

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i5.01>

Investigation of thermal properties of charged materials for ferroalloy with titanium by the carbothermal method smelting

N.R. Vorobkalo^{1,2*}, E.N. Makhambetov², A.S. Baisanov², A. Abdirashit³, Ye.B. Tazhiyev⁴

¹Karaganda Technical University named after A. Saginov, Karaganda, Kazakhstan

²Chemical and Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Kazakhstan

³Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

⁴Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: nina.timirbaeva23@gmail.com

Abstract. This paper presents the results of studies of the thermal properties for charge materials investigated for the smelting of a ferroalloy with titanium by the carbothermal method. The following charge materials were involved and studied in the work: ilmenite concentrate from the Shokash deposit (Aktobe region, Martuk district), high-ash coals, indispensable for domestic purposes for their intended purpose. Derivatographic analysis was used to study the thermal properties of the charge. To compare the electrical resistance of coals in order to select an effective reducing agent, in this work, measurements of the electrical resistance of high-ash coals from the Saryadyr, Borly and Ekibastuz deposit were carried out. As a result, it was found that for the smelting of a new complex titanium-containing ferroalloy, high-ash coal from the Saryadyr deposit is most applicable.

Keywords: titanium-containing ferroalloy, high-ash coal, electrical resistivity, reducing agent, derivatographic analysis, charge materials.

1. Введение

С недавнего времени в нашей Республике стало налаживаться производство титаносодержащих концентратов (ильменитовый, рутиловый и др.) из титановых руд местного происхождения. Добычу и обогащение титан-циркониевых руд Шокашского месторождения (Актюбинская область) осуществляет ТОО «Экспоинжиниринг». Сатпаевское горно-обогатительное предприятие (ТОО «СГОП») является дочерним предприятием Усть-Каменогорского титаномагниевого комбината (АО «УК ТМК»), где осуществляется добыча и переработка ильменитовых песков Сатпаевского месторождения (Восточно-Казахстанская область). Работы по переработке руд Обуховского титан-циркониевого месторождения в настоящее время ведутся ТОО «Тиолайн».

Несмотря на большой потенциал Республики в плане сырьевых ресурсов, в Казахстане не налажено производство титаносодержащих ферросплавов (ферротитан, силикотитан и др.) в виду сложности и дороговизны традиционных технологий их получения. И большая часть титаносодержащего сырья реализуется на производство титановой губки и слябов для авиакосмической и судостроительной отрасли, а также на нужды зарубежных стран. Большая часть сырья реализуется на производство титановой губки и слябов для авиакосмической и судостроительной отрасли, и на нужды зарубежных стран.

Традиционно низкопроцентные марки ферротитана получают алумотермической выплавкой с использованием ильменитовых концентратов, ферросилиция, железной стружки и алюминиевого порошка в качестве вос-

становителя. Силикотитан получают как побочный продукт при выплавке низкопроцентного ферротитана с использованием титановых шлаков. Недостатки данных способов – применение дорогостоящих шихтовых материалов (ферросилиций, алюминий), а также многостадийность и трудоемкость процесса получения сплава. Стоит отметить, также, что расход алюминия на восстановление термодинамически непрочных оксидов железа для обеспечения нормального теплового режима плавки недостаточно оправдан ввиду его высокой стоимости и большого расхода при выплавке.

В связи с чем в настоящей работе рассматривается принципиальная возможность получения комплексного титаносодержащего ферросплава карботермическим способом, с использованием высокозольного угля в качестве восстановителя, который малоприменим по прямому назначению.

Получение новых видов комплексных ферросплавов, с высокими технико – экономическими показателями процесса зависят прежде всего от вида восстановителя, состава и свойств шихтовых материалов и в особенности их подготовке к плавке. Практика производства комплексных сплавов показала, что благодаря более гибкому регулированию технологическими параметрами процесса их выплавки, например, составом и температурой плавления шлака, размягчением и электросопротивлением шихты, удается получить сплавы в плавильных агрегатах с более высокими технико-экономическими показателями, а также в ковше при выпуске металла [1,2].

