

Д. э. н. **В. М. Рывин**<sup>1</sup>, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**<sup>2</sup> (✉),  
К. т. н. **А. А. Пономаренко**<sup>2</sup>, **С. И. Гильварг**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 669.168.002.33:666.76.001.8

# ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА. Часть 1. Вещественный состав и свойства титаноглиноземистых шлаков

Обобщены сведения и приведены результаты комплексных исследований по вещественному составу и свойствам титаноглиноземистых шлаков. Исследования проводились на протяжении нескольких десятилетий как отечественными специалистами, так и авторами настоящей статьи. Приведены химический, минеральный составы и свойства шлаков ферротитана. Отражен опыт применения и рассмотрены перспективные направления использования шлака ферротитана.

**Ключевые слова:** *алюминотермия, титаноглиноземистый шлак, шлак ферротитана, огнеупорные материалы, шпинель, корунд, бонит.*

## ВВЕДЕНИЕ

**З**а 70 лет производства ферротитана на Ключевском заводе ферросплавов шлак претерпел определенные изменения в химическом составе в связи с совершенствованием технологии производства и использованием новых видов минерального сырья. В настоящее время (период 2005–2016 гг.) среднее содержание главных оксидов в шлаке составляет, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56–70,  $\text{CaO}$  10–24,  $\text{TiO}_2$  8–20,  $\text{MgO}$  2–5,  $\text{FeO}$  0,5–3,0. Минеральный состав шлаков (табл. 1)

в основном может быть описан диаграммой состояния трехкомпонентной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{CaO}$  (рис. 1), в которой имеется 8 бинарных

соединений, представленных алюминатами и титанатами кальция. В связи с недостаточной изученностью остается дискуссионным вопрос о существовании и составе тройного соединения  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$  или  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$  на разрезе  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$  [3]. В системе установлено 7 эвтектик с температурами плавления 1347–1600 °С (табл. 2). Фигуративные точки, отражающие минеральную основу титаноглиноземистого шлака в малофлюсовый период плавки ферротитана, находятся в корундовой области, а в более позднее время — в поле бонита  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 1).

Таблица 1. Минеральный состав шлака ферротитана, мас. %

Корунд ( $\text{Al}_2\text{Ti}$ ) $_2\text{O}_3$	Бонит $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}_2\text{Ti})_2\text{O}_3$	Диалюминат кальция $\text{CaAl}_4\text{O}_7$	Оксид титана $\text{TiO}$	Оксид титана $\text{Ti}_2\text{O}_3$	Рутил $\text{TiO}_2$	Шпинель $\text{Mg}(\text{Al}_2\text{Ti})_2\text{O}_4$	Перовскит $\text{CaTiO}_3$	Металл (ферротитан) $\text{FeTi}$	Прочие	Источник
5–7	83	–	1,0	–	–	5–7	–	2–3	1–2	[1]
50–60	30–40	–	–	–	–	2–3	–	–	1–3	
									(стекло)	
5–6	72–73	7–8	–	–	6–7	–	5–7	–	–	[2]
~70	–	–	–	3,7	–	–	5,0	3,2	19,5 (стекло)	[3]
–	50–60	10–25	–	$\Sigma = 1–7$	–	5–10	2–3	–	–	[4]
–	66–68	15	$\Sigma = 10$	–	–	–	5–6	–	2–3	[5]
									( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )	
–	40–55	15–20	$\Sigma = 8–15$	–	5–7	–	–	–	5–15 ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )	[6]
–	35–40	30–35	$\Sigma = 4–6$	–	8–10	15–20	0,5	–	8–10	[7]
									( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ )	



В. А. Перепелицын  
E-mail: pva-vostio@bk.ru

Как известно, диаграммы состояния систем неорганических веществ отражают исключительно равновесный фазовый состав материалов, что далеко не всегда соответствует реальному минеральному составу, так как равновесное состояние

Таблица 2. Инвариантные точки системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  [8]

