



УКРАЇНА

(19) UA (11) 19164 (13) U
(51) МПК
C22C 33/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ФЕРОТИТАНУ

1

(21) u200603838

(22) 07.04.2006

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

(72) Малишев Володимир Вікторович, Кобець Віталій Степанович

(73) Малишев Володимир Вікторович

(57) 1. Процес отримання феротитану, головним чином із вмістом титану від 45 до 60 %, заснований на алюмінотермічному позапічному способі виплавки на блок в горні титановмісної шихти, дробленні і розсіюванні подрібнених до заданого розміру рудної і алюмінотермічної частин шихти, збиранні на рухомому візку горна зі встановленою на піддоні шахтою, забезпеченою льоткою для випуску рідкого шлаку; завантаженні на горно рудної і алюмінотермічної частин шихти, розплавлення і підігріву до потрібної температури розплаву шихти; випуску шлаку з горна; охолодженні в горні блока, що утворився з металу і шлаку, що залишився; розбиранні горна і знятті шахти з піддона; відділенні виплавленого металу від шлаку з відбором проб і дробленням металу до заданого розміру для розміщення в тарі, який **відрізняється** тим, що в шихті як титановмісну сировину використовують порошок рутилу із вмістом діоксиду титану не менше 96 %, для чого спочатку в сурмі здійснюють порційне розплавлення рудної частини шихти з використанням тепла нагріву електродуги при переміщенні візка з горном під рухомі у вертикальну напрямі електроди, наприклад, дугової сталеплавильної печі без ванни, підігрівають розплав рудної частини шихти до температури плавлення рутилу 1650-1750 °C і відключають підве-

2

дення електроенергії з підйомом електродів з горна, потім у вказаний нагрітий розплав здійснюють порційне завантаження алюмінотермічної частини шихти з алюмінієвим порошком чистоти 99,9 %, після повного її завантаження знов здійснюють короткочасний, протягом 20 хвилин, підігрів електродуги всієї розплавленої маси шихти, відключають підведення електроенергії з підйомом електродів з горна, перед випуском шлаку з горна додатково відстоюють отриманий розплав протягом 15-20 хвилин, витримують з тривалістю охолодження до двох діб в горні блока металу і шлаку, що залишився, після чого починають вказані операції по розбиранню горна і отриманню товарного продукту.

2. Процес отримання феротитану за п. 1, який **відрізняється** тим, що рудну частину шихти формують з порошку рутилу і вапна, змішуваних при їх співвідношенні 1:1, а алюмінотермічну частину шихти формують з порошку рутилу, алюмінієвого порошку і прокатної окалини, змішуваних при їх співвідношенні 1:1:1.

3. Процес отримання феротитану за п. 1, який **відрізняється** тим, що дроблення і розсіювання компонентів шихти здійснюють на фракції з розміром частинок не більше 1 мм з поверненням більш крупних фракцій на додаткове подрібнення.

4. Процес отримання феротитану за п. 1, який **відрізняється** тим, що у разі використання алюмінієвого порошку власного виробництва як алюміній використовують алюміній марки А-0, розпилений з розплавленого стану стиснутим повітрям із забезпеченням вмісту кисню <0,1 %, азоту <0,05 %, кремнію <0,5 %.

Корисна модель відноситься до області металургії, конкретно до сфери виробництва феросплавів, а саме, до отримання феротитану марки ФТн50 з високим процентним вмістом титану в діапазоні 45-60% методом алюмінотермічної позапічної плавки на блок з шихти на базі рутилу із вмістом діоксиду титану >96%.

Феротитан - один з цілого ряду легуючих феросплавів, сплав заліза, що є, з мінімальним вмі-

стом титану 20% ваг., а максимальним - 75% ваг., призначений для виплавки високоякісної сталі, який одержують шляхом відновлення з оксидів або переплавлення лому і відходів. Згідно діючому ГОСТ 4761-91 [1] на технічні вимоги і умови поставки феротитану, модернізованому з урахуванням прямого застосування міжнародного стандарту ISO 5454-80, в марках феротитану є розрив за вмістом титану між FeT40 (35-50% Ti) і FeT70 (65-

(13) U
(11) 19164
(19) UA

75% Ti); ФТi35 (28-40% Ti) і ФТi70 (65 ± 68-75% Ti). Кількість і ринкова вартість марок феротитану, вказаних в табл. 1 і Іа [1], визначаються ваговою часткою домішок (алюмінію, кремнію, вуглецю, фосфору, сірки, міді, цирконію і ін.), а також вмістом газової фази у вигляді кисню, водню, азоту. Наприклад, в особливих випадках вміст вуглецю у феротитані повинен бути не більше 0,05%, обмежено вміст кремнію і т.п.

