



УДК 669.187.56.002

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕССЫ АЛЮМОТЕРМИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ФЕРРОТИТАНА

Д. А. Казарин, Н. П. Волкотруб, М. И. Прилуцкий

НТУУ «Киевский политехнический институт».  
03056, г. Киев, ул. Политехническая, 35, корп. 9. E-mail: admin@fhotm.kpi.ua

Повышения качества основного конструкционного материала (стали) достигают путем введения в расплав легирующих элементов. Одним из самых распространенных и технологически эффективных легирующих элементов является ферротитан. Качество ферротитана зависит от ряда факторов (состав и масса шихты, температура процесса, предварительный подогрев шихты, форма и удельная поверхность порошков, крупность шихтовых материалов, плотность шихты, применение подогревающих и флюсующих добавок и т. д.). Показано влияние дисперсности шихтовых материалов на процесс алюмотермического получения ферротитана. Плавки проводили в тигле высотой 400 мм, диаметром 200 мм, футерованном смесью магнезитового порошка (95 %), жидкого стекла (0,7 %) и огнеупорной глины (4,3 %). Толщина футеровки составляла 15...20 мм. Экспериментально установлено, что получение максимального выхода металла достигается при размерах частиц восстановителя, близких к таковым восстанавливаемого оксида ( $d_{Al}/d_{ок} \sim 1$ ). Показано, что переизмельчение шихтовых материалов не приводит к ожидаемому повышению выхода металла из-за увеличения поверхности реагирования. В этом случае в результате снижения газопроницаемости в процессе плавки происходили выбросы расплава, полученные образцы ферротитана были пористыми. Также в шлаке оставалось большое количество корольков металла. Установлено, что размер шихтовых материалов не должен превышать 2 мм, при этом не следует измельчать их до размера менее 0,1 мм. Библиогр. 9, табл. 2, ил. 3.

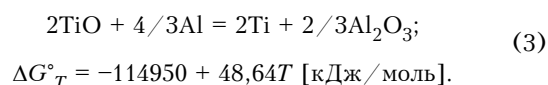
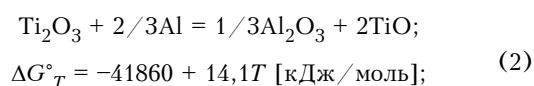
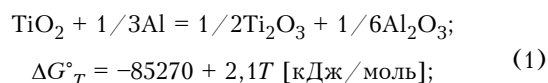
**Ключевые слова:** ферросплавы; ферротитан; флюмотермия; дисперсность; шихта; ильменит; восстановитель; металлотермическое восстановление

Главное направление в развитии черной металлургии в настоящее время связано не с наращиванием объема производства материалов, как это происходило на протяжении ряда лет, а с повышением качества продукции при относительно невысоких темпах увеличения физических объемов производства, т. е. требуется изготавливать конструкционный материал с меньшей металлоемкостью, но с более высоким уровнем механических свойств за счет введения в расплав легирующих элементов. Иногда эти элементы вводят в чистом виде, но, как правило, в виде ферросплавов — сплавов железа с легирующими элементами.

Использование ферросплавов в качестве обогащающих добавок в жидкую сталеплавильную ванну с целью раскисления и легирования повышает комплекс физико-механических свойств и функциональные характеристики металлопродукции. Ни одна тонна стали не выплавляется без применения ферросплавов [1]. Одним из наиболее распространенных и технологически эффективных ферросплавов является ферротитан, который вводится в расплав с целью легирования, дегазации и раскисления стали [2]. Так, например, в коррозионно-

стойких сталях титан уменьшает интеркристаллитную коррозию и улучшает свариваемость. В коррозионностойких и жаропрочных сталях он применяется как стабилизатор, который связывает углерод и препятствует образованию карбидов хрома.

Основное количество ферротитана получают из ильменитовых концентратов ( $FeO \cdot TiO_2$ ), как правило, алюмотермическим способом [3–6]. Восстановление титана из ильменита алюминием происходит по следующим реакциям:





При температурах ферросплавных процессов возможность и направленность реакций оценивают по такой реакции:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - \Delta S T,$$

где  $\Delta G^{\circ}_T$ ,  $\Delta H^{\circ}_T$ ,  $\Delta S$  — изменение соответственно энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции;  $T$  — температура.