Фазы	Процесс	Состав, мас. %			Температура, °C
		CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	
$\text{CaO} + 3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Перитектика	57,0	33,5	9,5	1462
$3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{жидкость}$	»	53,5	39,5	7,0	1432
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	50,0	45,5	4,5	1369
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	47,0	49,0	4,0	1368
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	36,5	52,5	11,0	1534
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Перитектика	24,0	41,0	35,0	1558,5
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	20,0	24,0	56,0	1476,5
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + \text{жидкость}$	»	18,0	20,0	62,0	1435
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектика	19,0	13,0	68,0	1390
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	46,5	49,5	4,0	1380
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	36,5	52,5	11,0	1534
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	30,5	45,5	24,0	1600

фаз в оксидных и силикатных системах тугоплавких веществ часто не достигается по ряду причин: недостаточной дисперсности материалов или длительности твердофазного синтеза, инконгруэнтного характера плавления сложных соединений и др.

Главными минералами в малофлюсовых шлаках являются корунд  $(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$  (точнее, твердый раствор — сапфир) и свободные оксиды титана  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  с явным преобладанием первого. В небольшом количестве содержится титановый бонит  $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ . В шлаках второго (полнофлюсового) периода производства ферротитана, наоборот, преобладает такой же бонит, а корунд отсутствует совсем или имеется в незначительном количестве (до 5 %). В этом случае первично кристаллизующимся минералом является титаносодержащий бонит. При содержании  $\text{CaO}$  более 9 мас. % в современных шлаках совместно с бонитом имеются более основные алюминаты кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Наконец, при содержании  $\text{CaO}$  более 20 мас. % наряду с последними бинарными соединениями образуется майенит  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ .

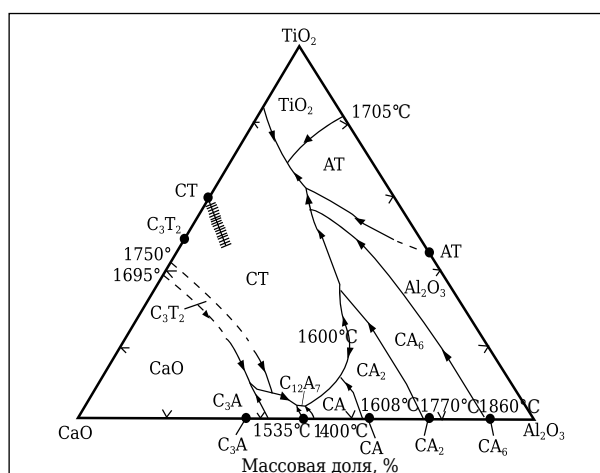


Рис. 1. Диаграмма состояния (поверхность ликвидуса) системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  [8]; - - - перовскитовые твердые растворы

На основании более детального физико-химического изучения систем  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}-\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и др., а также дополнительных пе-

Таблица 3. Химический состав и главные свойства минералов титаноглиноземистых шлаков

Минерал (соединение)	Содержание (теоретическое), мас. %						Температура, °C	Твердость		Химические свойства
	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$		по Моосу	абсолютная, $10^2$ МПа	
$\text{Al}_2\text{O}_3^*$	—	100	—	—	—	—	2050	9,0	206–243	Нерастворим в кислотах
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3^*$	8,4	91,6	—	—	—	—	1850	8,0	150–180	Гидравлически инертен
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	21,5	78,5	—	—	—	—	1770	6,5	85–90	Гидратируется медленно
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	35,4	64,6	—	—	—	—	1600	5,0	55–60	Гидратируется быстро
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	48,5	51,5	—	—	—	—	1450	4,0–4,5	40–45	Высокая скорость гидратации
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^*$	—	71,6	28,4	—	—	—	2135	8,0	150–180	Инертна ко всем кислотам
$\text{CaTiO}_3$	40,5	—	—	—	59,4	—	1970	5,5–6,0	70–80	Растворим в кислотах при нагревании
$\text{TiO}$	—	—	—	—	100	—	1890	6,0–6,5	80–90	Нерастворим в кислотах
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	100	—	1750	6,0–6,5	80–90	То же
$\text{TiO}_2$	—	—	—	—	100	—	1800	6,0–6,5	80–90	» »

