

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОТИТАНИСТЫХ ШЛАКОВ

**А.В. Асанов, И.В. Аношкин, Н.В. Мальков, А.В. Сенин, А.В. Роцин**

Железотитановые руды Южно-Уральских месторождений относятся к среднетитанистым. Отношение  $Fe/TiO_2$  в концентратах из этих руд составляет 4...6. В связи с этим получение чугуна из них в доменных печах практически не возможно [1].

Южно-Уральские железотитановые концентраты предлагается перерабатывать по двухстадийной схеме, предусматривающей на первой стадии карботермическую твердофазную металлизацию концентрата, а на второй - жидкофазное разделение продукта металлизации на ванадиевый чугун и титановый шлак [2]. Полнота протекания процесса жидкофазного разделения металла и шлака в значительной степени определяется вязкостью образующегося шлака.

В связи с этим целью данной раздела работы является экспериментальное исследование влияния химического состава и температуры на вязкость шлаков системы  $TiO_2-CaO-SiO_2-FeO-MgO-Al_2O_3$  и получению математической зависимости вязкости шлака от его состава в виде полинома n-й степени:

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j + \dots,$$

где  $y$  - параметр оптимизации шлака (вязкость);  $x_i$  - процентное содержание компонентов;  $b_i$  - коэффициенты полинома, характеризующие влияние компонента шлака на параметр оптимизации;  $b_{ij}$  - коэффициенты парного взаимодействия компонентов.

Ранее проводились исследования свойств шлаков флюсовой плавки титаномагнетитовых руд в РВП, содержащих около 60 %  $TiO_2$ . Шлаки бесфлюсовой плавки содержат до 90 %  $TiO_2$ . Свойства этих шлаков не исследовались.

В данной работе изучали свойства шлаков содержащих от 55 до 95,5 %  $TiO_2$ .

Для определения влияния компонентов шлака на вязкость и температуру затвердевания и нахождения уравнений связи свойств шлака с его составом в виде полинома в работе был применен метод полного факторного эксперимента (ПФЭ) [3]. Для выполнения ПФЭ была составлена матрица планирования. Базой для составления матрицы служил химический состав шлака, полученный в результате расчета материального баланса процесса переработки железотитанового концентрата по двухстадийной схеме и в результате лабораторных экспериментов по реализации двухстадийной схемы [2].

При расчете материального баланса и в лабораторных экспериментах использовался медведевский железотитановый концентрат, содержащий 58 %  $Fe_{общ}$ , 12,6 %  $TiO_2$ , 0,8 %  $V_2O_5$ , 3,0 %  $SiO_2$ , 0,15 %  $CaO$ , 1,8 %  $MgO$ , 0,2 %  $MnO$ , 0,3 %  $Cr_2O_3$ , 2,6 %  $Al_2O_3$  и челябинский коксик. При расчете материального баланса считали (и это было подтверждено лабораторными экспериментами), что при твердофазном восстановлении степень восстановления железа и ванадия 100%, а титана 0%. Шлак, получаемый при жидкофазном разделении металлизированного концентрата содержит 5,0 %  $FeO$ , 15,0 %  $SiO_2$ , 10,0 %  $CaO$ , 10,0 %  $Al_2O_3$ , 2,0 %  $MgO$ , 58,0 %  $TiO_2$ .

Изменяющимися добавками при составлении матрицы планирования являлись содержания оксидов  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  в расплаве. Матрица ПФЭ содержит 16 опытов плана (таблица).

Химический состав опытных шлаков

Номер шлака	Содержание компонентов, %					
	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
1	5	15	10	10	2	58
2	0,5	15	10	10	2	62,5
3	5	2	10	10	2	71
4	0,5	2	10	10	2	75,5
5	5	15	0	10	2	68
6	0,5	15	0	10	2	72,5
7	5	2	0	10	2	81
8	0,5	2	0	10	2	85,5
9	5	15	10	0	2	68
10	0,5	15	10	0	2	72,5
11	5	2	10	0	2	81
12	0,5	2	10	0	2	85,5
13	5	15	0	0	2	78
14	0,5	15	0	0	2	82,5
15	5	2	0	0	2	91
16	0,5	2	0	0	2	95,5