В физической химии принято, что если  $\Delta G^{\circ}_T < 0$ , то реакция для заданных условий ( $T, P$ ) протекает в прямом направлении (т. е. в сторону образования продуктов реакции). Значение  $\Delta G^{\circ}_T$  для реакций (1)–(3) намного меньше нуля, поэтому реакция идет в прямом направлении с образованием продуктов восстановления.

Оксиду TiO присущи основные свойства, он способен вступать в реакции с глиноземом, образуя при этом соединение TiO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к снижению активности TiO и усложняет восстановление титана. Для замедления процесса связывания оксида титана с глиноземом в шихту вводят свежееобожженную известь. Оксид кальция замещает TiO, образуя CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Увеличение дисперсности шихты приводит к возрастанию поверхности реагирования, т. е. избыточная энергия влечет за собой зависимость термодинамики процесса от размеров частиц участников реакции [7]. Эта зависимость проявляется только при достаточно высокой дисперсности частиц (когда количество элементарных частиц, образующих поверхность раздела, перестает быть сравнительно небольшим по сравнению с общим количеством частиц, которые находятся в объеме).

Допустим, твердое вещество  $A$  состоит из кристаллов правильной кубической формы с длиной ребра  $L$  и в единице объема вмещает  $n$  элементарных частиц. Тогда количество частиц в отдельно взятом кристалле будет  $nL^3$ .

Определенная часть этих частиц образует поверхность кубика. При достаточно большом размере кристалла эта часть становится пренебрежимо малой и изобарный потенциал вещества  $A$  определяется состоянием частиц, находящихся внутри кристалла, так называемых объемных частиц. Химический потенциал одной объемной частицы обозначим как  $\mu_{об}$ .

Избыточная поверхностная энергия поверхностных частиц может быть выражена через поверхностное натяжение  $\delta$ . Следовательно, для изобарного потенциала, рассчитанного на один кристалл вещества, можно написать

$$\Delta G^{кр} = nL^3 \mu_{об} + 6L^2 \delta.$$

Средний потенциал одной частицы следующий:

$$\mu = \frac{\Delta G^{кр}}{nL} = \mu_{об} + \frac{6\delta}{nL}.$$

Отсюда путем пересчета на 1 моль вещества получим

$$G = M\mu_{об} + N \frac{6\delta}{NL} = N\mu_{об} + \frac{F}{L} \delta,$$

где  $N$  — количество элементарных частиц в 1 моле;  $F/L$  — поверхность кристаллов на 1 моль или

$$G = G_{об} + G_{пов}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что увеличение дисперсности участников реакции будет способствовать увеличению поверхности реагирования и, следовательно, возрастанию свободной энергии Гиббса.

Таким образом, увеличение поверхности реагирования будет повышать термодинамику процесса, что в свою очередь должно вызывать повышение теплопроизводительности шихты и увеличивать выход продуктов реакции.

С другой стороны очевидно, что чрезмерное измельчение шихтовых материалов алюмотермической плавки будет, во-первых, увеличивать вынос шихты и выбросы расплава во время плавки (из-за уменьшения газопроницаемости), а, во-вторых, тонкое измельчение оксидов и получение мелких фракций алюминиевого порошка сопряжено с дополнительными потерями материалов. Кроме того, на очень мелкой фракции алюминиевого порошка образуется тонкая оксидная пленка, которая ухудшает восстановительные свойства алюминия.

Цель данной работы заключалась в определении влияния дисперсности шихтовых материалов на алюмотермию ферротитана, а также в выявлении оптимальных размеров фракций шихты.

Степень измельчения шихтовых материалов служит одним из важнейших факторов, определяющих показатели алюмотермического процесса. Практика производства внепечных алюмотермических сплавов показывает, что для трудно восстанавливаемых элементов (титан, цирконий и т. д.) размер частиц оксидов не должен превышать 2 мм. Фракция алюминиевого порошка выбирается в зависимости от размера оксидов и условий проведения процесса [8]. В целях максимального развития восстановительных реакций размер восстановителя должен выбираться так, чтобы после смешивания шихтовых материалов в каждой элементарной части шихты, вступающей в реакцию, компоненты находились в стехиометрическом соотношении (с учетом коэффициентов восстановления оксидов).

