

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе 8D07203 – «Металлургия»

ВОРОБКАЛО НИНА РУСЛАНОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОСПЛАВА

Актуальность и новизна диссертационной работы.

Данная работа посвящена исследованию и разработке технологии выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава из Казахстанского сырья карботермическим бесшлаковым способом.

Актуальность темы заключается в том, что в настоящее время в Республике Казахстан отсутствуют промышленные предприятия по выпуску ферротитана. В связи с чем, предприятия, нуждающиеся в эффективных раскислителях при выпуске низко- и среднелегированных, жаропрочных марок сталей вынуждены использовать альтернативные виды ферросплавов, не позволяющие в полной мере придавать специфические свойства сталям, поэтому сортамент высокопрочных сталей сокращен до минимума или вообще отсутствует. Многостадийность, многокомпонентность, дороговизна сырьевых материалов, а также неудовлетворительное качество отечественного титанового сырья ограничивает применение существующих традиционных технологий по выплавке ферросплавов с титаном.

Все вышесказанное вызывает необходимость осуществления комплекса научно-исследовательских работ по совершенствованию и внедрению технологических процессов производства титансодержащих ферросплавов в руднотермических печах из отечественного сырья с наращиванием объемов их производства и сырьевого импортозамещения.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования молодых ученых по научным и (или) научно-техническим проектам на 2021-2023 годы, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (ИРН АР09058310, №ГР0121РК00348), где соискатель являлась ответственным исполнителем проекта. Приоритетное направление развития науки: Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции. Специализированное научное направление: Новые материалы многоцелевого назначения на основе природного сырья и техногенных отходов.

Объект исследования – технология выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава карботермическим бесшлаковым способом.

Предмет исследования – свойства нового комплексного титансодержащего ферросплава, полученного карботермическим бесшлаковым способом.

Цель работы – разработка ресурсосберегающей технологии выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава из Казахстанского сырья карботермическим бесшлаковым способом.

Задачи исследования. Для достижения указанной цели, в работе поставлены следующие задачи:

- анализ технологий производства, минерально-сырьевой базы для получения нового комплексного титансодержащего ферросплава;
- прогнозирование конечного фазового состава нового комплексного титансодержащего ферросплава методом термодинамически-диаграммного анализа на основе системы Ti-Fe-Al-Si;
- проведение полного термодинамического анализа карботермического восстановления Ti, Fe, Al и Si для определения и уточнения температурного интервала металлообразования и особенности восстановительных процессов при выплавке нового комплексного титансодержащего ферросплава;
- экспериментальные испытания по выплавке комплексного титансодержащего ферросплава карботермическим бесшлаковым способом в укрупненно-лабораторных условиях;
- изучение физико-химических характеристик, полученного в результате укрупненно-лабораторных испытаний, нового комплексного титансодержащего ферросплава.

Научная новизна. В настоящей работе впервые:

- построена диаграмма четырехкомпонентной металлической системы Ti-Fe-Al-Si методом термодинамически-диаграммного анализа. Проведена тетраэдрация изучаемой системы, где установлено 32 элементарных тетраэдра, характеризующих комплексный ферросплав с титаном. Определено, что фазовый состав нового комплексного титансодержащего ферросплава наиболее полно описывается следующими тремя тетраэдрами: Si-FeAl₄Si₂-Fe₂Al₃Si₃-AlSi₂Ti, Si-Fe₂Al₃Si₃-FeSi-AlSi₂Ti, Fe₂Al₃Si₃-FeSi-AlSi₂Ti-TiFeSi₂;
- проведено полное термодинамическое моделирование процесса выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава на программном комплексе HSC Chemistry. Изучен характер процесса карбидообразования. Определено оптимальное соотношение SiO₂/C_{тв}=1,65-1,82 в составе шихтовой смеси, что предотвращает образование карбидов титана;
- разработана и отработана технология выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава карботермическим бесшлаковым способом с использованием высокозольного угля в качестве восстановителя в рудно-термической печи мощностью 0,2 МВА. Получена опытная партия нового комплексного титансодержащего ферросплава,