Відома обширна науково-технічна література по металургії феросплавів, в якій є глави за технологією отримання феротитану (Ф. Дуррер, Р. Фолькерт, Металургія феросплавів, Металлургиздат, 1956 [2], гл. VII Феротитан, с.311-325; В.П. Елютин і ін., Феросплави, Металлургиздат, 1951 [3], гл. X Феротитан, з. 358-384; Ф.П. Еднерал, Електрометалургія сталі і феросплавів, М., Металлургиздат, 1963 [4], гл. 36 Виробництво Феротитана, з. 605-612; Електрометалургія сталі і феросплавів / Під ред. Д.Я. Поволоцкого / М., Металургія, 1984 [5]; М.І. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.І. Емлін, Теорія і технологія виробництва феросплавів, М., Металургія, 1988 [6], гл. XI Феротитан, з. 444-472).

Загальні вимоги до якості феросплавів включають велике число показників, основним з яких є хімічний склад і вміст провідного елемента. Якість феросплаву характеризується вмістом і межами коливань провідного елемента ($\pm 2\%$), концентрацією супутніх домішок, що регламентуються, з особливо шкідливими домішками кольорових металів, гранулометричним складом, густиною, станом поверхні шматків, злитків, температурою плавлення, вмістом неметалевих включень, кисню, водню і т.п. Хоча стандартами контроль газів не передбачено, обмеження цілком виправдані. Вміст у феросплавах газів небажано, особливо кисню, азоту, водню, найбільшою мірою небажаний для таких реакційно-здатних елементів як титан, ванадій, ніобій, кальцій, кремній.

Виробники сталі зацікавлені в малій вазі легуючої присадки, що вводиться в рідку сталь, що можуть забезпечити сплави з високою концентрацією провідного елемента. Широке застосування отримали електротермічний безперервний спосіб виробництва феросплавів в індукційних, вакуумно-дугових і ін. печах і металотермічний спосіб, заснований на використуванні тепла хімічних реакцій відновлення оксидів алюмінієм, кремнієм, кальцієм.

При застосуванні алюмінію, так званому алюмініотермічному способі, за рахунок великої кількості тепла, що виділяється, плавка може проводитися без підведення електроенергії. Проте останніми роками в більшій частині технологій має місце тенденція до попереднього розплавлення шихтових матеріалів (оксидів) в дугових електропечах з метою інтенсифікації процесу, економії дорогих відновників (алюмінію) і більш повного витягання з шихти провідного елемента. Апаратурне оформлення процесу: позапічна плавка на блок; плавка з випуском шлаку і металу; електротермічний процес з попереднім розплавленням відновлюваних оксидів і флюсів; металотермічна переплавка. Алюмініотермічний спосіб отримання феротитану найбільш поширений і застосовується

в декількох варіантах як в позапічному вигляді, так і з використанням електропечей з попереднім підгрівом шихти і застосуванням залізо-термітного осаджувача.

Проте, для отримання якісного феросплаву потрібен достатньо дрібний помел компонентів шихти і ретельне змішування як рудної, так і алюмініотермічної частини шихти. При цьому розмір частинок відновлюваної руди і відновника повинен бути однаковим, в межах 0,3-1 мм. Для зниження температури плавлення шлаку в шихту додають вапно і плавиковий шпат. Проведений патентно-інформаційний пошук по даній проблемі по СРСР, що займав одне з провідних місць в світі по металургії, за період 1975-1992 рр., а також по Україні і Російській федерації за період 1992-2005 рр., дозволив виявити цілий ряд винаходів.