Поскольку одним из важнейших показателей процесса выплавки ферросплавов является активная полезная

мощность печи, тесно связанная с физико-химическими свойствами используемого сырья, в частности с электрическим сопротивлением шихты. Для повышения стойкости ванны печи необходимо использовать восстановители с повышенным электрическим сопротивлением. Также этот параметр шихты имеет преобладающее значение в виду того, что при выплавке сложных сплавов безшлаковым (малошлаковым) способом расход твердого углерода в шихте будет почти вдвое выше, чем в процессах шлаковой выплавки [3-5].

Таблица 1. Химический состав ильменитового концентрата и богатого титанового шлака

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	P	V ₂ O ₅	MgO	CaO
Ильменитовый концентрат	58.8	4.52	3.34	28.38	3.33	1.37	0.09	-	-	-

Таблица 2. Характеристики высокозольного угля месторождения Сарыадыр

Материал	Содержание, %										
	Технический состав				Химический состав золы						
	С _{тв}	A	V, (п.п.п)	W	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe _{общ}	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Сарыадырский уголь	34.59	51.22	20.36	1.03	59.8	32.1	0.00	0.57	2.3	0.39	1.63

Известно, что минеральный состав песков Шокашского месторождения представлен на 90% из легкой фракции, состоящей в основном из кварца, а остальные 10% из тяжелой фракции, в которую входят ильменит, рутил, и циркон. Ильменит с Шокашского месторождения имеет угловатые зерна изометрической формы. Цвет минерала черный, блеск металлический. Авторами [6] установлено, что в песках Шокашского месторождения рутила и ильменита намного больше, чем на Обуховском месторождении. Содержания ильменита и циркона тоже выше, что говорит о том, что пески Шокашского месторождения богаче по содержанию полезных компонентов. В исходном сырье присутствует большое количество хрома и других примесей в связи с чем на руднике функционирует гравитационно-магнитное обогащение руды с получением черного ильменитового концентрата и коллективного рутил-циркон-кварцевого промпродукта.

Изучен фазовый состав ильменитового концентрата посредством рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical, расположенном на базе Карагандинского технического университета. Дифрактометр оснащен Cu трубкой ($K\alpha_1 = 1.541874 \text{ \AA}$). Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов 2θ , в диапазоне от 0° до 90° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.013 градуса. Рентгенограммы обрабатывались и расшифровывались с помощью программы Match!3 и базы данных программы FullProf-2021. В основе работы программ HighScorePlus, Match!3 и FullProf-2021 заложен метод Ритвельда. Метод Ритвельда заключается в уточнение, расчете дифракционного спектра по заданной модели структуры и по заданной форме профилей дифракционных линий [7-9].

Для подбора наиболее оптимального вида восстановителя в настоящей работе проведены измерения электрического сопротивления высокозольных углей. Для сравнения электрического сопротивления Сарыадырского высокозольного угля были взяты высокозольные угли месторождений Борлы и Екибастуз.

2. Методы и материалы

В работе были задействованы и исследованы следующие шихтовые материалы: ильменитовый концентрат месторождения Шокаш (Актюбинская область, Мартукский район), а также высокозольные угли, непременимые в бытовых целях по их прямому назначению. Ильменитовый концентрат характеризовался химическим составом, представленном в таблице 1. Характеристики по техническому и химическому составу высокозольного угля месторождения Сарыадыр представлены в таблице 2.

В руднотермических печах электрическое сопротивление ванны складывается из сопротивления электродов, шихты, расплава, дуги и т.д. Ток, протекающий между электродами, внизу используется полезно, а проходящий по верхним зонам (по шихте) образует тепловые потери. Следовательно, увеличение электрического сопротивления шихты приведет к повышению электрического сопротивления ванны печи и повышению доли энергии, выделяемой в рабочем пространстве печи. По сравнению с другими известными способами увеличение электрического сопротивления ванны за счет повышения электрического сопротивления шихты не потребует дополнительного оборудования или изменения конструкции печи, существенной переделки технологии ведения плавки и может применяться во всех действующих печах.