следующего химического состава, %: Ti – 20-25; Si – 40-50; Al – 10-14; P не более 0,08, остальное железо;

– методами физико-химического анализа определены основные свойства нового комплексного титансодержащего ферросплава. Определено, что фазовый состав сплава представлен следующими соединениями – Al_3FeSi_2 , TiSi_2 , Ti_2FeAl , TiFeSi_2 , а также свободным кремнием. Установлено, что полученный ферросплав обладает оптимальной плотностью ($4,7-5,3 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления ($T_{\text{к}} = 1420-1450 \text{ }^\circ\text{C}$) с позиции легирования сталей.

Новизна также подтверждается патентом на изобретение РК KZ36232 от 26.05.2023 г. «Шихта для получения комплексного титансодержащего ферросплава».

Практическая ценность работы. Впервые в металлургической практике был получен комплексный титансодержащий ферросплав карботермическим бесшлаковым способом. Полученные данные делают возможным использование в качестве основных шихтовых материалов для выплавки комплексных титансодержащих ферросплавов богатого титанового шлака, получаемого из некондиционных ильменитовых концентратов, а также высокозольного угля в качестве восстановителя. Разработанный сплав может заменить механическую смесь, состоящую из низкопроцентного ферротитана ФТи25, ферросилиция ФС45 и вторичного алюминия, для комплексного легирования стали, а также стать комплексным восстановителем для получения высокопроцентных марок ферротитана. Помимо технико-экономических преимуществ, вовлечение подобных материалов в металлургический передел, решает серьезную экологическую проблему, связанную с накоплением и отсутствием грамотной технологии утилизации некондиционного сырья.

На выплавку нового комплексного титансодержащего ферросплава (алюмосиликотитана) в руднотермической печи с мощностью трансформатора 0,2 МВА разработан технологический регламент.

На новый комплексный титансодержащий ферросплав разработаны технические условия (стандарт организации) СТ РГП 120941015505-08-2023.

Методы исследования. В настоящей диссертационной работе использовались методы исследования, широко апробированные и показавшие свою преемственность в прикладных физико-химических исследованиях сложных металлургических процессов: дифференциально-термический анализ, химический анализ, рентгенофазовый анализ, определение удельного электросопротивления, термодинамическое моделирование на программном комплексе (HSC Chemistry), термодинамически-диаграммный анализ, выплавка в руднотермических печах, металлографический анализ, пикнометрический метод определения плотности, определение температуры кристаллизации.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты изучения физико-химических свойств ильменитовых концентратов Шокашского и Обуховского месторождения;

– результаты термодинамически-диаграммного анализа системы Ti-Fe-Al-Si;

– результаты полного термодинамического моделирования процесса выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава;

– результаты, полученные в ходе проведения испытаний по выплавке богатого титанового шлака и нового комплексного титансодержащего ферросплава;

– результаты изучения физико-химических свойств нового комплексного титансодержащего ферросплава.

Место выполнения научно-исследовательской работы. Работа выполнялась на кафедре «Нанотехнологии и металлургия» в НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова», в лаборатории «Пирометаллургические процессы», а также на опытно-экспериментальном участке Химико-металлургического института им. Ж.Абишева, часть исследований, связанных с изучением физико-химических свойств нового комплексного титансодержащего ферросплава проводилась в Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург, Российская Федерация).

Описание основных результатов исследования.

– Проведен анализ современного состояния, технологического уровня и минерально-сырьевой базы титансодержащих сплавов. Приведена оценка физико-химических свойств отечественных ильменитовых концентратов месторождений Шокаш и Обуховское методами химического, рентгеноспектрального, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. В результате установлено, что производство ферротитана напрямую из ильменитов местных месторождений не целесообразно, ввиду низкого содержания диоксида титана и повышенного содержания примесей. Проведена оценка термических свойств высокозольных углей и установлено, что для выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава целесообразно использовать уголь месторождения «Сарыадыр» благодаря относительно высокому показателю его удельного электросопротивления.