\* Минералы в твердом растворе содержат изоморфную примесь  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

трографических и рентгенофазовых анализов в настоящее время в ферротитановых алюмини-термических шлаках известно около 20 минералов (соединений) различных классов: элементы (Ti, Fe,  $Fe_xTi_{1-x}$ ), простые оксиды ( $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), сложные оксиды ( $MgAl_2O_4$ ,  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ ,  $CaO \cdot Ti_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ), нитриды ( $TiN$ ,  $AlN$ ), сульфиды ( $CaS$ ) и силикаты ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ , стеклофаза). Химический состав и главные физико-химические свойства наиболее распространенных минералов приведены в табл. 3. Минеральный состав шлаков варьируется в широких пределах как в качественном, так и в количественном соотношении. Наиболее глубокие исследования бесфлюсовых шлаков выполнены Д. С. Белянкиным, В. В. Лапиным и другими [9], а более известковистых шлаков — А. В. Горохом и Л. Н. Русаковым [10].

Последние, в частности, в этих и других алюмини-термических шлаках выявили весьма широкое развитие процессов распада низших оксидов титана, хрома, ниобия и циркония с образованием металла и высшего оксида. Распад (диспропорционирование) происходит при охлаждении шлака с формированием характерных эмульсионных микроструктур (рис. 2, 3). Распад низших оксидов титана происходит необратимо по реакциям  $2TiO \rightarrow Ti + TiO_2$ ,  $2Ti_2O_3 \rightarrow Ti + 3TiO_2$ .

На рис. 2 показана типичная микроструктура современного титаноглиноземистого шлака, состоящего из титанистого бонита (>50 %), тройного соединения  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nTiO_2$  (~20 %),  $TiO$  (~10 %), шпинели  $Mg[Al,Ti]_2O_4$  и металлической фазы (образец I). Микроструктура образца II (см. рис. 3) характеризуется более сложным минеральным составом, представленным титаносодержащими минералами (перовскит, бонит, шпинель,  $CaO \cdot$

1 – тв. раствор $CaO \cdot 6Al_2O_3 + CaO \cdot TiO_2$ (30–35 %)			2 – $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (30 %)			3 – тв. раствор $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nTiO_2$ (10 %)			4 – $MgAl_2O_4$ (2–3 %)			5 – $CaO \cdot TiO_2$ (15 %)			6 – $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (3–5 %)			7 – интерметал-лид (сплав)		
Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Elem	Wt, %	At, %
MgO	3,00	6,60	MgO	0,89	1,87	MgO	3,37	6,60	MgO	26,38	46,85	MgO	0,27	0,45	MgO	1,36	2,33	O	12,31	28,60
$Al_2O_3$	77,49	67,46	$Al_2O_3$	74,36	61,65	$Al_2O_3$	40,04	30,96	$Al_2O_3$	67,70	47,55	$Al_2O_3$	3,10	2,07	$Al_2O_3$	37,61	25,37	Si	9,93	13,14
CaO	9,06	14,33	CaO	22,94	34,57	CaO	15,77	22,17	CaO	0,77	0,98	CaO	42,49	51,45	$SiO_2$	16,11	18,44	Ca	9,45	8,76
$TiO_2$	10,45	11,61	$TiO_2$	1,81	1,91	$TiO_2$	40,81	40,27	$TiO_2$	5,16	4,62	$TiO_2$	54,15	46,03	CaO	41,55	50,96	Ti	12,49	9,69
															$TiO_2$	3,37	2,90	Cr	54,08	38,65
																		Fe	1,73	1,15