Электрическое сопротивление шихты определяется собственным сопротивлением и соотношением ее составляющих (углеродистого восстановителя, руды и других компонентов). При выплавке комплексного ферросплава с титаном карботермическим способом доля углеродистого восстановителя занимает до 60-70% от общей массы. Поэтому характер электрической проводимости углеродистого восстановителя определяет, в основном, характер проводимости всей шихты для бесшлаковых процессов, то есть отношение электрической проводимости плохо проводящих материалов шихты (металлургические шлаки) к хорошо проводящим (углеродистому восстановителю) имеет низкие значения. Зная удельное электрическое сопротивление угля, можно сознательно регулировать электрический режим плавки, а также заведомо предсказать эффективность применения в качестве восстановителя того или иного вида угля.

Измерению электрического сопротивления углеродистых восстановителей – высокозольных углей посвящено много работ. При этом наибольшее распространение в экспериментальной практике получила методика, предложенная В.И. Жучковым, которая позволяет определять электросопротивление материалов при высоких температурах с одновременной фиксацией

степенях размягчения (усадки) [10,11]. Для проведения измерений удельного электросопротивления были отобраны пробы углей фракции 3-5 мм. Измерения проводились в высокотемпературной лабораторной печи Таммана. Исследования по изменению электропроводности угля проводили в интервале температур 25-1600°C, скорость нагрева 20-25 град/мин. По методике Агроскина и Шумиловской замер сопротивления производится через каждые 50°C. Для повышения информативности полученных данных предложено автоматически записывать электрическое сопротивление в память компьютера каждые 30 секунд [12,13].

В ходе плавки компоненты шихты подвергаются воздействию высоких температур, которые приводят к ряду физико-химических превращений, существенно изменяющих их первоначальные свойства. В частности, под влиянием высокой температуры происходит изменение их структуры и характера пористого строения, сопровождающиеся разложением органических соединений и удалением летучих веществ. Поскольку указанные процессы совмещены по времени с взаимодействием углерода с оксидами не углеродной части шихты, и в большой мере взаимосвязаны, общая картина физико-химических превращений очень сложна и вследствие этого недостаточно изучена. Одним из методов исследования процессов, последовательно протекающих при повышении температуры, получивших широкое распространение, является метод дифференциально-термического анализа [14, 15].

С целью изучения поведения шихтовых материалов в процессе нагрева в настоящей работе был проведен термографический анализ методом дифференциально-термического анализа в атмосфере воздуха, который проводился на дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdei Derivatograph Q-1500. Анализ проводили в интервале температур 25-1000°C. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Нагрев производил в нейтральной и инертной атмосферах. Запись температурной и дифференциальной кривых велась с применением платино-платинородиевой термпары. Скорость нагрева составила 10 градусов в минуту. Чувствительность ДТА дериватографа составляла 500 мВ.

При проведении ДТА тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе, регистрируются в виде кривой в системе координат: ордината – разность температур (Δt) между исследуемым веществом и термическим эталоном, абсцисса – время (τ , мин). Зарегистрированная кривая называется термограммой или кривой ДТА. Интервал аномального хода кривой, называется термическим эффектом. В случае, если термические эффекты сильно перекрывают друг друга, минимум на кривой будет отсутствовать и появится только точка перегиба [14].

3. Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа ильменитового концентрата изображены на рисунке 1 и в таблице 3. В результате анализа установили, что титан в концентрате представлен псевдорутилом и ильменитом, хром – минералом группы шпинели, а именно, хромитом. Основным железо-титаносодержащим минералом – ильменитом в результате вторичных процессов в значительной степени

замещается псевдорутилом. Сумма рудных минералов составила 95-96%. Около 1.5-2.0% составляет циркон, остальное – нерудные минералы.

