

## ВЫПЛАВКА ТИТАНОВОГО ШЛАКА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СВАРОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Ф. К. Биктагиров, В. А. Шаповалов, А. В. Гнатушенко,  
А. П. Игнатов, Н. В. Скорина, А. В. Веретильник

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.  
03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследованы особенности выплавки титанового шлака для использования в сварочном производстве из ильменитового концентрата как заменителя рутилового. Показано, что для обеспечения стабильного фазового состава получаемого титанового шлака, исключающего саморассыпание, необходимо поддерживать остаточное количество оксидов железа в нем на уровне 5,0 мас. %. Опробован двухстадийный способ получения титанового шлака с предварительным твердофазным восстановлением железа на первой стадии. Получен титановый шлак, содержащий 80...85 % оксида титана, пригодный для использования в качестве заменителя рутилового концентрата при производстве электродов для сварки углеродистых и низколегированных сталей. Библиогр. 5, табл. 5, ил. 1.

**Ключевые слова:** сварочные электроды; рутиловый концентрат; ильменитовый концентрат; плавка; твердофазное восстановление; титановый шлак; химический состав

Одним из важнейших компонентов покрытий сварочных электродов является рутиловый концентрат (более 94 %  $TiO_2$ ). Количество рутилового концентрата в шихте наиболее массовых электродов с рутиловым и рутил-целлюлозным типами покрытия для сварки углеродистых и низколегированных сталей составляет от 35 до 55 %, в шихте электродов с целлюлозным типом покрытия — от 20 до 50 %, в шихте электродов с рутиловым типом покрытия для сварки высоколегированных сталей — от 20 до 40 %. Также рутиловый концентрат в небольших количествах (до 10 %) может входить в состав шихты электродов с основным типом покрытия.

Учитывая большие объемы производства подобных электродов, потребность в рутиловом концентрате для нужд сварочного производства довольно высока. Однако высокая его стоимость по сравнению с другими минеральными составляющими покрытий сказывается на себестоимости производства электродов. Частичная или полная замена рутилового концентрата на более доступный и дешевый титаносодержащий ильменитовый концентрат приводит к существенному ухудшению сварочно-технологических и санитарно-гигиенических свойств электродов. Наиболее перспективным решением снижения затрат на производство электродов для сварки углеродистых и низколегированных сталей может быть использование вместо рутилового концентрата получаемого из ильменитового синтетического

рутила (92...98 %  $TiO_2$ ) или титанового шлака (более 80 %  $TiO_2$ ).

Синтетический рутил и титановый шлак являются полуфабрикатами (сырьем) для производства диоксидов титана и титановой губки. Производство синтетического рутила, как правило, двухстадийное и довольно сложное (восстановительный обжиг и затем кислотное выщелачивание). Титановый шлак получают рудовосстановительной электроплавкой ильменитовых концентратов. Суть плавки заключается в избирательном восстановлении из ильменита железа, за счет чего получаемый шлак обогащается оксидом титана, содержание которого достигает 80 % и более, а содержание оксида железа обычно не превышает 5 %. Для этого в шихту вводится углеродосодержащий восстановитель, чаще всего молотый кокс. Оксиды железа, будучи в условиях проводимой плавки термодинамически менее стойкими, чем оксиды титана, восстанавливаются в первую очередь с образованием металлической фазы [1]:



При этом частично восстанавливается и титан до низших его оксидов  $TiO$  и  $Ti_2O_3$ . Промышленное производство титановых шлаков с последующим их использованием для получения титановой губки в Украине существует на КП «Запорожский титаново-магний комбинат» (ЗТМК).

Имеются сведения об использовании рядом производителей электродов в Китае, России, Казахстане и Украине титановых шлаков взамен рутилового концентрата [2]. Причем состав этих

Т а б л и ц а 1. Содержание основных компонентов в титановом шлаке, мас. %

Номер эксперимента	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1	84,5	3,08	2,71	1,60	4,5	0,53	1,06	0,33	0,016	0,045
2	85,0	1,59	2,68	1,21	6,0	0,57	1,14	0,20	0,012	0,022
3	84,5	1,93	3,07	2,35	4,8	0,47	0,97	0,27	0,020	0,067

шлаков по имеющимся, преимущественно рекламным, публикациям значительно отличается у различных производителей. Кроме того отсутствуют сведения о технологии получения титановых шлаков и особенностях их использования в сварочном производстве.