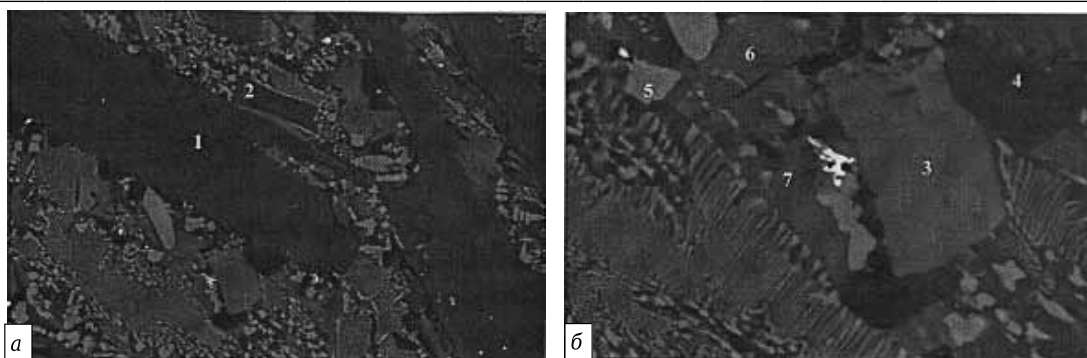


Рис. 2. Микроструктура образца I. РЭМ. Детектор BSE; а —  $\times 300$ ; б —  $\times 1000$

2 – тв. раствор $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nTiO_2$ (20 %)			3 – тв. раствор $CaO \cdot 6Al_2O_3 + CaO \cdot TiO_2$ (65 %)			4 – $MgAl_2O_4$ (5 %)		
Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %
MgO	2,37	4,74	MgO	2,54	5,66	MgO	26,11	46,62
$Al_2O_3$	41,77	33,09	$Al_2O_3$	77,80	68,44	$Al_2O_3$	68,08	48,06
CaO	13,26	19,10	CaO	8,05	12,88	CaO	0,22	0,28
$TiO_2$	42,61	43,07	$TiO_2$	11,60	13,02	$TiO_2$	5,59	5,03



Рис. 3. Микроструктура образца II. РЭМ. Детектор BSE.  $\times 100$

·  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ ),  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , геленитом  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и интерметаллидом (сплав). Химический состав всех фаз, показанных на рис. 2 и 3, определен с использованием анализатора «Philips».

Таким образом, в современных шлаках наши исследования подтверждено существование тройного соединения  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ , которое ранее было найдено в технических продуктах под названием аносовита [11]. Что касается состава аносовита, то его формула, по данным разных исследователей, неодинакова: твердый раствор на основе двух-, трех- и четырехвалентного титана [12],  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{Ti}_2\text{O}_3$  до  $\text{CaO} \cdot 1,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,77\text{Ti}_2\text{O}_3$  [13]. Следовательно, фазовый состав титаноглиноземистых шлаков фактически описывается сложной неизученной системой  $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  ( $\text{RO} = \text{CaO}, \text{MgO}$ ) и требует дальнейшего исследования с применением современных методов анализа.

К числу важнейших физических свойств технического камня, используемого в качестве минерального сырья для производства неметаллических материалов, относятся кажущаяся плотность (объемный вес), открытая пористость, закрытая пористость, твердость, прочность, температура плавления (огнеупорность), поведение при нагревании в различных газовых средах, ТКЛР и др.

По данным Долкарта [14], малоизвестковые титаноглиноземистые шлаки 1950-х годов имели следующие свойства: огнеупорность 1620–1800 °С, открытая пористость (в кусках) 5,5–22,7 %, объем-

ный вес 2,92–3,19 г/см<sup>3</sup>, удельный вес ~ 3,8 г/см<sup>3</sup>, твердость (по Моосу) до 9,0. По данным Брона и Бичуриной [15], эти шлаки в 1959 г. имели следующие свойства: открытая пористость 8,2 %, объемный вес 3,28 г/см<sup>3</sup>, удельный вес 3,584 г/см<sup>3</sup>, огнеупорность 1820 °С.