– Методом термодинамического диаграммного анализа был спрогнозирован конечный фазовый состав разрабатываемого титансодержащего комплексного ферросплава. Построена диаграмма четырехкомпонентной металлической системы Ti-Fe-Al-Si методом термодинамически-диаграммного анализа. Проведена тетраэдрация изучаемой системы, где установлено 32 элементарных тетраэдра, характеризующих комплексный ферросплав с титаном. Определено, что фазовый состав нового комплексного титансодержащего ферросплава наиболее полно описывается следующими тремя тетраэдрами: Si-FeAl₄Si₂-Fe₂Al₃Si₃-AlSi₂Ti, Si-Fe₂Al₃Si₃-FeSi-AlSi₂Ti, Fe₂Al₃Si₃-FeSi-AlSi₂Ti-TiFeSi₂. Здесь титан присутствует в связанном виде с железом, алюминием и кремнием, что благоприятно с позиции восстановительных процессов. Избыток в системе кремния служит растворителем для карбидов титана, разрушая при этом их, что облегчает выпуск сплава из печи.

– Согласно данным термодинамического моделирования процесса выплавки ферросплава с титаном на программном комплексе «HSC Chemistry», установлена температура начала совместного карботермического восстановления основных элементов сплава, соответствующая 1600 °С. При низком содержании кварцита в составе шихты наблюдается устойчивое образование карбидов титана и кремния при температурах выше 1300 °С. При повышенных содержаниях кварцита также наблюдается образование карбидов, однако данные фазы не устойчивые, и полностью исчезают при температурах 2100-2200 °С с переходом в силициды титана $TiFeSi_2$, $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 . Установили, что карботермической выплавкой из богатого титанового шлака, возможно получить сплав с оптимальным содержанием основных компонентов, при содержании кварцита в составе шихты более 15 кг (более 10 % от состава шихты). Оптимальный состав сплава лежит в температурном интервале 1900-2100 °С. Впервые в металлургической практике, для карботермической выплавки ферросплава с титаном определили оптимальное соотношение SiO_2 к твердому углероду, $SiO_2/C_{тв} = 1,65-1,82$.

– В рудно-термической печи с мощностью трансформатора 0,2 МВА была наработана опытная партия богатого титанового шлака (БТШ) из ильменитового концентрата Обуховского месторождения (содержание TiO_2 – 52%) со следующим содержанием основных компонентов, %: TiO_2 – 73-82; Al_2O_3 – 4,5-10; SiO_2 – 2-2,5; Cr_2O_3 – 1-3; Fe_2O_3 – 7,5-10. С получением БТШ примесные элементы, содержащиеся в концентрате удалось перевести в попутный легированный металл. За весь период испытаний было проплавлено 2890 кг ильменитового концентрата, получено 1608 кг БТШ и 261 кг попутного легированного металла. Количество полученного металла находится в пределах 0,15-0,25 на единицу шлака. По результатам работ получен акт испытаний. Полученный БТШ был использован при выплавке нового комплексного титансодержащего ферросплава, алюмосиликотитана, на том же печном агрегате. В качестве восстановителя использован высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр». С целью получения жидкоподвижного сплава на первых стадиях идет выплавка промежуточного сплава с богатым содержанием кремния, ферросиликоалюминия. Для этого первый состав шихтовой смеси состоит только из кварцита и высокозольного угля. Далее, постепенно загружается богатый титановый шлак, со снижением доли кварцита в составе шихты. В результате серии экспериментальных работ, была получена опытная партия нового комплексного титансодержащего ферросплава, следующего усредненного химического состава, %: Ti – 20-25; Si – 40-50; Al – 10-14; P не более 0,08, остальное – железо. Полученный сплав по содержанию титана соответствует марке ФТi25 (ГОСТ 4761-91). В составе шихтовой смеси полностью исключается использование дорогостоящего кокса, алюминия и железной руды. Процесс полностью бесшлаковый и ведется с избытком твердого углерода на 10-15 %, при соотношении оксидов к твердому углероду. В результате получен акт испытаний.