Учитывая, что при производстве сварочных электродов помимо рутила в состав их покрытия входят и другие минеральные компоненты, такие как мрамор, полевои шпат, кварц, каолин и др., требования к их составу могут значительно отличаться от требований к составу титанового шлака, предназначенного для получения титановой губки. Это дает принципиальную возможность корректировать состав такого шлака путем введения в него в процессе выплавки тех или иных составляющих, положительно сказывающихся на шлакообразовании и других характеристиках сварочного процесса.

Целью настоящей работы является изучение некоторых особенностей выплавки титанового шлака, предназначенного для применения в качестве заменителя рутила при производстве сварочных электродов.

Исследования и эксперименты осуществляли с использованием электрошлаковой установки А-550 (колонна с устройством крепления электрода и механизм его перемещения) и трансформатора переменного тока ТШС-3000/3 с установленной мощностью 260 кВА, подключенного по однофазной схеме. Для проведения опытных плавки использовали плавильные емкости, представляющие собой графитовые тигли с диаметром плавильного пространства 180 и 260 мм, зафурерованные в металлический кожух. В качестве токоподводов служили графитированные электроды диаметром 75 и 150 мм соответственно.

Исследования выполняли с применением ильменитового концентрата Вольфгорского горно-металлургического комбината. Спектральный химический состав его в пересчете на содержание наиболее стабильных оксидов следующий,

мас. %: TiO<sub>2</sub> — 65,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 26,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,73; SiO<sub>2</sub> — 1,45; CaO — 0,21; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,66; MnO — 1,04; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,35; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,23; S — 0,05.

В качестве восстановителя использовали молотый кокс с зольностью 10,4 % и содержанием серы 0,62 мас. %. Кроме восстановителя и ильменита в состав шихты в небольших количествах вводили так называемый флюсующий компонент — оксид кальция в виде негашеной извести, известняка или мрамора. Оксид кальция в высокотитанистых шлаках обеспечивает повышение их электросопротивления и снижение температуры плавления, что облегчает сам процесс плавки и слив получаемого продукта.

Количество ильменитового концентрата на одну плавку составляло 6 или 12 кг. Плавки проводили путем постепенной подачи в плавильное пространство небольших порций шихты. В качестве флюсующего компонента первоначально использовали негашеную известь. Выплавленный титановый шлак вместе с восстановленным металлом сливали из тигля. После отработки технологических параметров процесса, включая рабочее напряжение, ток и время плавки, были получены образцы титанового шлака, состав которых приведен в табл. 1, а состав восстановленного железа в табл. 2.

Количество восстановленного металла составило примерно 15 % от массы задаваемого на плавку ильменитового концентрата. Основа его — железо с небольшими примесями других элементов. По сути это слаболегированный чугуи с повышенным содержанием фосфора.

Выявленный титановый шлак по составу близок шлаку, полученному в отдельных экспериментах при исследовании особенностей плавки ильменитового концентрата в электродуговой печи постоянного тока [3]. Он имеет высокое содержание оксидов титана (в пересчете на TiO<sub>2</sub> более 80 %) и низкое оксидов железа (2...3 %), может быть опробован в качестве компонента покрытия сварочных электродов как заменитель рутила и

Т а б л и ц а 2. Химический состав металла, мас. %

C	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Si	Al	Cu	P	S
2,0...3,0	95,0...98,0	0,2...0,9	0,1...0,25	0,5...2,2	0,1...0,4	0,1...0,4	0,08...0,1	0,03...0,15	0,24...0,42	0,09...0,1