По данным Восточного института огнеупоров, шлаки производства ферротитана в 1980–1985 гг. имели следующие свойства: открытая пористость 6,1–17,3 %, кажущаяся плотность 2,89–3,20 г/см<sup>3</sup>, истинная плотность 3,56–3,71 г/см<sup>3</sup>, твердость (по Моосу) 8,5–9,0, огнеупорность 1550–1600 °С, ТКЛР  $10,1 \cdot 10^{-6}$ – $11,3 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Сравнение свойств шлаков текущего производства с отвальными 50-летней давности показало, что последние имеют более высокую огнеупорность из-за пониженного содержания  $\text{CaO}$ . Это согласуется с диаграммой состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  (см. рис. 1).

Физико-химические свойства современных шлаков производства ферротитана, определенные в ГНЦ «Уральский институт металлов», следующие: истинная плотность 3,08 г/см<sup>3</sup>, кажущаяся плотность 2,93 г/см<sup>3</sup>, насыпная плотность (фракция 10–70 мм) 1420 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии в цилиндре в сухом состоянии марка 100 МПа, влажность 1,03 %, абразивность (по методике ВНИИстройдормаша) X–XI категории, водопоглощение 1,8 %.

Одним из наиболее важных свойств сырьевых огнеупорных материалов (особенно техногенных)

Таблица 4. Изменения минерального состава титаноглиноземистого шлака при обжиге в окислительной среде [16]

Температура обжига шлака, °С	Изменения минерального состава шлака по данным анализа	
	петрографического	рентгенофазового
Необожженный шлак	Образец состоит из призматических кристаллов $\text{CA}_6$ *, зерен корунда, низших оксидов титана и небольшого количества стекловидного вещества. Зерна корунда обладают плеохроизмом ( $N_0$ от 1,770 до 1,782, $N_e = 1,770 \div 1,767$ )* <sup>2</sup> благодаря образованию твердых растворов $\text{Ti}_2\text{O}_3$	Рентгенограммы содержат линии $\text{CA}_6$ , корунда, рутила (на снимках показаны все линии этих минералов сильной и средней интенсивности). О наличии $\text{Ti}_2\text{O}_3$ судить затруднительно ввиду совпадения его линий с линиями вышеуказанных минералов
600	Изменений не наблюдается	Изменений не наблюдается
800	Многие кристаллы $\text{CA}_6$ и корунда приобретают зональное строение. Центральная часть их окрашена твердым раствором $\text{Ti}_2\text{O}_3$ в голубой цвет, периферическая часть светлая. В осветленной зоне кристаллов наблюдается появление мельчайших (1–2 мкм) буроватых зерен $\text{TiO}_2$ . Встречаются также самостоятельные скопления тонкодисперсного $\text{TiO}_2$	» » »
1100	Кристаллы корунда и $\text{CA}_6$ становятся бесцветными, но некоторые из них все же сохраняют повышенный показатель преломления. $\text{TiO}_2$ в виде включений в корунде и обособленных скоплениях. Присутствует буроватое стекло	» » »
1400	Основную массу образца составляют короткопризматические кристаллы и изометрические зерна $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ размерами от $10 \times 10$ до $10 \times 20$ мкм. Кристаллы обладают прямым угасанием, знак главной зоны отрицательный, $N_g = 2,04$ , $N_p = 2,01$ . В небольшом количестве наблюдаются корунд с нормальными оптическими константами, тонкодисперсные скопления $\text{TiO}_2$ и частицы стекловидного вещества	Рентгенограммы содержат линии $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ (имеются линии сильной, средней и слабой интенсивности), корунда и $\text{CA}_6$ в небольшом количестве
1600	Сходен с предыдущими, но кристаллы $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ несколько крупнее ( $10 \times 70$ мкм)	Сходны с предыдущими. Возможно наличие $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ (линия $d/n = 2,73$ )

\*<sup>1</sup>  $\text{CA}_6$  — гексаалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

\*<sup>2</sup> Кристаллы  $\text{CA}_6$  в большинстве случаев весьма близки по оптическим свойствам к корунду.