При изучении влияния измельчения алюминия на скорость проплавления шихты его фракция зависела от поверхности 1 г порошка, рассчитанной по условному диаметру зерна [9]. Очевидно, что для достижения стехиометрического соотношения реагентов в каждый момент проплавления шихты



**Таблица 1. Соотношение грамм-эквивалентных объемов восстанавливаемых оксидов и алюминия**

Восстанавливаемый оксид	Объем грамм-эквивалента оксида $V_{ок}$	$V_{ок}/V_{Al}$	$D_{Al}/d_{ок}$	Восстанавливаемый оксид	Объем грамм-эквивалента оксида $V_{ок}$	$V_{ок}/V_{Al}$	$D_{Al}/d_{ок}$
Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,3	1,91	0,81	TiO <sub>2</sub>	5,2	1,57	0,86
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	1,47	0,88	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,4	1,63	0,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	1,55	0,86	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,7	1,73	0,83
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	1,78	0,83	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,1	1,53	0,86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	1,47	0,88	WO <sub>3</sub>	5,4	1,63	0,85
Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	1,70	0,83	MoO <sub>3</sub>	5,4	1,63	0,85
Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5	1,97	0,80	NiO	5,0	1,52	0,87
Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	1,70	0,83	CuO	6,2	1,68	0,84

необходимо, чтобы соотношение объемов зерен оксида и восстановителя соответствовало соотношению их грамм-эквивалентных объемов (табл. 1).

Как следует из табл. 1, для большинства оксидов, значимых для процессов внепечной алюминотермии, грамм-эквивалентный объем превышает объем грамм-эквивалента алюминия в 1,5...1,9 раза. Если принять, что зерна компонентов имеют сферическую форму, то диаметр частиц алюминия  $D_{Al}$  должен находиться в пределах  $0,8...0,9d_{ок}$  (диаметр зерна восстанавливаемого оксида). Это отношение приближается к единице, если учесть, что степень восстановления оксидов в промышленных внепечных алюминотермических процессах составляет 70...90 % (при алюмотермической выплавке ферротитана 70...80 % TiO<sub>2</sub> восстанавливается до титана, 90 % кремнезема — до кремния). Таким образом, при заданном размере частиц оксида соотношение шихтовых материалов в микрообъемах будет приближаться к стехиометрическому в случае, если размеры частиц алюминиевого порошка и оксида относительно равнозначны.

В целях получения максимального выхода металла фракция частиц восстановителя должна быть близка к таковой восстанавливаемого оксида, причем выход металла тем больше, чем мельче частицы компонентов шихты. Однако восстанавливаемые оксиды не следует измельчать до менее 0,1 мм.

Исходя из принятой фракции частиц оксидной части шихты размер восстановителя подбирают равным размеру частиц оксидов только в том случае, когда это обеспечивает необходимые условия для

нормальной скорости проплавления шихты. При замедленной скорости процесса размер частиц восстановителя следует несколько уменьшить по сравнению с оксидом. При очень сильном измельчении оксида также нецелесообразно стремиться к точному соблюдению равенства размеров оксида и восстановителя, поскольку в этом случае скорость процесса может оказаться выше требуемой для спокойного термического проведения процесса.

Помимо указанных факторов, при подборе степени измельчения шихтовых материалов следует иметь в виду, что фракция зерна восстановителя определяет скорость осаждения восстановленного металла. Применение мелких фракций алюминиевого порошка может стать причиной больших потерь в виде корольков, остающихся в шлаке [9].

Для экспериментальных плавок в качестве исходной шихты использовали материалы указанного в табл. 2 химического состава.

В качестве восстановителя применяли алюминиевую крупку (93 % алюминия). Расчет шихты производили на 100 кг титанового концентрата. Плавку осуществляли в тигле высотой 400 мм, диаметром 200 мм, футерованном смесью магнезитового порошка (95 %), жидкого стекла (0,7 %) и огнеупорной глины (4,3 %). Толщина футеровки составляла 15...20 мм.

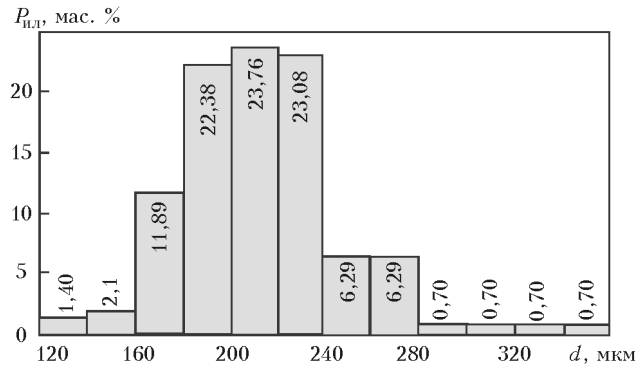
Нормальное протекание алюмотермического процесса достигается при удельной теплоте 2550...2600 кДж/кг шихты. Недостающую часть тепла компенсировали подогревом тигля и шихты. Исто-

**Таблица 2. Химический состав шихтовых материалов, мас. %**

Материал	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Ильменитовый концентрат	63,00	8,1	20,0	1,78	0,13	0,13	2,02	2,92	0,95
Железная руда	0,031	—	89,4	9,10	0,52	0,24	0,39	0,021	—
Известь свежееобожженная	—	—	—	5,00	—	90,00	2,00	—	—



Рис. 1. Исходный порошок ильменита


 Рис. 2. Распределение частиц по размерам  $d$  в исходном порошке ильменита  $P_{ил}$ 

дили из того, что каждые  $100\text{ }^\circ\text{C}$  подогрева повышают удельную теплоту процесса на  $125,6\text{ кДж/кг}$ .

В тигель загружали  $1/3$  шихты и поджигали горелкой. После начала процесса на поверхность подавали шихту таким образом, чтобы поверхность расплава была ею закрыта.

Порошок ильменитового концентрата (рис. 1) имеет округлую форму зерна с различным распределением частиц по размерам (рис. 2).

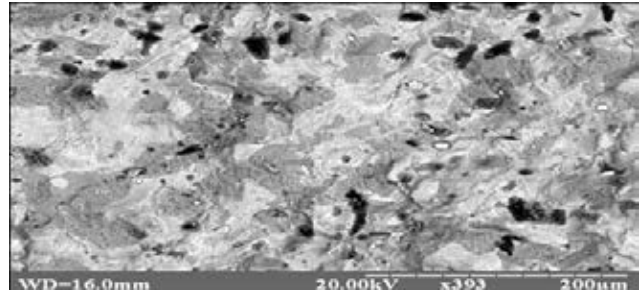
С учетом размера фракции ильменитового порошка подбирали размер частиц восстановителя (из расчета  $D_{Al} \sim d_{ок}$ ). Исходный порошок титанового концентрата дробили для получения фракции размером  $50...60\text{ мкм}$ . Средний химический состав ферротитана с размером частиц концентрата и восстановителя  $50...60\text{ мкм}$  следующий, мас. %:  $27,3\text{ Ti}$ ;  $51,8\text{ Fe}$ ;  $11,2\text{ Al}$ ;  $7,1\text{ Si}$ ;  $0,12\text{ Ca}$ ;  $0,96\text{ Cr}$ ;  $1,03\text{ Mn}$ ;  $0,11\text{ Ni}$ ;  $0,25\text{ Cu}$ ;  $0,13\text{ Zr}$ .

Плавки сопровождались выбросами расплава, а структура полученного ферротитана была пористой (рис. 3).

При плавках с размером частиц ильменита и восстановителя  $200...240\text{ мкм}$  процесс алюмотермического восстановления протекал спокойно, без выброса расплава.

Средний химический состав ферротитана (дисперсность  $200...240\text{ мкм}$ ) следующий, мас. %:  $43,5\text{ Ti}$ ;  $34,9\text{ Fe}$ ;  $14,1\text{ Al}$ ;  $3,81\text{ Si}$ ;  $0,34\text{ Ca}$ ;  $1,04\text{ Cr}$ ;  $0,96\text{ Mn}$ ;  $0,101\text{ Nb}$ ;  $0,102\text{ Cu}$ ;  $0,3\text{ Sn}$ .