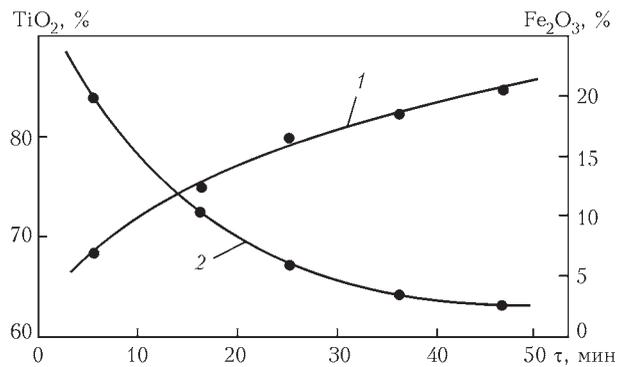
представляет собой слегка пористый продукт, который легко дробится. С течением времени такой шлак частично рассыпается в порошок фракцией от 0,5 до 2,0...3,0 мм. Способность титановых шлаков к саморассыпанию определяется соотношением содержания в них низших и высших оксидов титана и остаточным содержанием оксидов железа [4, 5]. Поэтому в дальнейшем выплавку такого шлака осуществляли с расчетом меньшего восстановления железа. Это возможно за счет сокращения времени плавки. На рисунке приведены данные изменения содержания оксида титана и оксида железа в шлаке при плавке ильменитового концентрата (12 кг) в тигле диаметром 260 мм от общей продолжительности процесса.

Учитывая замедление скорости восстановления железа по ходу плавки, с точки зрения снижения расхода электроэнергии, также нецелесообразно добиваться очень низких остаточных содержаний оксида железа.

Химический состав полученного шлака с расчетным содержанием оксида железа на уровне 5 мас. % приведен в табл. 3.

Как видно, в титановом шлаке количество оксида титана довольно высокое (около 80 %), поэтому он также может представлять интерес для производителей сварочных электродов. Этот шлак практически не рассыпается при охлаждении и последующем хранении. Обращает на себя внимание сравнительно низкое содержание в шлаке фосфора и серы, что важно для обеспечения химического состава металла сварного шва по этим элементам на требуемом уровне. Наличие в титановом шлаке оксидов марганца, хрома и ванадия в случае их восстановления при сварке позволит снизить расход ферромарганца при изготовлении обмазки для электродов, а также улучшить свойства сварного соединения за счет микролегирования металла шва хромом и ванадием.

Согласно имеющимся в литературе сведениям стабилизация фазового состава титанового шлака и исключение его саморассыпания достигается за счет увеличения содержания в его составе оксида кальция. Использование титанового шлака с повышенным количеством CaO как заменителя рутила может служить фактором улучшения процесса шлакообразования при сварке. Поэтому



Изменение содержания оксидов титана (1) и железа (2) при выплавке титанового шлака

были проведены исследования по выплавке шлака с более высоким содержанием оксида кальция.

Однако двух- и даже трехкратное увеличение количества извести в исходной шихте не позволило добиться стабильных результатов по содержанию CaO в конечном шлаке. Связано это с высокой дисперсностью извести и ее легковесностью, вследствие чего именно этот компонент шихты наиболее подвержен пылеуносу. Поэтому для выплавки титанового шлака с повышенным содержанием CaO необходимо применять вместо извести молотый известняк или мрамор. Кроме того, для снижения пылеуноса рекомендуется предварительная подготовка шихты путем ее грануляции или брикетирования [6].

С использованием известняка в качестве флюсующего компонента и предварительным брикетированием шихты на валковом прессе с применением в качестве связующего компонента жидкого стекла был выплавлен титановый шлак с повышенным содержанием CaO (табл. 4).

Брикетирование шихты позволило снизить потери на пылеунос и обеспечило стабилизацию состава по основным элементам, но при этом в шлаке возросло содержание оксида кремния, входящего в состав связующего компонента. Увеличение содержания оксида кальция в титановом шлаке привело к относительному снижению в нем других компонентов, в том числе и оксида титана. По сравнению с экспериментами, когда использовали известь, возросли затраты электроэнергии на плавку, что связано как с увеличением в шихте массы флюсующего компонента, так и с затратами энергии на разложение карбоната кальция. Поэтому экономическую целесообразность выплавки

Таблица 3. Химический состав титанового шлака, мас. %

Номер эксперимента	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1	79,4	5,6	4,9	1,79	4,6	0,89	1,24	0,34	0,008	0,037
2	81,1	4,5	4,7	1,28	5,4	0,76	1,05	0,32	0,010	0,017

Т а б л и ц а 4. Химический состав титанового шлака с повышенным содержанием оксида кальция, мас. %

Номер эксперимента	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1	77,5	2,8	4,5	5,0	8,6	0,26	0,53	0,16	0,018	0,046
2	74,8	4,1	3,0	4,4	10,3	0,60	0,87	0,28	0,008	0,049
3	71,9	3,7	3,9	4,7	13,0	0,68	0,90	0,29	0,006	0,02

титанового шлака с повышенным содержанием CaO можно будет оценить только по результатам применения его при изготовлении сварочных электродов.

