0,187	0,040	0,232	
6	2025,2	0,313	0,148	0,220		0,036	0,232	0,051
7	2187,4	0,315	0,184	0,201	0,032	0,036	0,232	
8	2184,1	0,220	0,220	0,114	0,178	0,036	0,232	
9	2129,2	0,304	0,175	0,201		0,034	0,232	0,055
10	2313,8	0,313	0,211	0,187	0,024	0,034	0,232	
11	2186,0	0,218	0,247	0,099	0,170	0,034	0,232	
12	2230,4	0,294	0,202	0,183		0,031	0,232	0,059
13	2326,8	0,311	0,238	0,174	0,015	0,031	0,232	
14	2310,3	0,216	0,274	0,087	0,161	0,031	0,232	
15	2326,0	0,284	0,229	0,165		0,027	0,232	0,063
16	2327,6	0,309	0,265	0,162	0,006	0,027	0,232	
17	2327,1	0,214	0,301	0,074	0,152	0,027	0,232	

Данные термодинамических расчетов для различных железоксидных компонентов (оксида железа (III) и железной окалины) приведены в табл. 2, 3. При расчете полагалось, что основным компонентом железной окалины является оксид железа Fe_3O_4 . Для расчета принимали следующий состав ильменитового концентрата: FeTiO_3 – 50,60%; TiO_2 – 42,07; SiO_2 – 3,41; Al_2O_3 – 3,92%.

Проведение термодинамических расчетов показало, что основными продуктами синтеза являются Al_2O_3 , Fe, Ti, CaAl_4O_7 , TiO_2 . По результатам расчетов можно отметить, что зависимости равновесного содержания титана и железа при использовании окалины и оксида железа практически идентичны и отличаются незначительно повышением их количества при использовании окалины.

На рис. 1, а, б приведены зависимости адиабатической температуры горения от состава и вида железосодержащего компонента, на рис. 1, в, г – зависимости равновесного содержания железа и титана при использовании окалины.

Повышение адиабатической температуры $T_{ад}$ от 2000 до 2340 К наблюдается при увеличении содержания оксида железа от 10 до 30% в данной системе, а также с уменьшением содержания ильменитового концентрата с 60 до 45%, что связано с повышением доли термитной составляющей.