– Методами рентгенофазового и микроструктурного анализа были определены физико-химические свойства полученного сплава, и установлено,

что полученный сплав представлен сложными интерметаллидами, такими как Al_3FeSi_2 , TiSi_2 , Ti_2FeAl , TiFeSi_2 , а также свободным кремнием. Данные хорошо согласуются с результатами термодинамически-диаграммного анализа. Определено, что полученный ферросплав обладает оптимальной плотностью ($4,7\text{-}5,3 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления ($T_{\text{к}} = 1420\text{-}1450 \text{ }^\circ\text{C}$) с позиции легирования сталей. Проведена приблизительная экономическая оценка получения нового комплексного титансодержащего ферросплава по разработанной технологии. Себестоимость 1 тонны алюмосиликотитана составит 1583,4 \$. В то время как, стоимость его аналогов в виде ферротитана и ферросиликотитана составляет 2250,37 и 2100,02 \$ за тонну, соответственно. Разработанный новый комплексный титансодержащий ферросплав содержит оптимальное распределение ведущих компонентов в виде Ti, Si и Al. Содержание кремния и алюминия в сплаве будет способствовать не только более комплексному легированию и раскислению стали, но и в некоторой степени способствовать защите титана от окисления, следовательно, позволит повысить степень его усвоения.

Личный вклад докторанта в написание диссертации. Автор участвовала в определении цели работы и постановке задач исследования, а также в написании статей, тезисов докладов и подачи заявки на патент. Лично автором получена основная часть научных и практических результатов данной работы, определяющая как научную новизну, так и практическую ценность работы в целом. Кроме этого, весь комплекс теоретических и прикладных исследований по разработке технологии выплавки нового комплексного титансодержащего ферросплава был выполнен в рамках проекта грантового финансирования, где автор являлась ответственным исполнителем.

Апробация работы. Получены акты укрупненно-лабораторных испытаний, моделирующие промышленные условия, по выплавке богатого титанового шлака и нового комплексного титансодержащего ферросплава на рудно-термической печи с мощностью трансформатора 0,2 МВА в условиях ХМИ им.Ж. Абишева.

На выплавку нового комплексного титансодержащего ферросплава (алюмосиликотитана) в руднотермической печи с мощностью трансформатора 0,2 МВА разработан технологический регламент.

На новый комплексный титансодержащий ферросплав разработаны технические условия (стандарт организации) СТ РГП 120941015505-08-2023.

Получен патент на изобретение РК KZ36232 от 26.05.2023 г «Шихта для получения комплексного титансодержащего ферросплава».

Основные теоретические и практические результаты были внедрены в учебный процесс Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова для магистрантов и докторантов образовательной программы «Металлургия» по дисциплинам «Ресурсосбережение», «Современные ресурсосберегающие технологии в металлургии», «Ресурсосберегающие и энергосберегающие технологии в металлургии» в виде учебного пособия в соавторстве «Современные ресурсосберегающие

технологии в металлургии» для магистрантов и докторантов. Имеется акт внедрения в учебный процесс.

Результаты научных исследований и разработки были внедрены в производственный процесс ТОО «НПО Марганец». Имеется акт внедрения.

Основные научные результаты диссертационной работы представлены в 16 публикациях в отечественных и зарубежных научных изданиях, в том числе:

- 1 статья в международном рецензируемом научном издании, имеющем процентиль 62 в базе данных Scopus – CIS Iron and Steel Review (Российская Федерация);

- 1 статья в международном рецензируемом научном издании, имеющем процентиль 86 в базе Scopus и 2ой квартиль по JCR Category базы данных Web of Science – Heliyon (Англия);

- статьи в научных изданиях, входящих в перечень изданий, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК – «Труды Университета» №4 (89) и «Engineering Journal of Satbayev University» №5 (144);

- получен 1 патент на изобретение РК KZ36232 от 26.05.2023 г. «Шихта для получения комплексного титансодержащего ферросплава»;

- 1 учебное пособие;

- также результаты исследований были представлены автором в 10 докладах на отечественных и международных научно-практических конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, основной части, состоящей из 4 разделов, заключения и приложений. Объем диссертации составляет 122 страницы машинописного текста, работа содержит 43 рисунка, 30 таблиц, список использованных источников, включающий 194 наименования.