Выплавка из ильменитового концентрата титанового шлака требует значительных затрат электроэнергии, которые в проведенных экспериментах составляли от 5 до 6 кВт·ч/кг шихты. С увеличением мощности плавильной печи эти затраты будут уменьшаться и для каждой установки необходимо выбирать оптимальные энергетические режимы плавки. Например, в многотоннажных печах ЗТМК расход электроэнергии составляет порядка 2,0...2,5 кВт·ч/кг шихты [7].

Затраты электроэнергии непосредственно на плавку могут быть снижены за счет проведения операции предварительного твердофазного восстановления железа. В этом случае подготовленная шихта выдерживается при температурах, когда интенсивно протекает реакция взаимодействия углерода восстановителя с оксидом железа. Полученный материал, содержащий восстановленное железо, плавится в электропечи с разделением металлической и шлаковой фаз.

Эксперименты по такой схеме выплавки титанового шлака показали, что при выдержке смеси ильменита (6 кг), кокса и известняка при температуре 1100 °С в течение 3 ч, последующего охлаждения в печи до 150...200 °С и далее на воздухе масса шихты уменьшается на 1,25...1,3 кг. Происходит это за счет испарения влаги, разложения карбоната кальция и восстановления оксидов железа. Согласно расчетам степень восстановления железа при таких режимах составляет от 60 до 65 %. При плавке шихты, прошедшей твердофазное восстановление, расход электроэнергии сократился на 35...40 %. Резко снизились потери на пылеунос ввиду того, что после высокотемпературной обработки получается частично спекшийся не пылевидный материал. Содержание оксида титана в выплавленном шлаке колебалось от 65 до 70 %, т. е. дополнительного восстановления железа при плавке практически не происходило. Это может быть связано с рядом причин, в том числе с изменением температурных условий процесса плавки. Тем не менее, данное направление получения из ильменита титанового шлака представ-

ляется перспективным с точки зрения сокращения производственных издержек. Возможно следует проводить твердофазное восстановление при других условиях и добиваться на этой стадии более полного восстановления железа. Также необходимо уточнить температурно-кинетические условия восстановления железа на второй стадии с целью достижения требуемого содержания оксида титана в конечном продукте.

Предварительные испытания выплавленного при выполнении данной работы титанового шлака с содержанием TiO<sub>2</sub> 80...85 % в качестве компонента обмазки электродов, предназначенных для сварки низколегированных сталей, показали возможность обеспечения сварочно-технологических свойств и качества металла шва на уровне, характерном для электродов с использованием рутилового концентрата.

**Список литературы**

1. Васютинский Н. А. Титановые шлаки. — М.: Metallurgiya, 1972. — 208 с.
2. Пат. 2226458 РФ. Состав электродного покрытия / Е. С. Альхимович и др. — Оpubl. 10.04.2004.
3. Проценко В. М., Середя Б. П., Кругляк И. В. Исследование процесса плавки ильменитового концентрата в электродуговой печи постоянного тока // Наукові праці ЗГІА «Металургія». — 2014. — Вип. 31. — С. 73–77.
4. Metallurgiya titana / В. А. Гармата и др. — М.: Metallurgiya, 1968. — 644 с.
5. Резниченко В. А. Электротермия титановых руд. — М.: Наука, 1969. — 208 с.
6. О подготовке ильменитовых концентратов к плавке / Г. А. Колобов и др. // Наукові праці ЗГІА «Металургія». — 2009. — Вип. 19. — С. 23–27.
7. Электрические параметры процесса выплавки титановых шлаков / Ю. В. Поплавский и др. // Там же. — 2009. — Вип. 20. — С. 51–55.