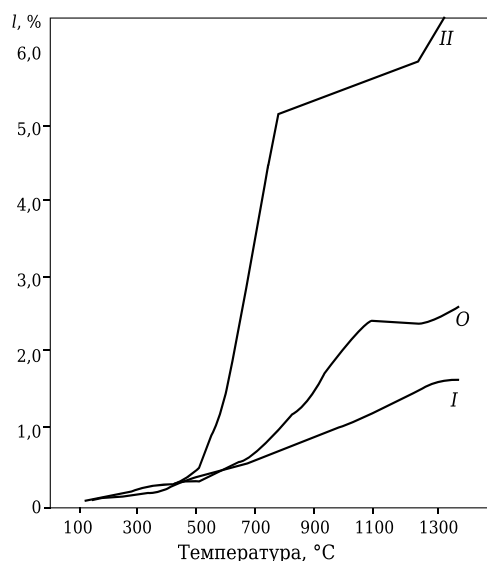


Рис. 4. Кривые линейного термического расширения *l* образцов, вырезанных из кусков титаноглиноземистого шлака необожженного (*I*, *II*) и обоженного (*O*)

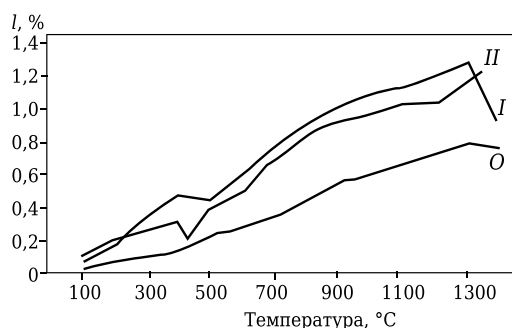


Рис. 5. Кривые линейного термического расширения *l* прессованных образцов из тонкомолотого шлака (<0,09 мм) *I*, *II* и *O* (см. рис. 4)

является показатель объемопостоянства, характеризующий стабильность объема вещества при нагревании до температуры плавления. Как известно, все металлургические шлаки содержат включения металлической фазы, окисление которой при обжиге в воздушной среде сопровождается значительным (120–210 %) увеличением объема. Прирост объема вызывает иногда значительные внутренние структурные напряжения, обуславливающие снижение механической прочности вплоть до полного разрушения образца. Ситуация может усугубиться, если в шлаке до-

полнительно имеются низшие оксиды переходных металлов: FeO, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO и др. Именно такое сочетание окисляющихся фаз, представленных включениями металлического сплава и низших оксидов, имеют титаноглиноземистые шлаки.

Первые исследования термических превращений малоизвесткового титаноглиноземистого шлака выполнены в УкрНИИО в 1950-х годах [16]. Для изучения применяли шлак следующего состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> 2,82, TiO<sub>2</sub> 19,15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 69,56, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,49, CaO 4,40, MgO 5,22, R<sub>2</sub>O 0,36; Δ<sub>м-прк</sub> 1,36. Термообработку шлака проводили в окислительной среде до 1600 °C с 2-ч выдержкой при 600, 800, 1100, 1400 и 1600 °C. Фазово-структурные превращения изучали с применением петрографического и рентгенофазового анализов (табл. 4). Под микроскопом заметные изменения минерального состава в шлаке наблюдаются после его нагревания при 800 °C.

Резкое изменение отмечается в результате образования титаната алюминия после обжига при 1400 °C и выше. Изменение минерального состава сопровождается сменой исходной черной окраски на светло-желтую вследствие окисления низших оксидов до рутила TiO<sub>2</sub>. Истинная плотность шлака заметно практически не меняется. Пористость кусков шлака после обжига при 1600 °C увеличивается в 2 и более раз.