На сьогоднішній день в Україні існує виробництво феротитану із вмістом титану 30-45% алюмініотермічним способом в сурмах з ільменитового (залізо-титанового) концентрату, що видобувається на Вольногорському ГЗК із вмістом оксиду титану не менш 64%. Для виплавки феротитану застосовуються окислені з'єднання титану: чисті оксиди і титанозалізні руди. Як титаноїмна руда застосовуються ільменитові руди, рутил - чистий мінерал TiO_2 (вміст в руді до 96%), перовскітові руди $CaO \cdot TiO_2$. Застосування рутилу, що випускається промисловістю у вигляді порошку, у складі шихти для плавки феросплаву з високим вмістом титану не виявлено.

Наприклад, по а.с. СРСР №922170, С22С 33/04 відомий спосіб алюмініотермічного одночасного отримання феротитану і високоглиноземистого продукту з шихти з порошкоподібними компонентами: титановим концентратом, залізняком, вапном, вторинним алюмінієм, феросиліцієм. Наведено 8 прикладів плавок. Технічний результат способу полягає в зростанні витягання титану з шихти і отриманні цінного високоглиноземистого шлаку.

Цілий ряд патентів РФ торкається особливостей отримання феротитану з високим вмістом титану в індукційній (вакуумній) печі, у тому числі з використанням як титановмісного матеріалу лому титанової стружки (патенти РФ по кл. С22С 33/04 №№ 1418345, 1485663, 1776079, 2020181, 2118994, 2131479). Титанова стружка є найдешевшим видом титановмісних відходів, але вимагає специфічного ведення процесу плавки, щоб виключити чад титану. Так, по вказаному вище патенту РФ №2131479 заявлений спосіб виплавки феротитану з високим вмістом титану 65-75% в індукційній печі без флюсу. Для зниження чаду титану введення стружки здійснюють тільки на рідку поверхню сплаву. Утворення на поверхні рідкої ванни шару стружки знижує інтенсивність взаємодії розплаву з атмосферою. Недоліком використання для виробництва феротитану дефіцитних титановмісних матеріалів (оксидів, відходів металевого титану, стружки) є наявність в них шкідливих домішок (олова, фосфору, сірки, вуглецю), які навіть в невеликих кількостях при проведенні відновної плавки або при сплаві металевих компонентів через хімічну активність титану

практично повністю переходять в метал, значно погіршуючи його якість.

По патенту РФ №2020181, С22С 33/04 відомий спосіб отримання феротитану з високим вмістом титану, до 49%, згідно якому для зниження у феротитані кількості домішок на поверхні металевого розплаву наводять шлак, двохкальцієвий силікат і фторид кальцію, що містить, в співвідношенні (5-7):1, а потім металевий розплав обробляють кальцієм, узятим в кількості, в 1,2-2 рази перевищуючому вагу суми домішок в сталі і титані, заданому на плавку.

Відомий спосіб виплавки феротитану підвищеної чистоти в індукційній печі по патенту РФ №2243280, С22С 33/04, включаючий наведення рідкої ванни, присадку титановмісної шихти до необхідного складу і наплавлення металу в тиглі з подальшим його зливом, згідно якому рідку ванну наводять з армо-заліза при безперервній подачі на дзеркало ванни розплаву інертного газу з питомою вагою вище питомої ваги повітря, наприклад, аргону, з розрахунку 1-2 л/хв на 1 дм² дзеркала ванни розплаву, періодично по міру розплавлення попередньої порції досаджують титанову шихту шматками вагою в межах 2-5% від ваги наплавляемого металу, при цьому в момент завантаження збільшують питому витрату аргону на 1 дм до 2,5-3,5 л/хв. Це достатньо дорогий процес.

На сайтах в сіті Інтернет розміщено багато пропозицій про поставку феротитану різних марок. Наприклад, підприємство з Казахстану пропонує феротитан, підвищена чистота якого досягається за рахунок використання при проведенні плавки якісного і недорогого розкислювача феросилікоалюмінія власного виробництва. Російський ВАТ НІІМТ (НДІ металургійної технології, р. Іжевськ) пропонує послуги з плазово-дугової, вакуумно-дугової і електрошлакової переплавки феротитану, зокрема, ФТі35, для виготовлення зварювальних електродів і феросплавів для легування сталі.