**References**

1. Vasyutinsky N. A. Titanovye shlaki. — M.: Metallurgiya, 1972. — 208 s.
2. Pat. 2226458 RF. Sostav elektrodnoogo pokrytiya / Ye. S. Alkhimovich i dr. — Opubl. 10.04.2004.
3. Protsenko V. M., Sereda B. P., Kruglyak I. V. Issledovaniye protsessa plavki imelnitovogo kontsentrata v elektrodugovoy pechi postoyannogo toka // Naukovi pratsi ZGIA «Metallurgiya». — 2014. — Vyp. 31. — S. 73–77.
4. Metallurgiya titana / V. A. Garmata i dr. — M.: Metallurgiya, 1968. — 644 s.
5. Reznichenko V. A. Elektrotermiya titanovykh rud. — M.: Nauka, 1969. — 208 s.

6. *O podgotovke ilmenitovykh kontsentrator k plavke* / G. A. Kolobov i dr. // Naukovi pratsi ZGIA «Metalurgiya». — 2009. — Vyp. 19. — S. 23–27.
7. *Elektricheskiye parametry protsessa vyplavki titanovykh shlakov* / Yu. V. Poplavsky i dr. // Naukovi pratsi ZGIA «Metalurgiya». — 2009. — Vyp. 20. — S. 51–55.

### ВИПЛАВКА ТИТАНОВОГО ШЛАКУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ЗВАРЮВАЛЬНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Ф. К. Біктагіров, В. О. Шаповалов, О. В. Гнатушенко, А. П. Ігнатов, М. В. Скорина, О. В. Веретільник

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, г. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Досліджено особливості виплавки титанового шлаку для використання у зварювальному виробництві із ільменітового концентрату як заміника рутилового. Показано, що для забезпечення стабільного фазового складу одержуваного титанового шлаку, що виключає саморозсіпання, необхідно підтримувати залишкову кількість оксидів заліза в ньому на рівні 5,0 мас. %. Випробувано двохстадійний спосіб отримання титанового шлаку із попереднім твердофазним відновленням заліза на першій стадії. Отримано титановий шлак, що містить 80...85 % оксиду титану, придатний для використання в якості заміника рутилового концентрату при виробництві електродів для зварювання вуглецевих і низьколегованих сталей. Бібліогр. 5, табл. 5, іл. 1.

**Ключові слова:** зварювальні електроди; рутиловий концентрат; ільменітовий концентрат; плавка; твердофазне відновлення; титановий шлак; хімічний склад

### MELTING OF TITANIUM SLAG FOR USE IN WELDING PRODUCTION

F.K. Baktigirov, V.A. Shapovalov, A.V. Gnatushenko, A.P. Ignatov, N.V. Skorina, A.V. Veretilnik

E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Peculiarities of melting of titanium slag from ilmenite concentrate as a substitute for rutile one for applying in welding production are investigated. It is shown that to provide a stable phase composition of the produced titanium slag, avoiding the self-dispersal, it is necessary to maintain a residual amount of iron oxides in it at the level of 5.0 wt.%. Two-stage method of producing the titanium slag with a preliminary hard-phase recovery of iron at the first stage was tested. The titanium slag was produced, containing 80...85 % of titanium oxide, suitable for application in the substitution of rutile concentrate in manufacture of electrodes for welding carbon and low-alloy steels. Ref. 5, Tables 5, Figure 1.

**Key words:** welding electrodes; rutile concentrate; ilmenite concentrate; melting; hard-phase recovery; titanium slag; chemical composition

Поступила 15.02.2017



**ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ.** — Киев: Наукова думка, 2016. — 220 с.

В монографии рассмотрены научные и прикладные аспекты выращивания монокристаллов тугоплавких металлов с применением плазменного и индукционного источников нагрева. Приведены наиболее распространенные методы их получения и установки для выращивания. Показаны преимущества комбинированного плазменно-индукционного нагрева в технике выращивания крупных профилированных монокристаллов тугоплавких металлов, в частности вольфрама и молибдена.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области физики металлов, металлургии и исследования тугоплавких металлов, а также аспирантов и студентов высшей школы соответствующих специальностей.

*Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала*