

АҢДАТПА

6D070900 «Металлургия» мамандығы бойынша PhD философия докторлық дәрежесін алу үшін докторлық диссертациясына

Махамбетов Ерболат Нысаналыұлы

Металлургиялық үйінді қождарынан және жоғары күлді көмірлерінен кешенді кальций құрамды ферроқорытпасын балқыту технологиясын жасау

Тақырыптың өзектілігі мен жаңалығы

Жұмыстың өзектілігі Орталық Қазақстанның халық шаруашылығына, яғни энергетикалық мақсаттарына жарамсыз жоғары күлді көмірлерімен үйінді қождарын металлургиялық қайта өңдеуге тарта отырып отандық болат балқыту өнеркәсібі мен шойын құю өндірістеріне сапалы металл өнімдерімен қамтамасыз ету қажеттіліктерінен туындайды. Үйінді қождар мен жоғары күлді көмірлеріндегі негізгі оксидтердің мөлшері дәстүрлі кешенді ферроқорытпа алу үшін қолданылатын қымбат жоғары сапалы шикізат материалдарын толығымен ауыстыра алады. Алынған кальций құрамды кешенді ферроқорытпа ҚХР мен Ресей Федерациясынан сатып алынатын импортты силикокальцийді алмастырушы болып табылады.

Бұрын-соңды ғылыми-зерттеу жұмыстарында кальций құрамды ферроқорытпаларды балқыту үшін домна қожын, темір кенін, кварцитті, сапалы көмірді және коксты пайдалана отырып жүргізілген. Мұндай шикіқұрам материалдар саны, яғни төрт-бес шихта компоненттері бойынша балқыту процесін қадағалаудың күрделілігі тұрақты технологиялық режимге шығуға мүмкіндік бермеді. Сондықтан, бұл жұмыстар сол кезде тоқтатылды. Қазіргі уақытта жинақталған практикалық тәжірибе мен жүргізілген теориялық жұмыстар кальций құрамды ферроқорытпаларды балқытудың мәселесін жаңа тұрғыдан қарап, оны шешуге мүмкіндік береді. Әлі күнге дейін күрделі химиялық құрамды кальций ферроқорытпасын бір сатылы карботермиялық қожсыз тәсілмен балқыту технологиясы бойынша әлемдік аналогтары белгісіз.

Зерттеу жұмысының жаңалығы 21.05.2021 ж. тіркеу № 35075 «Кенді-термиялық пеште кальций құрамды кешенді ферроқорытпаларды алуға арналған шикіқұрам» патентімен расталады.

Диссертациялық жұмыстың басқа ғылыми-зерттеу жұмыстарымен байланысы

Диссертациялық жұмыс Елбасының 2017 жылы 31 қаңтарында айтылған «Қазақстанның Үшінші жаңғыруы: жаһандық бәсекеге қабілеттілік» жолдауында «Қазақстан-2050» стратегиясын орындауға бағытталған бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру (БНҚ) шеңберінде «Үйінді металлургиялық қождардан және күлі жоғары көмірлерден кальций құрамды ферроқорытпаларды балқыту технологиясын әзірлеу» жобасы (БНҚ 2015-2017 жылдар, МТ №0115РК01633, жауапты орындаушы), сонымен қатар «Сілтілі жер металдарымен кешенді ферроқорытпаларды балқыту технологиясын

жасау» тақырыбы бойынша (БНҚ 2018-2020 жылдар ҒТБ BR05236708, МТ №0118РК00699, жауапты орындаушы) және «Болатты легірілеу және модификациялау және оларды алу технологиялары үшін кальций, бор және хром бар лигатуралардың жаңа түрлерін тәжірибелік-өнеркәсіптік сынау. Қазақстан Республикасының тау-кен металлургия саласын дамыту үшін 2018-2020 жылдарға арналған инновациялық технологияларды әзірлеу және енгізу» (жауапты орындаушы).

Жұмыстың мақсаты – жоғары күлді көмірін және үйінді металлургиялық қожын пайдалана отырып, кальций құрамды кешенді ферроқорытпаны балқыту бойынша тиімді әрі үнемді технологиясын әзірлеу.

Зерттеу нысаны кальций құрамды ферроқорытпаны карботермиялық қожсыз тәсілмен балқыту технологиясы болып табылады.

Зерттеу міндеттері. Диссертацияда көрсетілген мақсатқа сәйкес келесі міндеттер шешілді:

- кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту үшін жоғары күлді көміріне металлургиялық бағалау жұмыстарын жүргізу;

- кальций құрамды ферроқорытпаның фазалық құрамына термодинамикалық-диаграммалық талдау жұмыстарын жүргізу;

- кешенді бағдарламаларды қолдана отырып кремний, алюминий және кальцийдің карботермиялық тотықсыздануына толық термодинамикалық талдау арқылы металл түзілуінің температуралық аралығын анықтау және нақтылау жұмыстарын жүргізу;

- өндірістік шарттарына жақындатылған жағдайында, кальций құрамды ферроқорытпасын балқыту бойынша эксперименттік жұмыстарын жүргізу;

- кальций құрамды жаңа кешенді ферроқорытпаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы. Бұл жұмыста алғаш рет:

- термодинамикалық диаграммалық талдау әдісін қолдана отырып, Ca-Si-Al-Fe төрт компонентті металл жүйесінің диаграммасы салынды. Кальцийдің металлға өтуіне жоғары ықпал ететін ең оңтайлы фазалық аймақтар анықталды;

- кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту процесіне толық термодинамикалық модельдеу жүргізілді. Көміртекті қатты тотықсыздандырғыштың шикіқұрамның оксидті бөлігіне оңтайлы қатынасы анықталды. Металл түзуші фазалар орнатылды: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7$, Mn_5Si_3 , CaSi_2 және CaSi ;

- қуаттылығы 200 кВА болатын кен-термиялық пешінде үйінді металлургиялық қождарын және жоғары күлді көмірін қолдана отырып карботермиялық әрі қожсыз тәсілмен кальций құрамды ферроқорытпаларды балқыту технологиясы әзірленді. Балқыту процесінде қатты көміртектің стехиометриялық есептен 15-25 % артық болуы керек екендігі анықталды;

- физика-химиялық талдау әдістерін қолдана отырып кальций құрамды жаңа кешенді қорытпаның негізгі қасиеттері анықталды. Қорытпаның фазалық құрамы $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5}$ және еркін Si тұратындығы анықталды. Дифференциалды-термиялық талдау нәтежиесіне сәйкес қорытпаның кристалды құрылымының

бастапқы балқу температурасы 910 °С жүретіні анықталды, қорытпаның тығыздығы 3,5-4,5 г/см³ құрайды.

Жұмыстың практикалық құндылығы

Алынған мәліметтер негізінде кальций құрамды ферроқорытпаларды балқыту үшін бастапқы шикізат материалы ретінде металлургиялық үйінді қождарын (құрамында кальций оксиді көп) және күлі жоғары көмірлерін пайдалануына болатыны анықталды. Мұндай материалдарды металлургиялық қайта өңдеуге тарту, яғни оларды кәдеге жарату мәселесін қарастыру, ферроқорытпа өнеркәсібінің шикізат базасының кеңейуіне ықпал етеді.

Кальций құрамды ферроқорытпасын балқыту бойынша сынақтар трансформатор қуаттылығы 200 кВА болатын кен-термиялық пешінде жүргізілді. Кальций құрамды ферроқорытпаның сынамалық партиясы балқытылып, партияның бір бөлігі ЖШС «QazQarbon» құю цехына сұр шойын балқыту кезінде силикокальций стандартты маркасының орнына қолдануға жіберілді. ЖШС «QazQarbon» кальций құрамды қорытпасына коммерциялық қызығушылық танытып және тұрақты негізде сатып алуға дайын екенін көрсетті. АҚ «АрселорМиттал Теміртау» құрамындағы ЖШС «Құрылысмет» 110Г13Л болатты балқыту кезінде түрлендіру үшін кальций құрамды ферроқорытпаны пайдалану бойынша өнеркәсіптік сынақтар сериясын өткізді. Сынақтар нәтижесіне сай кальций құрамды ферроқорытпасымен 110Г13Л болатын легірлеу, металл емес қосындылардың құрамын жақсартатынын, болаттың жеңіл балқуы мен төмен ластануына ықпал ететінін көрсетті. Сынақтар сыйымдылығы 6 тонна ДС-6НТ доғалы болат балқыту пешінде жүргізілді.

Кальций құрамды ферроқорытпасының балқыту технологиясын әзірлеуге және ұйымдастыруға ЖШС «АлбаСтройДор» үлкен қызығушылық білдірді. ЖШС «АлбаСтройДор» аутсорсинг шарты бойынша АҚ «АрселорМиттал Теміртау» домна цехының қожды қайта өңдеу учаскесінің басқарушы компаниясы болып табылады. Кальций құрамды ферроқорытпасын балқытуға арналған техникалық шарт және технологиялық регламент әзірленді.