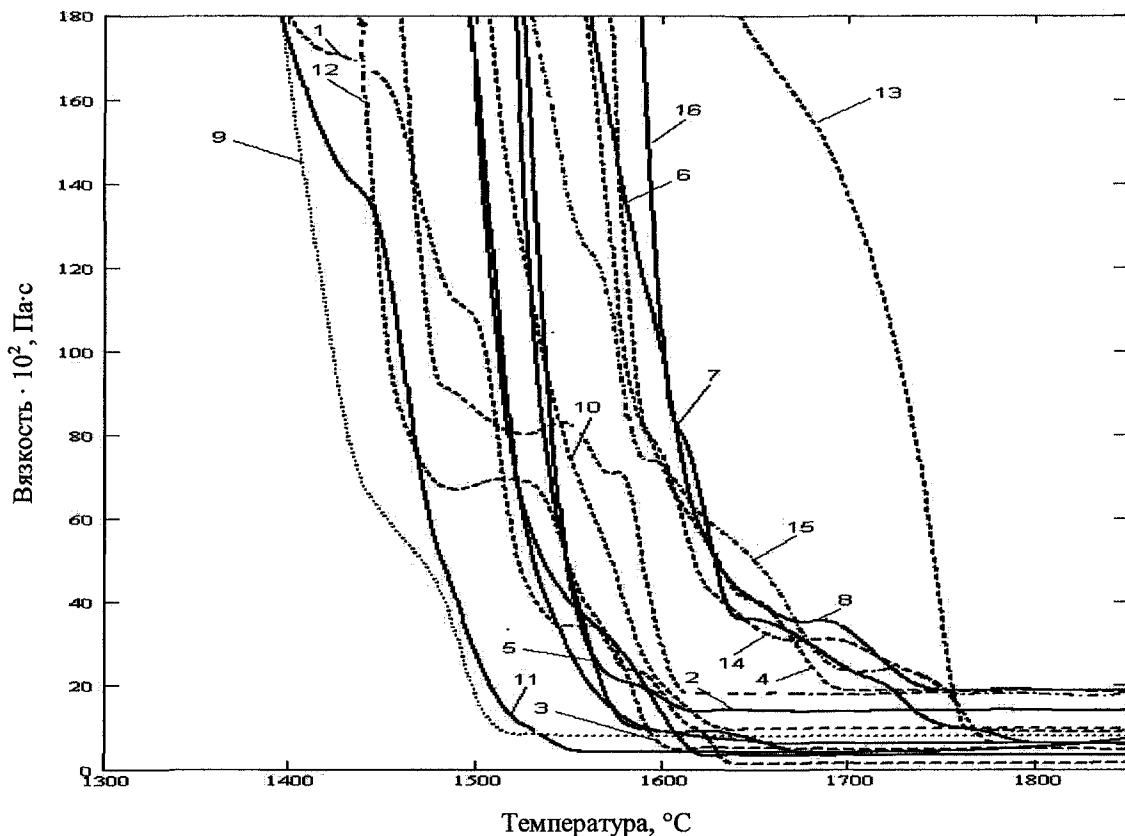


Рис. 1. Влияние температуры на вязкость опытных шлаков. Цифры у линий - номера шлаков в таблице

Для исследования вязкости опытных шлаков в работе использовали вибрационный вискозиметр [4].

Опытные шлаки составлялись из химически чистых оксидов  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ .

Результаты определения вязкости приведены на рис. 1. Характер зависимости вязкости от температуры свидетельствует о том, что опытные шлаки короткие с высокой кристаллизационной способностью, вязкость их при охлаждении резко увеличивается в узком температурном интервале. Для обработки полученных данных была применена методика полного факторного эксперимента. Это позволило получить математическую зависимость вязкости от его состава для температуры 1800 °С. Она имеет вид:

$$\Delta \eta = -0,58 (\%FeO) + 0,05 (\%SiO_2) - 0,28 (\%CaO) + 0,1 (\%Al_2O_3).$$

Вязкость опытных шлаков уменьшается при увеличении в них содержания  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO$ , а увеличение содержания  $Al_2O_3$  приводит к повышению вязкости шлаков.

Для анализа полученных в экспериментах результатов при помощи программного комплекса «TERRA» [5] был выполнен термодинамический анализ процессов, протекающих в жидком шлаке при температуре 1500...1850 °С и общем давлении в системе равном 1 атм. Установлено, что в исследованном температурном интервале в шлаке могут присутствовать  $TiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_2O_3$  и туго-

плавкие титанаты алюминия и магния (рис. 2). Температура плавления  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  – 1860 °С,  $MgO \cdot TiO_2$  – 1680 °С,  $MgO \cdot Ti_2O_3$  – 1658 °С [6].

