



Вивчення шлаку алюмінотермічного виробництва феротитану з метою застосування у виробництві керамічних пігментів шпінельного типу

Розглянуті результати комплексних фізико-хімічних досліджень шлаку алюмінотермічного виробництва феротитану (АВФ). Встановлений високий вміст оксидів алюмінію і титану (разом близько 90 мас. %), що традиційно використовуються для синтезу керамічних пігментів шпінельного типу з широким спектром забарвлення. Рентгенофазовими та ІК-спектроскопічними дослідженнями шлаку АВФ встановлено, що оксид алюмінію переважно представлений корундом ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і лужноземельним β -глиноземом ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), а оксид титану знаходиться у двовалентній формі (TiO). Високий вміст гексаалюмінату кальцію в фазовому складі шлаку, сприятиме суттєвому зниженню температури формування заданого кристалофазового складу пігментів. Іл. 3. Табл. 1. Бібліогр.: 7 назв.

Ключевые слова: шлак, алюміній, виробництво, феротитан, керамічні пігменти

The results of complex physical and chemical studies of slag of aluminothermal production of ferrotitanium (APF) are given. The high content of aluminium oxide and titanium (with about 90 wt. %) is noticed, which is traditionally used for the synthesis of ceramic pigments of spinel type with a wide range of colours. X-ray phase and IR-spectroscopic analysis of APF slag showed that aluminum oxide is represented by corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and alkaline-earth β -alumina ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), and titanium oxide is in bivalent state (TiO). The high content of calcium hexaaluminate in the slag phase composition will help to reduce the temperature of setting the desired crystal-phase composition of pigments considerably.

Keywords: slag, aluminium, production, ferrotitanium, ceramic pigments

Загальна частина

Феротитан – є одним із феросплавів, що використовується при виробництві широкого сортаменту відповідальних марок сталей. Найчастіше він застосовується для її легування. Додавання титану підвищує міцність та щільність сталі, сприяє здрібнюванню зерна, поліпшує її обробку та опір корозії [1].

У сучасній металургійній промисловості, найбільш розповсюдженим способом виробництва феротитанових сплавів, є алюмінотермічний.

Одним з основних недоліків такого способу – є утворення значної кількості шлаку (близько 1,3 кг/кг FeTi) [2]. Переробка цих шлаків може проводитись до відновлення шлаку з виробництвом сілікотитану [3], однак така технологія достатньо складна та витратна, тому зазвичай, їх складують на шлакових відвалах, що значно погіршує екологічне становище. У той самий час, ці шлаки містять значну кількість цінних елементів, що дозволяє переробляти шлак АВФ у керамічній промисловості, зокрема при виробництві керамічних пігментів.

Основною складовою шлаків алюмінотермічного виробництва феротитану є оксид алюмінію, концентрація якого коливається в межах від 55 до 90 % [4]. Вміст інших компонентів визначається хімічним складом рудних концентратів, флюсів і відновлюваністю шихти.

Стабільність хімічного складу вихідної сировини (ільменітового концентрату, алюмінієвого порошку,

вапна та титанових відходів) забезпечує рівний хід алюмінотермічного процесу, а також однорідність складу і властивостей отриманого шлаку, що є важливим фактором для подальшого його використання, зокрема в керамічній технології.

На сьогоднішній день при отриманні керамічних пігментів досить гостро стоїть проблема щодо зниження собівартості продукції, оскільки технічно чисті компоненти, що традиційно використовуються, мають високу вартість, а їх тугоплавкість значною мірою обумовлює ще і підвищення температури синтезу зазначених барвників.

Найбільш ефективним шляхом вирішення зазначеної проблеми є залучення у виробництво якісно нових сировинних матеріалів, в тому числі і вторинних.

Серед відомих керамічних барвників пігменти шпінельного типу, завдяки особливостям кристалічної структури, характеризуються стійкістю до дії високих температур і агресивних склорозплавів, а також широкою колірною гамою. Їх синтез проводять в різних системах з використанням в якості основної сировини оксиду алюмінію. Крім того, такі пігменти часто містять і діоксид титану [5].

Тому метою даної роботи було проведення комплексних фізико-хімічних досліджень шлаку алюмінотермічного виробництва феротитану для встановлення доцільності його подальшого використання в якості заміника технічно чистої сировини при виготовленні керамічних пігментів зі структу-

рою шпінелі.

Експериментальна частина

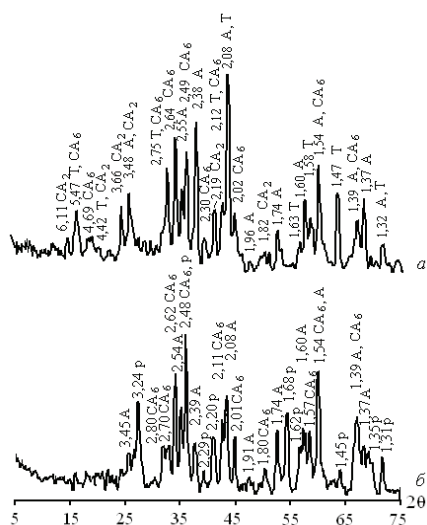
У якості об'єкту досліджень в роботі використували шлак алюмініотермічного виробництва феротитану (Дніпродзержинськ), хімічний склад якого представлений в таблиці.

Таблиця. Дані хімічного аналізу проби дослідного шлаку алюмініотермічного виробництва феротитану (АВФ)

Найменування та вміст (мас. %) компонентів						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO	CaO	FeO	MgO	Сума
2,89	71,50	17,64	5,74	1,53	0,70	100

Згідно даних проведеного хімічного аналізу основними компонентами дослідного шлаку АВФ є оксиди алюмінію і титану, загальний вміст яких становить близько 90 мас. %. Також необхідно відзначити, що залізо знаходиться в формі двовалентного оксиду, кількість якого порівняно невелика і складає 1,53 мас. %.

Для повної і детальної інформації щодо шлаку АВФ, як потенційного джерела сировини в пігментній технології, не достатньо мати лише дані їх хімічного складу. Хімічний аналіз, зокрема, не дозволяє врахувати того факту, що один і той же оксид може входити одночасно до складу декількох складних сполук чи бути представлений у формі різних модифікацій. Ці ж фактори безумовно є важливими з точки зору термічної активності матеріалу в процесі випалу і формування кінцевого кристалофазового складу пігментів. Тому доцільно застосовувати комплекс фізико-хімічних досліджень, особливу увагу при цьому приділяючи вивченню мінералогічного складу шлаку.



2θ – кут Брега (град.)
 А – α-Al₂O₃; Т – TiO; CA₆ – CaO·6Al₂O₃; CA₂ – CaO·2Al₂O₃; р – TiO₂ (рутил)
Рис. 1. Рентгенофазовий аналіз шлаку феротитанового виробництва: а – вихідного; б – термообробленого при 1300 °С

Рентгенофазовим аналізом встановлено (рис. 1), що мінералогічно оксид алюмінію в дослідному шлаці переважно представлений фазами корунду (α-Al₂O₃) і лужноземельного β-глинозему (гексаалюмінат кальцію – CaO·6Al₂O₃), з характерними для них дифракційними максимумами при d·10⁻¹⁰ = 3,48; 2,08; 2,55; 1,60 м, а також d·10⁻¹⁰ = 2,64; 2,49; 2,13; 1,39 м відповідно. Крім того, зафіксовано невелику кількість діалюмінату кальцію (d·10⁻¹⁰ = 4,42; 3,66; 3,48 и 2,19 м). Оксид титану у вихідному шлаці, в основному, знаходиться у двовалентній формі (TiO).

Характер рентгенограми, а саме: висока інтенсивність дифракційних максимумів, відповідних кристалічних з'єднань, свідчить про практично повну відсутність в дослідному шлаці аморфної складової, що можна зв'язати з низьким вмістом у вказаній системі склоутворювача – діоксиду кремнію (2,89 мас. % – див. дані таблиці). Як наслідок, шлаковий розплав, який утворюється в процесі виплавлення феротитану, при охолодженні практично повністю кристалізується.

На рентгенограмі шлаку, випаленого при 1300 °С (рис. 1б) фіксується посилення рефлексів, які характерні гексаалюмінату кальцію, і одночасно зниження інтенсивності дифракційних максимумів діалюмінату кальцію корунду. Це свідчить про взаємодію CaO·2Al₂O₃ і α-Al₂O₃ з утворенням фази CaO·6Al₂O₃. Гексаалюмінат кальцію, в свою чергу, володіє більш високою термічною активністю у порівнянні з γ- і α-формою Al₂O₃.

В продуктах термообробки дослідного шлаку також має місце діоксид титану у вигляді рутилу (d·10⁻¹⁰ = 3,24; 2,20; 1,68 и 1,35 м), який утворюється внаслідок окиснення оксиду титану (II) в процесі випалі в середовищі повітря. При цьому на кривій диференційно-термічного аналізу шлаку АВФ (рис. 2) відмічається екзоэффект з максимумом при 660 °С, який супроводжується збільшенням маси дослідної проби в температурному інтервалі 450–900 °С в цілому приблизно на 4 %, зафіксованим на кривих TG и DTG.