Як найближчий аналог вибрана технологія отримання феротитану алюмінотермічним методом, співпадаюча з тією, що заявляється за призначенням і ряду суттєвих ознак. Зокрема, такий різновид періодичного процесу, як плавка на блок в спеціальному горні, описана в монографії (Ф. Дуррер, Р. Фолькерт, Металургія феросплавів, Металлургиздат, 1956, з 311-325 [2]). В цитованій роботі, що стосується найближчого аналога, наведені відомості про хімічний склад натурального рутилу: TiO_2 - 96,4%; Fe_2O_3 - 0,39%; CaO - 0,18%; SiO_2 - 0,93%; Al_2O_3 - 0,83%; ZrO_2 - 1,4%; S - 0,3%; P - 0,01%.

Феротитан із вмістом 40% титану і 6-8% алюмінію можна отримати, використовуючи шихту із вмістом - 60% діоксиду титану. Найбільш ходові сорти феротитану, вживані як розкислювач сталі, містять 20-45% титану, до 4-8% алюмінію, який звичайно не є шкідливою домішкою, 4-8% кремнію, до 2% марганцю, до 2% міді, до 0,1% сірки, до 0,1% фосфору, до 0,1% вуглецю.

В особливих випадках на вимогу металургів вміст вуглецю повинен бути мінімально можливим - не більше 0,05%.

При виробництві спеціальних малоуглеродистих сортів сталі безперечні переваги має феротитан з високим вмістом титану і малою кількістю домішок, оскільки завдяки меншому вмісту заліза в багатому титаном розкислювачі менше вихолоджується ванна розплаву.

Для запобігання в позапічному варіанті алюмінотермічного процесу небажаного впливу повітря (оксиди, нітриди) при випуску високопроцентного феротитану метал повинен тверднути під шлаком. При цьому шлак, який наводиться на горні, є тугоплавким і остигає разом з металом. Тому одержуваний блок феротитану повинен бути не дуже товстим, вагою ~1000 кг, оскільки в протилежному випадку його достатньо важко розбити.

Конструкція горна для позапічної виплавки феротитану на блок приведена, наприклад, в кн.: В.П. Елютин і ін. Феросплави, Металлургиздат, 1951, [3] з. 312, а технологія отримання феротитану - гл. X, з. 358-384 [3]. Нижня частина горна виконана з поглибленням в піску, над яким розміщений знімний кожух, верхня частина якого виконана у вигляді залізної шахти, футерованої шамотної цеглиною. Горно встановлюють на рухомому візку і поміщають в спеціальну камеру. Завантаження шихти здійснюють через люк у верхній частині камери. Звичайно шахта має також пристрій для випуску рідкого шлаку.

Після закінчення процесу візок з горном вичащують з камери, зливають шлак, охолоджують блок і потім його обробляють. Для зниження витрати дорогого алюмінію шихта звичайно заздалегідь підігрівається до 300-500°C.

Істотним недоліком відомого алюмінотермічного методу плавки є відсутність технологій по його застосуванню для отримання якісного феротитану з високим вмістом титану. Як правило, феротитан з високим вмістом титану виплавляють електротермічним способом з використанням як титановмісної сировини лому і відходів титану.

Проведений авторами аналіз виявлених науково-технічних і патентних джерел інформації показує, що задача вдосконалення технології отримання якісного феротитану з високим вмістом титану, низьким вмістом домішок і включень газів при одночасному зменшенні витрат дорогих відновників, дефіцитних лому і відходів і зниженні собівартості, як і раніше актуальна.

В даний час алюмінотермічний спосіб отримання феротитану залишається найпоширенішим, значно вдосконалений і застосовується в декількох варіантах: як в звичайному позапічному, так і з використанням електропечей.

Значний вплив на якість феротитану надає чистота алюмінієвого порошку, що використовується, оскільки для зниження собівартості виробництва широко застосовується вторинний алюміній (див. [6], з. 458-469). Важливою умовою якості феротитану є малий вміст в ньому домішок розчинених газів, особливо водню, кисню, азоту.