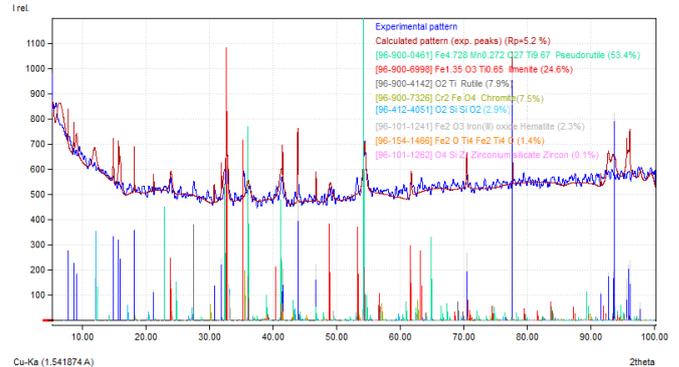


Рисунок 1. Дифрактограмма ильменитового концентрата

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа ильменитового концентрата

Наименование минерала	Формула	Массовая доля	Идентификационный номер в БД
Псевдорутил	Fe ₂ Ti ₃ O ₉	53.4	96-900-0461
Ильменит	FeTiO ₃	24.6	96-900-6998
Рутил	TiO ₂	7.9	96-900-4142
Хромит	FeCr ₂ O ₄	7.5	96-900-7326
Кварц	SiO ₂	2.9	96-412-4051
Триоксид железа (гематит)	Fe ₂ O ₃	2.3	96-101-1241
Ульвошпинель	Fe ₂ TiO ₄	1.4	96-154-1466
Циркон	ZrSiO ₄	0.1	96-101-1262

Результаты измерений удельного электросопротивления углей представлены в виде графика изменения удельного электросопротивления в зависимости от температуры на рисунке 2.

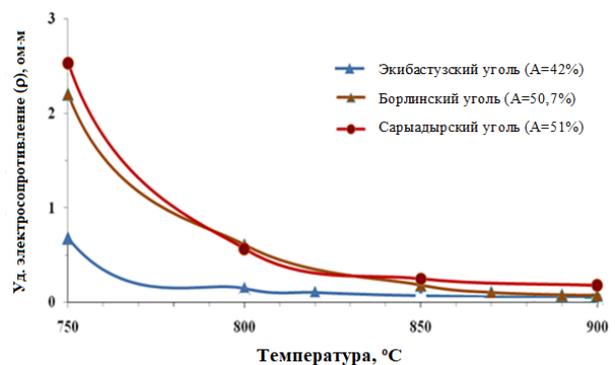


Рисунок 2. Температурная зависимость изменения удельного электросопротивления для углей «Сарыадыр», «Борлы», «Экибастуз»

Исходя из данных, представленных на рисунке 2, можно заключить, что при равных значениях зольности (51%) удельное электросопротивление для сарыадырской и борлинской пробы угля, в интервале температур 750-850°C существенно выше (на 80-85%), чем для экибастузского угля. Увеличение зольности углей значительно повышает удельное электросопротивление углей. Установлено, что при температурах 500-850°C, соответ-

4. Выводы

Согласно рентгенофазовому анализу, проведенного на дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical, фазовый состав ильменита месторождения Шокаш представлен псевдодурилом ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) и ильменитом (FeTiO_3).

По результатам измерения удельного электросопротивления, установлено, что значения удельного электросопротивления увеличиваются в ряду экибастузская, борлинская и сарыадырская угли. При температурах колошника 500-800°C, значения удельного сопротивления борлинской и сарыадырской углей на 80% выше, чем у экибастузской углей.

В результате дифференциально-термического анализа ильменитового концентрата месторождения Шокаш установили, что при температурах 800-1000°C в концентрате происходит интенсивное окисление закиси железа и магнетита с экзотермическим эффектом. Для смеси ильменитового концентрата с углем методом ДТА установлено взаимодействие оксидов железа в интервале температур 450-1000°C. Таким образом, в лабораторных условиях установлено, что восстановление ильменита углеродом получает заметное развитие уже при температурах выше 1000°C. Это подтверждается проведенными термографическими исследованиями шихты ильменита с углем, снятых в нейтральной и инертной атмосферах.

Также, результаты измерения удельного электросопротивления углеродистых восстановителей показывают, что для выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава наиболее применим высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр». Высокозольный уголь «Сарыадыр» имеет относительно устойчивое электрическое сопротивление при высоких температурах, которое обеспечивает стабильный электрический режим плавки. Высокое электрическое сопротивление шихты в рудно-плавильной печи обеспечивает малую долю электропроводности шихты и, тем самым, способствует выделению основной части энергии в реакционной зоне печи, где образуется металл.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что величина электрического сопротивления шихты при неизотермическом нагреве до высоких температур в значительной степени зависит от химического и минералогического состава шихты, а также от процессов фазовых превращений в образце.