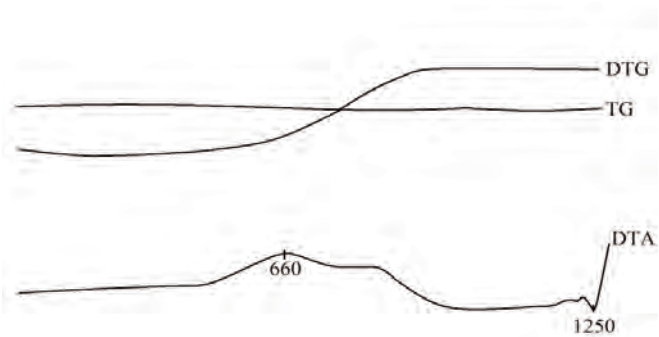


Рис. 2. Диференціально-термічний аналіз шлаку АВФ

Ендотермічний ефект при температурі 1250 °С можна пояснити утворенням в системі невеликої кількості рідкої фази внаслідок плавління легкоплавких евтектик за участю переважно діоксиду кремнію,

а також оксидів заліза, кальцію і магнію.

Для виявлення структурних особливостей у шлаці АВФ використовували метод інфрачервоної спектроскопії. Отриманий в області 400–1000 см⁻¹ спектр має складний характер (рис. 3), враховуючи багатокомпонентність і полімінеральність матеріалу, що аналізується.

Однак, не зважаючи на це, все ж можливо виділити наступні закономірності.

Так, за характером спектра дослідного шлаку можна робити висновок про чітко виражену диференціацію його структурних угруповань, що свідчить про домінування кристалічних фаз і знаходиться у кореляції з даними РФА (див. рис. 2).

Зокрема, у спектрі дослідного шлаку спостерігається область інтенсивного поглинання у діапазоні 750–1000 см⁻¹ з максимумами при 805 і 880 см⁻¹, а також різко виражена широка смуга з частотою 710 см⁻¹, які характерні відповідно для ν_{as} і ν_s коливань зв'язку Al–O–Al в алюмокисневих тетраедрах, що утворюють тримірний каркас у різних алюмінатах лужноземельних металів [6].

За валентні коливання зв'язку Al–O у конденсованих октаедрах [AlO₆] відповідає ряд ліній в інтервалі 500–650 см⁻¹. Катіони Al³⁺, які знаходяться в октаедричному оточенні іонів кисню, утворюють просторову сітку у корунді, а також наряду з тетраедрами [AlO₄] містяться у β-формах Al₂O₃ [7].

Для спектру корунда характерна й інтенсивна полоса при 445 см⁻¹, яку також можна віднести до частоти Al–O коливань в алюмокисневих октаедрах.

До області поглинання 500–650 см⁻¹, напевне, потрапляють і коливання зв'язку Ti–O в оксиді титану, які мають достатньо високий ступінь іонності. За валентні ж коливання у кальційкисневих поліедрах діалюмінату та гексаалюмінату кальцію, вочевидь, відповідає інтенсивна полоса з максимумом 405 см⁻¹.

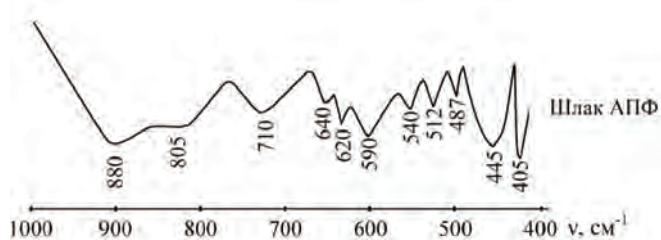


Рис. 3. Спектрограма проби шлаку алюмініотермічного виробництва феротитану

Висновки

Таким чином, в результаті проведених фізико-хімічних досліджень встановлені особливості хіміко-мінералогічного складу вторинного

матеріалу алюмініотермічного виробництва феротитану.

Високий вміст оксидів алюмінію і титану в шлаці дозволить повністю замінити або значно зменшити витрати відповідних технічно чистих компонентів при проектуванні складів керамічних пігментів шпінельного типу з широким спектром забарвлення (насамперед синьо-зеленого і коричневого ряду).

Крім того, зосередження оксиду алюмінію у формі гексаалюмінату кальцію, що володіє високою термічною активністю по відношенню до окремих компонентів пігментних шихт (в тому числі і забарвлюючих), сприятиме суттєвому зниженню температури формування заданого кристалофазового складу пігментів.

Керамічні пігменти, отримані з використанням шлаку АВФ, можуть широко застосовуватись для забарвлення склоподібних покриттів різного призначення, а також у надглазурному та підглазурному декоруванні.

Бібліографічний список

1. Гудремон Э.А. Специальные стали. Т. 2. – М.: Металлургия, 1966. – 540 с.
2. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, Н.В. Мальков – М.: Металлургия, 1995. – 592 с.
3. Алюминотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.
4. Плинер, Ю.Л. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. – М.: Металлургия, 1963. – 165 с.
5. Керамические пигменты / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
6. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов [Текст]. – Л.: Наука, 1968. – 123 с.
7. Колебательные спектры сложных окислов / А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатьев. – Л.: Наука, 1975. – 296 с.

Поступила 11.12.2012