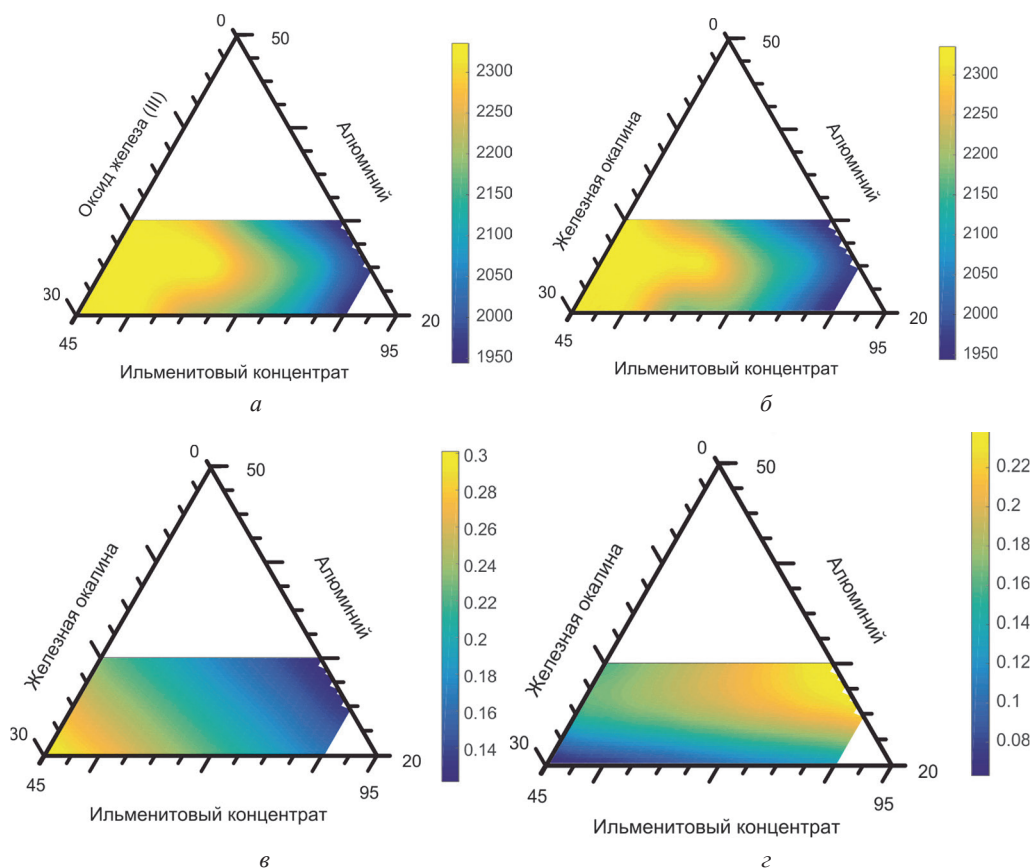


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения, К, при использовании оксида железа (III) (а) и окалины (б) и равновесного содержания, мас. доли, при использовании окалины (в – железа; г – титана)

При проведении эксперимента показано, что лучшее отделение металлической фазы от шлака обеспечивают составы № 5 (ильменитовый концентрат – 65%, алюминий – 20, оксид железа – 10, оксид кальция – 5%) и № 8 (ильменитовый концентрат – 60%, алюминий – 20, оксид железа – 15, оксид кальция – 5%). Для улучшения возможного выхода легкоплавких фаз (алюминат кальция) была проведена серия экспериментов с составом № 5, в котором было увеличено содержание оксида кальция до 10, 15 и 20%, образцы № 1, 2, 3 соответственно.

Элементный анализ образцов приведен в табл. 4.

Таблица 4. Элементный состав образцов, %

Элемент	Номер образца				
	1	2	3	5	8
Si	1,3	1,4	1,15	1,3	1,3
P	0,3	0,3	0,2	-	0,3
Ti	20,2	18,0	20,0	21,5	20,8
Cr	4,0	4,6	4,2	5,2	4,6
Mn	2,5	2,4	2,6	3,1	2,7
Fe	71,69	73,27	71,84	68,89	70,3
Mo	0,01	0,03	0,01	0,01	-

Из таблицы видно, что образец № 5 содержит наибольшее количество титана (21,5%) по сравнению с другими образцами и соответствует марке ФТн25.

Исследование микроструктуры образцов ферросплавов проводили для трех видов составов, отличающихся содержанием в шихте оксида кальция. Образцы № 1, 2 и 3 содержали 10, 20 и 30% оксида кальция соответственно. Микроструктура ферросплава № 1 показана на рис. 2.

На основании анализа полученной микроструктуры можно предположить, что при кристаллизации данного сплава в нем образовались две основные фазы. Первоначально произошло выделение избыточ-