Таким образом, исследование удельного электрического сопротивления шихтовых материалов для выплавки комплексного титансодержащего ферросплава показало, что свойства высокозольного угля являются основными в поведении шихтовых материалов при электроплавке в руднотермических печах. Проведенные исследования и полученные результаты являются базовыми и основополагающими для проведения дальнейших крупно-лабораторных испытаний по использованию высокозольного угля месторождения Сарыадыр в качестве восстановителей при выплавке комплексного титансодержащего ферросплава с титаном.

Благодарность

Данная работа выполнена в рамках исследования, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP09058310).

Литература / References

- [1] Zhuchkov, V.I., Selivanov, E.N. & Sychev, A.V. (2012). Kompleksnye borsoderzhashchie ferrosplavy dlya mikrolegirovaniya stali. *Mezhdunarodnaya konferenciya «Fiziko-himicheskie osnovy metallurgicheskikh processov»*, M.: IMET RAN
- [2] Zhuchkov, V.I., Zayakin, O.V. & Leont'ev, L.I. (2017). Fiziko-himicheskie karakteristiki, poluchenie i primeneniye kompleksnykh borsoderzhashchih ferrosplavov. *Chernaya Metallurgiya*, (60), 348-354.
- [3] Mukhambetgaliyev, Y. (2022). Research of electrical resistance and temperature of the beginning of softening of charge mixtures for smelting a complex alloy. *Metallurgiya*, 61 (3-4), 781-784
- [4] Mukhambetgaliyev, E.K., Esenzhulov, A.B. & Roshchin, V.E. (2018). Alloy production from high-silica manganese ore and high-ash Kazakhstan coal. *Steel in Translation* 48(9), 547-552
- [5] Druinskij, M.I., Zhuchkov, V.I. (1988). Poluchenie kompleksnykh ferrosplavov iz mineral'nogo syr'ya Kazakhstana. *Alma-Ata: Nauka*
- [6] Zhuman, E.D. (2017). Mineralogo-geohimicheskie osobennosti cirkon-il'menitovykh mestorozhdenii Severo-Kazakhstanskogo regiona (Respublika Kazahstan) (Master's dissertation). *Tomsk: TPU*
- [7] McCusker, L.B., Von Preele, R.B. & Cox, D.E. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, (32), 36-50
- [8] Pushcharovskij, D.Yu. (2000). Rentgenografiya mineralov. M.: *Geoinformmark*
- [9] Yurovskih, A. S., Gorbunov, A. A. (2016). Ocenka tochnosti opredeleniya sodержaniya kristallicheskih faz metodom Ritvel'da. XVII Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya Ural'skaya shkola-seminar metallovedov. *Ekaterinburg*
- [10] Zhuchkov, V.I., Mikulinskij, A.S. (1966). Metodika opredeleniya elektricheskogo soprotivleniya kuskovykh materialov i shiht. Eksperimental'naya tekhnika i metody vysokotemperaturnykh izmerenij. M.: *Nauka*
- [11] Zhuchkov, V.I. (1965). Elektrosoprotivlenie materialov i shiht i ego vliyanie na rabotu rudnotermicheskikh pechej pri proizvodstve kremnistyh splavov (Candidate dissertation). *Sverdlovsk: IMetUFAN*
- [12] Isagulov, A.Z., Bajsanov, A.S., Mahambetov, E.N. & Balbekova, B.K. (2020). Issledovanie elektrofizicheskikh svojstv shihtovykh materialov dlya vyplavki kal'cij-soderzhashchih ferrosplavov. *Trudy universiteta*, (1), 33-37
- [13] Piloyan, G.O. (1961). Vvedenie v teoriyu termicheskogo analiza. M.: *II*
- [14] Shestak, YA. (1987). Teoriya termicheskogo analiza. Fiziko-himicheskie svojstva tverdyh neorganicheskikh veshchestv. M.: *Mir*
- [15] Makhambetov, Ye.N., Baisanov, S.O., Bajsanov, A.S. & Ospanov, N.I. (2014). Issledovanie termicheskikh svojstv uglya mestorozhdeniya «Saryadyr» pri nagrevanii. *Vestnik KGIU*, (4), 24-26
- [16] Isagulov, A.Z., Baisanov, A.S., Isagulova, D.A. & Mahambetov, E.N. (2018). Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv shihtovykh materialov dlya vyplavki kremnealuminievogo vosstanovatelya. *Trudy universiteta*, (2), 38-40
- [17] Makhambetov, Ye.N. (2021). Razrabotka tekhnologii vyplavki kompleksnykh kal'cijsoderzhashchih ferrosplavov iz otval'nykh metallurgicheskikh shlakov i vysokozol'nykh uglej (Doctoral dissertation). *Karaganda: KarGTU*