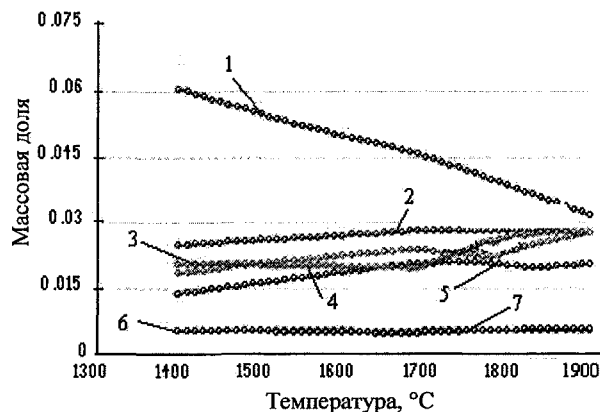


Рис. 2. Влияние температуры на содержание в шлаке  $TiO_2$  (1),  $Al_2TiO_5$  (2),  $Ti_3O_5$  (3),  $Ti_4O_7$  (4),  $Ti_2O_3$  (5),  $MgTiO_3$  (6),  $MgTi_2O_5$  (7)

Вязкость титановых шлаков определяется присутствием в расплаве титаноокислородных анионов [7]. Соотношение эффективных ионных радиусов  $Ti^{+4}$  (0,64 Å) и  $O^{-2}$  (1,32 Å) равно 0,485, что отвечает координационному числу 6. Таким образом, титан в шлаковом расплаве может образовывать комплексный анион  $TiO_6^{-8}$ , который является структурной составляющей химического соединения  $Ti_3O_5$  (аносовит).

Благодаря близости структурных комплексов ( $\text{TiO}_6^{8-}$ ) в жидком и твердом состоянии титановые шлаковые расплавы имеют высокую кристаллизационную способность. Анион ( $\text{TiO}_6^{8-}$ ) аналогично ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) является простым структурным образованием в расплаве, что обуславливает низкую вязкость жидких титановых шлаков.

Аносовит имеет сложный состав. Примеси, содержащиеся в шлаке, находятся в нем в виде твердого раствора. Возможны следующие варианты изоморфизма:  $\text{Ti}^{+4} + \text{Ti}^{+2} = 2\text{Ti}^{+3}$ ;  $\text{Ti}^{+3} \leftrightarrow \text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ;  $\text{Ti}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ .

Замена  $\text{Ti}^{+3}$  на  $\text{Al}^{+3}$  способствует увеличению вязкости расплава. Содержащийся в расплаве  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образует простые и не громоздкие анионы  $\text{AlO}_6^{9-}$ . Аналогично аниону  $\text{TiO}_6^{8-}$  они не должны увеличивать вязкость шлакового расплава. Однако при температуре плавкости вязкость высокотитановых шлаков определяется не только наличием сложных структурных комплексов, но и количеством взвеси кристалликов титановых минералов, их размерами, температурой плавления. Примеси, уменьшающие температуру плавления аносовита, будут уменьшать вязкость шлакового расплава ( $\text{FeO}$ ), а примеси, повышающие температуру плавления, будут увеличивать вязкость шлакового расплава ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ ) [7].

Таким образом, в результате выполненной работы исследовано влияние химического состава

на вязкость синтетических шлаков системы  $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-TiO}_2$ . Получена математическая зависимость вязкости от состава. В результате реализации ПФЭ определено влияние каждого компонента расплава на вязкость сложной системы.

### Литература

1. Пирометсилургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков - М: *Металлургия*, 1997.-432 с.
2. Роцин, А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд / А.В. Роцин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. - 2006.
3. Монтгомери, Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных / Д.К. Монтгомери; пер. с англ. - Л.: Судостроение, 1980. - 384 с.
4. Верушкин, В.В. Высокотемпературный вискозиметр для исследования вязкости расплавов тугоплавких шлаков / В.В. Верушкин, В.П. Грибанов.
5. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. - М.: Наука, 1982.-263 с.
6. Атлас шлаков: справ, изд. / пер. с нем. — М: *Металлургия*, 1985. - 208 с.
7. Резниченко, В.А. Электротермия титановых руд / В.А. Резниченко. - М: Наука, 1969. - 207 с.