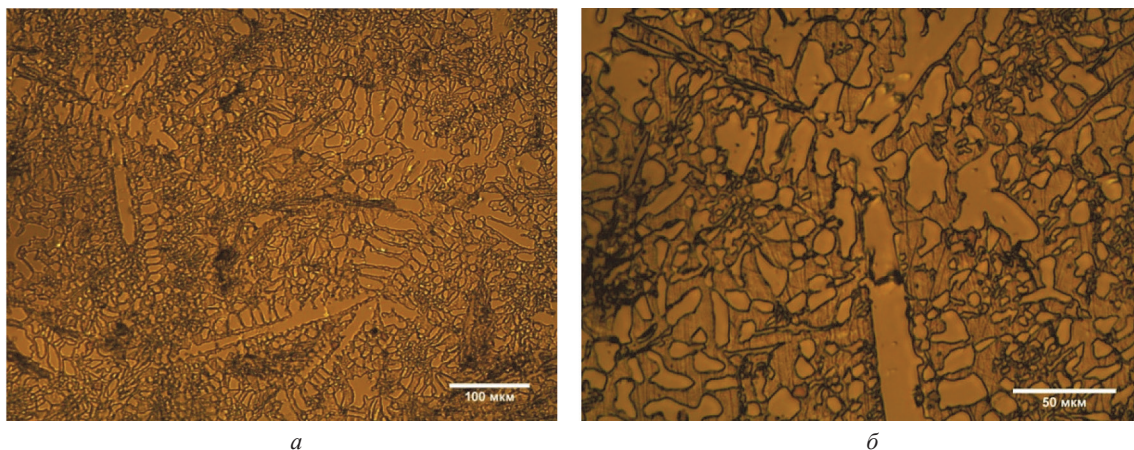


Рис. 2. Микроструктура образца ферросплава № 1 (10% оксида кальция): *a* – $\times 200$; *б* – $\times 1000$

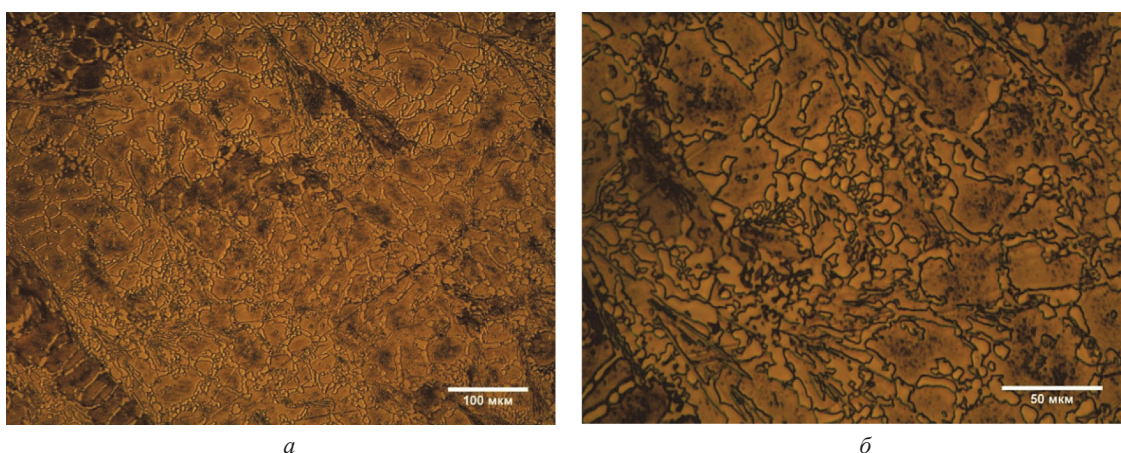


Рис. 3. Микроструктура образца ферросплава № 2 (20% оксида кальция): *a* – $\times 200$; *б* – $\times 500$

ной фазы (на рисунке она представлена характерными дендритами светлого цвета с ярко выраженными границами). Максимальная длина оси первого порядка дендрита составила около 250 мкм. Такие крупные размеры дендритов, вероятно, объясняются малой скоростью охлаждения сплава. После кристаллизации первой фазы с уменьшением температуры в междендритном пространстве началось выделение второй фазы, имеющей эвтектическое строение (на рисунке фаза более темного коричневого цвета).

Далее была исследована микроструктура ферросплава № 2 (рис. 3). В микроструктуре можно выделить те же фазовые составляющие, что и в образце № 1. Процесс выделения фаз осуществлялся также по аналогичному принципу: вначале выделилась светлая фаза, а затем более темная. Однако структура уже не представляет собой четко выраженные дендриты, имеет вытянутые включения. Эти структурные составляющие являются более дисперсными, средняя длина светлых частиц составляет около 40 мкм. Такие изменения структуры сплава, вероятно, объясняются изменением состава шихты, т. е. увеличением количества оксида кальция, что привело к изменению температурно-временных режимов формирования расплава и его последующей кристаллизации. При увеличении количества оксида кальция отмечается снижение скорости нарастания и максимальной температуры, что при аналогичных условиях охлаждения снижает время существования расплава и приводит к формированию более мелкокристаллических структурных составляющих.

Исследование микроструктуры сплава № 3 (рис. 4) позволило выявить аналогичный фазовый состав. Значительные изменения наблюдаются в форме зерен светлой фазы. Некоторые зерна при данном составе сохранились вытянутыми, а другие приняли глобулярную форму и стали более равноосными. Средний размер сечения сферообразного зерна светлой фазы составил 15 мкм.

В результате исследования структурных изменений при варьировании состава шихты можно сделать вывод о влиянии добавок оксида кальция на форму и размеры выделяющихся фаз в ферросплавах: с увеличением массовой доли оксида кальция в шихте наблюдается увеличение дисперсности структурных компонентов и некоторая их сфероидизация, т. е. переход избыточной фазы в глобулярную.

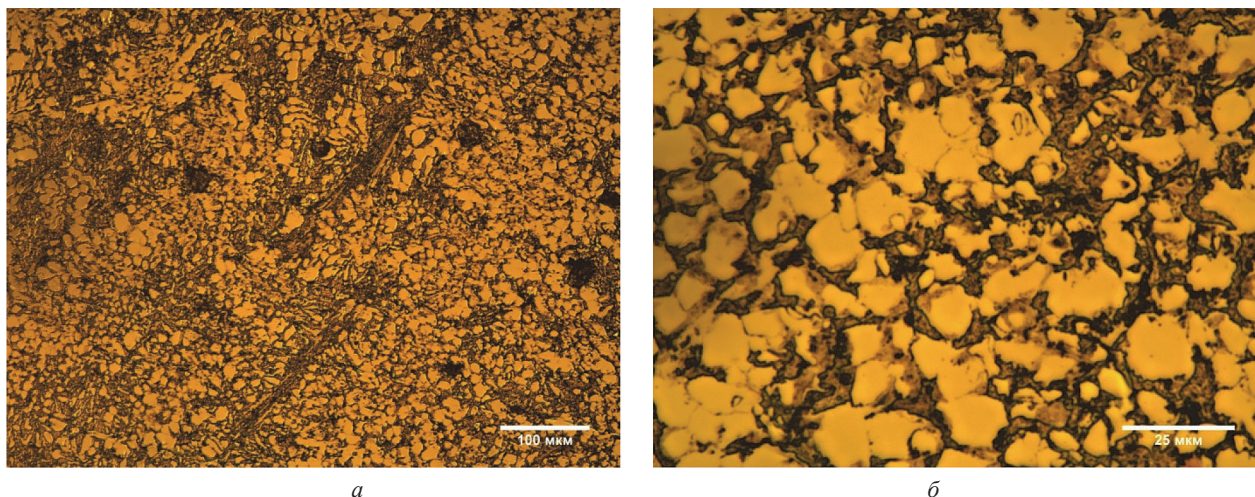


Рис. 4. Микроструктура образца ферросплава № 3 (30% оксида кальция): а – х200; б – х1000

Выводы

Проведены экспериментальные исследования при использовании различных железосодержащих компонентов – оксида железа (III) и окалины. Проведен синтез и определен элементный состав и структурно-фазовые характеристики полученного ферротитана. Полученная фаза металла имеет следующий элементный состав образцов: для № 5 – Si – 1,3%; Ti – 21,5; Cr – 5,2; Mn – 3,1; Fe – 68,89%; № 8 – Si – 1,3%; P – 0,3; Ti – 20,8; Cr – 4,6; Mn – 2,7; Fe – 70,3%. Отмечается, что при применении в качестве железооксидного компонента чистого оксида железа изменений в процессе синтеза не наблюдается. Однако в элементном составе продукта практически отсутствуют Cr и Mn, которые вносятся при использовании окалины от легированных сталей. На основании анализа микроструктуры полученной металлической составляющей можно предположить, что при кристаллизации сплава образуются две основные фазы.

Литература

1. Рожихина И. Д. Теория и технология производства ферросплавов / И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина. В 2-х ч. Ч. 1. Теория и технология производства ферросплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2006.

References

1. Rozhihina I. D., Nohrina O. I. *Teorija i tehnologija proizvodstva ferrosplavov* [Theory and technology of production of ferroalloys]. V2-h ch. Ch.1. *Teorija i tehnologija proizvodstva ferrosplavov* [Theory and technology of production of ferroalloys]. Novokuznetsk, SibGTU Publ., 2006.