Титанды ферроқорытпаны карботермиялық әдіспен балқыту үшін шикіқұрам материалдарының термиялық қасиеттерін зерттеу

Н.Р. Воробкало^{1,2*}, Е.Н. Махамбетов², А.С. Байсанов², А. Әбдірашит³, Е.Б. Тажиев⁴

¹А. Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

²Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институты, Қарағанды, Қазақстан

³Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан

⁴Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: nina.timirbaeva23@gmail.com

Андатпа. Осы жұмыста титанды ферроқорытпаны карботермиялық әдіспен балқыту үшін зерттелетін шикіқұрам материалдарының термиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Жұмысқа мынадай шикіқұрам материалдары жұмылдырылып зерттелді: Шоқаш кен орнының ильменит концентраты (Ақтөбе облысы, Мәртөк ауданы), сондай-ақ тікелей мақсаты бойынша тұрмыстық мақсаттарда өзгермейтін жоғары күлді көмірлер. Шикіқұрамның термиялық қасиеттерін зерттеу үшін дериватографиялық талдау қолданылды. Көмірлердің электр кедергісін салыстыру үшін тиімді тотықсыздандырғышты таңдау мақсатында осы жұмыста «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірінің, сондай-ақ Борлы және Екібастұз кен орындарының көмірінің электр кедергісін өлшеу арқылы кеңінен жүргізілді. Нәтижесінде құрамында титаны бар жаңа кешенді ферроқорытпаны балқыту үшін «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірі барынша қолданылатыны айқын анықталды.

Негізгі сөздер: титан құрамдас бар ферроқорытпа, жоғары күлді көмір, меншікті электр кедергісі, тотықсыздандырғыш, дериватографиялық талдау, шикіқұрам материалдар.

Исследование термических свойств шихтовых материалов для выплавки ферросплава с титаном карботермическим способом

Н.Р. Воробкало^{1,2*}, Е.Н. Махамбетов², А.С. Байсанов², А. Әбдірашит³, Е.Б. Тажиев⁴

¹Қарағандық техникалық университет ім. А. Сағынова, Қарағанды, Қазақстан

²Химия-металлургиялық институт ім. Ж. Әбішев, Қарағанды, Қазақстан

³Қарағандық индустриялық университет, Теміртау, Қазақстан

⁴Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Автор для корреспонденции: nina.timirbaeva23@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе приведены результаты изучения термических свойств шихтовых материалов, исследуемых для выплавки ферросплава с титаном карботермическим способом. В работе были задействованы и исследованы следующие шихтовые материалы: ильменитовый концентрат месторождения Шокаш (Актюбинская область, Мартукский район), а также высокозольные угли, непременимые в бытовых целях по их прямому назначению. Для исследования термических свойств шихты был применен дериватографический анализ. Для сравнения электрического сопротивления углей с целью подбора эффективного восстановителя в настоящей работе проведены измерения электрического сопротивления высокозольных углей месторождения «Сарыадыр», а также углей месторождений Борлы и Екібастұз. В результате установили, что для выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава наиболее применим высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр».

Ключевые слова: титансодержащий ферросплав, высокозольный уголь, удельное электрическое сопротивление, восстановитель, дериватографический анализ, шихтовые материалы.