Фазовый состав полученных образцов ферротитана представлен в основном титанидами  $TiFe$  ( $TiFe_2$ ), оксидными включениями  $FeO \cdot TiO_2$  и  $TiO_2$  и оксидами железа. Темные пятна являются пара-


 Рис. 3. Микроструктура образца ферротитана, полученного алюмотермическим способом (дисперсность шихты  $50...60\text{ мкм}$ )

ми, образовавшимися в результате снижения газопроницаемости шихты (рис. 3). Микрорентгено-спектральный анализ производили на растровом электронном микроскопе PEM 106i, (SELMi, Украина). Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре с горизонтальным расположением изучаемого образца RIGAKU (Япония).

Согласно анализа литературных данных можно сделать вывод о нелинейном характере зависимости процессов алюмотермического восстановления от дисперсности материалов шихты при выплавке ферротитана. Результаты экспериментов показали, что чрезмерное увеличение дисперсности шихты ( $50...60\text{ мкм}$  и меньше) способствует резкому снижению газопроницаемости шихты и, соответственно, «кипению» сыпучей шихты, что сопровождается пирозэффектом с выбросами расплава. При этом отливка ферротитана получается пористой.

Из-за наличия на поверхности мелкодисперсного порошка алюминия оксидной пленки снижается выход продуктов реакции, т. е. доля восстановления титана из ильменитового концентрата.

Получения плотного слитка и максимального выхода продуктов реакции восстановления достигали при соотношении  $D_{Al}/d_{ок} \sim 1$ . Размеры других компонентов шихты при этом не должны превышать  $2\text{ мм}$ .

Полученные в результате лабораторных исследований данные подтверждают ранее установленные рекомендации по выбору дисперсности шихты при алюмотермическом производстве ферротитана из ильменитового концентрата и свидетельствует об необходимости в каждом конкретном случае тщательно подбирать гранулометрический состав шихтовых материалов для достижения наилучшего результата.

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов. — Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005. — 448 с.
2. Казарин Д. А., Волкотруб Н. П., Прилуцкий М. И. Отрицательная ферротитану алюмотермичним способом з вмістом титану  $40...43\%$  без додавання титанових відходів // Наукові вісті Національного технічного університету України «КПІ». — 2013. — № 2. — С. 90–93.
3. Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства: теория и технология, эффективность использования минерально-сырьевых ресурсов, экология, экономические аспекты развития внутреннего и внешнего рынков / М. И. Гасик, В. К. Руденко, Ю. Я. Филиппов и др. // Материалы междунар. науч.-практ. конф. (Днепропетровск, Системные технологии, 9–10 окт. 1999). — Днепропетровск, 1999. — С. 334–336.



4. Murty S., Upadhyay S., Asokan S. Electro smelting of ilmenite for production of  $TiO_2$  slag – potential of India as a global player // Proc. INFACON XI (India, Deli, 18–21 Febr., 2007). – Deli, 2007. – P. 823–836.
5. *Алюмотермия* / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лапко. – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.
6. Мурач Н. Н., Мушченко В. Т. Алюмотермия титана. – М.: ГОСИНТИ, 1958. – 236 с.
7. Плинер Ю. Л., Дубровин А. С. О скорости процесса алюмотермического восстановления. – М.: Журн. приклад. химии. – 1964. – 246 с.
8. Боголюбов В. А. Физико-химические основы металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1964. – 312 с.
9. Применение гранулированного алюминия в смесях для утепления прибыльной части слитка / Р. П. Коновалов, Я. А. Шнееров, В. Ф. Поляков и др. // Сталь. – 1984. – № 4. – С. 29–30.