В это же время изучено изменение физических свойств шлака при нагревании в окислительной и восстановительной среде [14]. Были определены изменения объема, пористости и кажущейся плотности шлака при нагревании до 1400 °C. Кривые линейного термического расширения отдельных образцов, вырезанных из кусков шлака (рис. 4, табл. 5), сходны и различаются лишь в абсолютных значениях величин расширения при температурах выше 500 °C. Весьма различающиеся абсолютные значения линейного термического расширения образцов шлака и их остаточного роста следует объяснить неоднородностью микроструктуры титаноглиноземистых шлаков. Заметно отличаются от показанных на рис. 4 кривые линейного термического расширения прессованных образцов из тонкомолотого шлака. При 400–500 °C наблюдается аномальное расширение необожженных прессованных образцов из шлака (рис. 5).

В табл. 5 приведены данные, показывающие изменение свойств шлака при нагревании с доступом

Таблица 5. Изменения массы, объема и плотности образцов шлака

Показатели	Условный номер образца	Необожженные образцы	Образцы шлака после обжига при		
			800 °C	1100 °C	1400 °C
Прирост массы, %	1	–	0,5	1,2	–
	2	–	0,6	1,1	–
	3	–	0,4	0,7	1,8
Увеличение объема, %	1	–	0,6	1,5	7,2
	2	–	0,9	1,2	5,0
Открытая пористость, %	1	18,5	17,7	17,7	21,6
	2	17,5	17,2	16,6	18,9
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1	3,1	3,1	3,1	2,9
	2	3,18	3,18	3,18	3,05



воздуха. При нагревании (обжиге) в восстановительной среде особых изменений минерального состава исходного шлака не наблюдается. Ранее обожженные при доступе воздуха образцы шлака при обжиге в восстановительной среде вновь приобретают темную окраску и их минеральный состав после этого подобен составу исходного материала. Свойства шлака в значительной мере объясняются способностью входящего в его состав титана менять свою валентность и вступать во взаимодействие с глиноземом или оксидом кальция в зависимости от условий (атмосферы, среды) обжига материала.

В 1960 г. в УкрНИИО дополнительно изучали причины и физико-химический механизм рассыпания титаноглиноземистого шлака, полученного с Ключевского завода ферросплавов [2]. Объекты исследования представляли собой крупные (50–100 мм) куски черного цвета, пронизанные светлыми тонкими прожилками, разбивающими образцы на фрагменты размерами 1–3 мм. При легком нажиме образцы рассыпались на мелкие обломки. В целом, анализируя все публикации сотрудников УкрНИ-

ИО и результаты собственных исследований, можно прийти к заключению, что процесс окислительного обжига шлака сопровождается следующими химическими реакциями:  $Ti + 0,5O_2 \rightarrow TiO$ ,  $2TiO + 0,5O_2 \rightarrow Ti_2O_3$ ,  $Ti_2O_3 + 0,5O_2 \rightarrow 2TiO_2$ ,  $TiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot TiO_2$ . Последняя реакция проходит только при наличии корунда, не связанного в алюминаты и силикаты. Таким образом, описанные особенности термического поведения титаноглиноземистого шлака обязательно должны быть приняты во внимание при применении его в качестве сырья для изготовления огнеупоров и керамики.

Положительным качеством титаноглиноземистого шлака является отсутствие каких-либо фазово-структурных и объемных изменений при термообработке в восстановительной (C, CO, H<sub>2</sub>) и нейтральной (N<sub>2</sub>, Ar, He) газовых средах. Это свойство позволяет использовать титаноглиноземистый шлак в качестве полноценного сырья для производства новых шлакоуглеродистых (шлакографитовых) высокостойких огнеупоров для черной и цветной металлургии.