Загальними ознаками корисної моделі і найближчого аналога, що заявляється, є:

- процес отримання феротитану, заснований на алюмінотермічному позапічному способі виплавки на блок в горні титановмісної шихти;

- дроблення і розсівання подрібнених до заданого розміру фракцій компонентів рудної і алюмінотермічної частин шихти;

- збірка на рухомому візку горна зі встановленою на піддоні шахтою, забезпеченою льоткою для випуску рідкого шлаку;

- завантаження на горно рудної і алюмінотермічної частин шихти;

- розплавлення і підігрів до потрібної температури розплаву шихти;

- випуск шлаку з горна;

- охолодження в горні блоку, що утворився з металу і шлаку, що залишився;

- розбирання горна і зняття шихти з піддону;

- відділення виплавленого металу від шлаку з відбором проб і дробленням металу до заданого розміру для розміщення в тару.

В основу корисної моделі, що заявляється, поставлена задача удосконалення відомого способу позапічної алюмінотермічної виплавки на блок феротитану з високим вмістом титану в діапазоні 45-60% ваг. шляхом виключення використання титановмісних лому і відходів, застосування в шихті титановмісної руди з підвищеним вмістом діоксиду титану, а також удосконалення температурного режиму плавлення шихти. Це дозволить забезпечити економію дефіцитних титановмісних лому і відходів, а також алюмінієвого порошку, підвищити якість одержуваного феротитану в результаті істотного зниження домішок, у тому числі газів. Кінець кінцем в економічному плані це дозволить понизити собівартість отримання якісного феротитану.

Поставлена задача розв'язується тим, що в процесі отримання феротитану, заснованому на алюмінотермічному позапічному способі виплавки на блок в горні шихти з використанням титановмісної сировини; дробленні і розсіванні подрібнених до заданого розміру фракцій компонентів рудної і алюмінотермічної частин шихти; збиранні на рухомому візку горна зі встановленою на піддоні шахтою, забезпеченою льоткою для випуску рідкого шлаку; завантаженню на горно рудної і алюмінотермічної частин шихти; розплавленні і підігріві до потрібної температури розплаву шихти; випуску шлаку з горна; охолодженні в горні блоку з металу і шлаку, що залишився; розбиранні горна і знятті шихти з піддону; відділенні виплавленого металу від шлаку з відбором проб і дробленням металу до заданого розміру для розміщення в тарі, згідно корисної моделі, в шихті як титановмісну сировину використовують порошок рутилу із вмістом діоксиду титану не менше 96%, для чого спочатку в горні здійснюють порційне розплавлення рудної частини шихти з використанням тепла нагріву електродуги при переміщенні візка з горном під рухомі у вертикальному напрямі електроди, наприклад, дугової сталеплавильної печі без ванни, підігрівають розплав рудної частини шихти до температури плавлення рутилу 1650-1750°C і відключають підведення електроенергії з підйомом електродів з горна, потім у вказаний нагрітий розплав здійснюють порційне завантаження алюмінотермічної частини шихти з алюмінієвим порошком чистоти 99,9%, після повного її завантаження знову здійс-

нюють короткочасний, протягом 20 хвилин, підігрів електродуги всієї розплавленої маси шихти, відключають підведення електроенергії з підйомом електродів з горна, перед випуском шлаку з горна додатково відстоюють отриманий розплав протягом 15-20 хвилин, блок металу і шлаку, що залишився у горні, охолоджують до двох діб, після чого починають вказані операції по розбиранню горна і отриманню товарного продукту.

Конкретна відмінність процесу отримання феротитану полягає в тому, що рудну частину шихти формують з порошку рутилу і вапна, змішуваних при їх співвідношенні 1:1, а алюмінотермічну частину шихти формують з порошку рутилу, алюмінієвого порошку і прокатної окалини, змішуваних при їх співвідношенні 1:1:1.

Інша конкретна відмінність процесу отримання феротитану полягає в тому, що дроблення і розсіювання компонентів шихти здійснюють на фракції з розміром частинок не більше 1 мм з поверненням більш крупних фракцій на додаткове подрібнення.

Ще одна конкретна відмінність процесу отримання феротитану полягає в тому, що у разі використання алюмінієвого порошку власного виробництва в якості алюмінію використовують алюміній марки А-0, розпилений з розплавленого стану стиснутим повітрям із забезпеченням вмісту кисню <0,1%, азоту 0,05%, кремнію <0,5%.