The improvement of quality of basic structural material (steel) is attained by adding of alloying elements into the melt. Ferrotitanium is one of the most widely spread and technologically effective element. The quality of ferrotitanium depends on some factors (composition and mass of charge, process temperature, preheating of charge, shape and specific surface of powders, size of charge materials, density of charge, application of heating and fluxing additions, etc). The effect of dispersity of charge materials on process of aluminothermic producing of ferrotitanium is shown. Melting was performed in a crucible of 400 mm height, 200 mm diameter, lined with a mixture of magnesia powder (95 %), liquid glass (0.7 %) and fire-clay (4.3 %). The lining thickness was 15...20 mm. It was found experimentally that the maximum yield of metal is attained at sizes of deoxidizer particles, close to those of recoverable oxide ( $d_{Al}/d_{ox} \sim 1$ ). It is shown that extra-refining charge materials does not lead to the expected increase in metal yield due to increase of reaction surface. In this case, due to reduction in gas permeability during melting the bursts of melt were occurred, the obtained samples of ferrotitanium were porous. A large amount of shot irons remained also in the slag. It was found that the size of charge materials should not exceed 2 mm, moreover, it is not necessary to refine them to the size of less than 0.1 mm. Ref. 9, Tables 2, Figures 3.

**Key words:** ferroalloys; ferrotitanium; flumothermy; dispersity; charge; ilmenite; reducing agent; metal thermal reduction

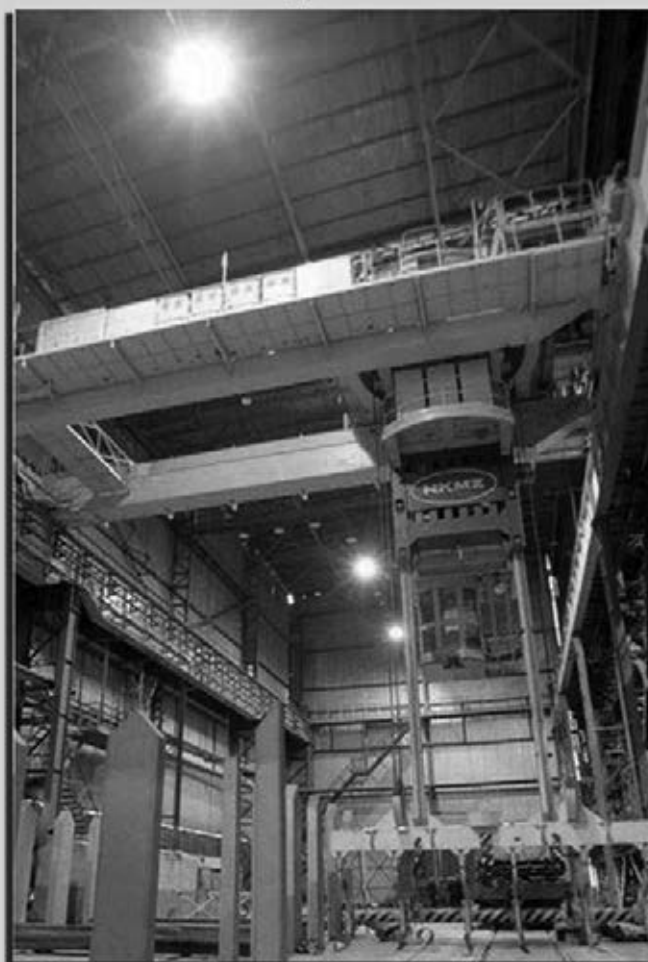
Поступила 15.10.2013

## НОВОКРАМАТОРСКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД ВЫИГРАЛ ПРЕСТИЖНЫЙ ТЕНДЕР

Право производить для Мариупольского металлургического комбината им. Ильича новый литейный кран 180 + 60 машиностроители НКМЗ выиграли на состоявшемся тендере. Примечательно, что участвовало в нем 11 претендентов из разных стран мира. Металлурги Мариуполя отдали предпочтение своим землякам.

И не случайно, поскольку краны в Краматорске изготавливают уже более 70 лет. Они экономичны, надежны и функциональны. За свою историю завод выпустил их уже более четырехсот. В целом же в Краматорске изготавливают всю линейку подъемно-транспортных машин – краны литейные и козловые, мостовые и монтажные, порталные и завалочные.

Что касается литейного крана для металлургов Мариуполя, то изготавливаться он будет «с колес» – сразу после получения первой проектной документации, а полностью заказ металлургов Мариуполя машиностроители выполнят уже к весне будущего года.



<http://www.ukrinform.ua>