# Библиографический список

1. **Пирогов, А. А.** О применении высокоглиноземистых шлаков в качестве расширяющихся заполнителей в магнезиальных бетонах / А. А. Пирогов, Е. Н. Лебе, П. Д. Пятикоп // Сборник научных трудов УкрНИИО. Вып. 4. — Харьков : Металлургиздат, 1960. — С. 257–265.
2. **Гулько, Н. В.** О причинах рассыпания титаноглиноземистого шлака / Н. В. Гулько // Сборник научных трудов УкрНИИО. Вып. 5. — Харьков : Металлургиздат, 1961. — С. 299–302.
3. **Подногин, А. К.** О минеральном составе шлака алюминотермической плавки ферротитана / А. К. Подногин, С. И. Сучильников, Р. С. Шкляр // Труды 2-го Уральского петрограф. совещ. «Петрография огнеупоров, шлаков и синтетических минералов». — 1968. — Т. 7. — С. 112–115.
4. **Русаков, Л. Н.** О составе продуктов распада в шлаках от выплавки сплавов хрома, титана, ниобия и циркония / Л. Н. Русаков, А. С. Дубровин, Н. П. Лякишев // Изв. АН СССР. Серия «Металлы». — 1972. — № 2. — С. 31–35.
5. **Донец, И. Г.** Исследование фазового состава шлака ферротитанового производства / И. Г. Донец, Н. М. Пархоменко, И. Е. Кирьякова // Огнеупоры. — 1984. — № 11. — С. 15–18.
6. **Donets, I. G.** A study of the phase composition of the slag from ferrotitanium production / I. G. Donets, N. M. Parkhomenko, I. E. Kir'yakova // Refractories. — 1984. — Vol. 25, № 11. — P. 630–632.
7. **Бежаев, В. М.** Особенности кристаллизации титаноглиноземистого шлака / В. М. Бежаев, В. А. Перепелицын, Ю. И. Савченко // Сборник «Минералогия и минерально-сырьевые комплексы Урала». — Екатеринбург : УрО АН СССР, 1988. — С. 69–77.
8. **Перепелицын, В. А.** Вещественный состав и свойства главных разновидностей шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, И. В. Кормина, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 15–20.
9. **Барзаковский, В. П.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 4. Тройные окисные

- системы / В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева. — Л. : Наука, 1974. — 514 с.
9. **Лапин, В. В.** К минералогии высокотитанистых шлаков / В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, О. П. Острогорская // Труды 5-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. — М. : Изд-во АН СССР, 1958. — С. 123.
10. **Горох, А. В.** Петрографический анализ процессов в металлургии / А. В. Горох, Л. Н. Русаков. — М. : Металлургия, 1973. — 288 с.
11. **Филоненко, Н. Е.** Петрография искусственных абразивов / Н. Е. Филоненко, И. В. Лавров. — М. – Л. : Машгиз, 1953. — 93 с.
12. **Гармата, В. А.** Металлургия титана / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник [и др.]. — М. : Металлургия, 1968. — 310 с.
13. **Залдат, Г. И.** Особенности фазообразования в высокоглиноземистых шлаках от выплавки ферротитана / Г. И. Залдат, М. С. Куприянова, А. С. Дубровин // Сб. научных трудов ин-та «УралНИИИстромпроект» «Переработка отходов промышленности в строительные материалы и изделия». — Челябинск, 1989. — С. 4–15.
14. **Долкарт Ф. З.** О применении титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров / Ф. З. Долкарт // Огнеупоры. — 1957. — № 7. — С. 300–305.
15. **Брон, В. А.** Об использовании шлаков ферросплавов для производства высокоглиноземистых огнеупоров / В. А. Брон, А. А. Бичурина // Огнеупоры. — 1959. — № 5. — С. 216–230.
16. **Долкарт, Ф. З.** Изменения минералогического состава титаноглиноземистого шлака при нагревании / Ф. З. Долкарт, Н. В. Гулько // Докл. АН СССР. — 1954. — Т. ХСVIII, № 1. — С. 137–139. ■

Получено 12.12.16

© В. М. Рытвин, В. А. Перепелицын,  
С. И. Гильварг, 2017 г.