Перерахована комбінація відмітних ознак складає єство корисної моделі і забезпечує досягнення технічних результатів.

За рахунок комбінації алюмінотермічного способу виплавки феротитану на блок з операцією розплавлення рудної частини шихти нагрівом електродуги забезпечується можливість отримання феротитану з високим вмістом титану за рахунок застосування безпосередньо рутилу як титановмісної руди; виключається операція попереднього розігрівання шихти до 300-500°C; виключається необхідність застосування запалювальної суміші в горні. За рахунок використання високочистого алюмінієвого порошку або власного виготовлення, або замовленого на товарній біржі р. Роттердам досягається мінімальний вміст в отриманому феротитані кисню, азоту і ін., що істотно підвищує його техніко-економічні характеристики. Підігрів шлаку в кінці плавки електродами дугової печі в продовж ~20 хвилин дозволяє виключити застосування залізотермічного осаджувача.

Одержуваний достатньо чистий феротитан із вмістом титану не менше 50% може служити основою для виготовлення без застосування титановмісних лому і відходів якісного феротитану марки ФТи70 з мінімальним вмістом домішок, у тому числі: кисню <0,1%, азоту <0,05%, кремнію <0,5%.

В перерахунку основних сировинних матеріалів для отримання 1 т феротитану ФТи50 з тим, що бере титану не менше 50% приведено вміст операцій технологічної схеми виготовлення. Вміст титану в одній тонні рутилу з 96,4% діоксиду титану складає - 0,578 т. Коефіцієнт витягання титану від вмісту титану в рутилі не менше 65%. Одержуваний злиток феротитану міцний, практично без пір, з мінімальним вмістом включень газу, кремнію.

Шихтові матеріали для виробництва 1 тонни ФТн50:

рутил $\text{TiO}_2 > 96\%$ (Вольногорській ГОК)	1,4т;
прокатна окалина $\text{Fe} > 60\%$ (Донецький меткомбінат)	0,43т;
вапно металургійне $\text{CaO} > 92\%$ (Слов'янський мелоизвестковий завод)	0,29т;
алюмінієвий порошок А1 $> 99\%$ (власного виробництва з алюмінієвої чушки Запорізького алюмінієвого комбінату або з товарної біржі м. Роттердам)	0,77т.

Виробництво здійснюється у декілька етапів:

1. Виробництво алюмінієвого порошку з алюмінієвої чушки.

1.1. Розплавлення чушки в печі (відбивної, опори, індукційної).

1.2. Розпиленість рідкого алюмінію повітрям у форсунці.

1.3. Розсівання алюмінієвого порошку на фракції до 1 мм і більше 1 мм на віброситі. Повернення фракції більше 1 мм на переплавлення.

2. Дроблення і розсіювання на фракції до 1 мм і більше прокатної окалини і вапна на валковій і молоткастий дробарці відповідно. Повернення фракції більше 1 мм на додаткове дроблення.

3. Змішування на змішувачі барабанного типу роздільно рудної частини і алюмінієвої частини шихти.

3.1. Рудна частина:

50 ч. рутил;
100 ч. вапно (від всього об'єму).

3.2. Алюмінієва частина:

50 ч. рутил;
100 ч. алюмінієвий порошок;
100 ч. прокатна окалина.

4. Збірка горна під виплавку феротитану 50.

5. Розплавлення рудної частини в горні з використанням електродів дугової печі.

6. Після повного розплавлення рудної частини відключення підведення електроенергії, порційне завантаження алюмінієвої частини шихти.

7. Після повного завантаження шихти електропідігрів розплаву.

8. Відстоювання розплаву 15-20 хвилин, після чого виключають електропідігрів.

9. Випуск шлаку.

10. Охолодження металу і шлаку в горні - близько 2 діб.

11. Розбирання горна, відділення шлаку від металу. Отримана готова продукція ФТн50 - 1 тona.

Проведені експериментальні плавки підтвердили економічну доцільність використання в промислових умовах технології, що заявляється.

Таким чином, корисна модель, що заявляється, відповідає нормативним вимогам новизни і промислової застосовності.