Диссертациялық жұмыста алынған негізгі нәтижелер 6В07204 – «Металлургия» мамандығының «Жалпы металлургия» және «Перспективалық металлургиялық процестер» пәндері бойынша оқу үрдісіне енгізілді.

Зерттеу әдістері

Диссертациялық жұмысты орындау барысында келесі зерттеу әдістері қолданылды: дифференциалды-термиялық талдау, рентгендік фазалық талдау, электр кедергісін анықтау, «АСТРА-4» бағдарламалық кешеніндегі термодинамикалық модельдеу, термодинамикалық-диаграммалық талдау, көмір брикеттерінің механикалық беріктігін анықтау, кен-термиялық пеште балқыту, микроқұрылымдық талдау.

Қорғауға шығарылатын ережелер:

- Ca-Si-Al-Fe металл жүйесінің фазалық құрылымының диаграммасы;
- кальций құрамды ферроқорытпасын балқыту технологиялық процесіне толық термодинамикалық модельдеуінің нәтижелері;

- көмір шламынан және ұсақталған домна қожынан тұратын брикеттелген моношихтаны дайындау нәтижелері;

- қуаттылығы 200 кВА болатын кен-термиялық пешінде үйінді металлургиялық қождарынан және жоғары күлді көмірінен кальций құрамды ферроқорытпасын балқытуының нәтижелері;

- кальций құрамды жаңа кешенді қорытпаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарын орындау орны

Жұмыс Қарағанды техникалық университетінің «Нанотехнология және металлургия» кафедрасында және Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының «Пирометаллургиялық процестер» зертханасындағы тәжірибелік-эксперименттік учаскесінде орындалды.

Докторанттың диссертация жазуға қосқан жеке үлесі

Докторант осы жұмыстың мақсатын анықтауға және зерттеу міндеттерін қоюға, мақалалар мен баяндамалардың тезистерін жазуға тікелей қатысты. Осы жұмыстың ғылыми жаңалығын әрі практикалық құндылығын анықтайтын тәжірибелік жұмыстардың негізгі бөлігін докторант өзі орындады.

Кальций құрамды күрделі ферроқорытпаларды үйінді металлургиялық қождарынан және жоғары күлді көмірлерінен балқытудың жаңа технологиялық процестерін пысықтау және игеру бойынша жұмыстары гранттық және бағдарламалық-мақсатты қаржыландыру жобалары аясында орындалды, онда докторант жауапты орындаушы болды.

Жұмыстың апробациясы: диссертациялық жұмыстың негізгі ғылыми нәтижелері Қазақстан Республикасында және шетелде 14 жарияланымда ұсынылған, соның ішінде:

- ҚР БҒМ БҒССҚК ұсынған басылымдарында 4 мақала жарияланды. (3 мақала – «Қазақстан өнеркәсібі», 1 мақала – «Университет еңбектері»);

- 1 мақала «Қара металлургия. Ғылыми-техникалық және экономикалық ақпараттық бюллетені»;

- Scopus деректер базасына кіретін журналдарында 3 мақала («Steel in translation», «CIS Iron and Steel Review» және «Metalurgija»);

- 1 патент «Кенді-термиялық пеште кальций құрамды кешенді ферроқорытпаларды алуға арналған шикікұрам».

Автор халықаралық конференцияларда 5 баяндама жариялады:

- 2 мақала, «Техногендік түзілімдерді қайта өңдеу және кәдеге жарату процестерін іргелі және қолданбалы зерттеу. ТЕХНОГЕН-2017 және ТЕХНОГЕН-2019» конгресінде диссертациялық жұмыстың нәтижелері талқыланды (Екатеринбург, РФ);

- 1 мақала халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында «Металлургиялық үрдістердің физика-химиялық негіздері» (Мәскеу, РФ);

- 1 мақала халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында «Минералды шикізатты металлургиялық өндеудің жаңа технологиялары» (Қарағанды, ҚР);

- 1 мақала «Тау-кен металлургия кешенінің инновациялық дамуына ғылыми және кадрлық қамтылуы» халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Алматы, ҚР).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі: диссертация кіріспеден, 4 тараудан, қорытындыдан, 8 қосымшадан тұрады. Диссертация көлемі 125 бет мәтіннен тұрады, жұмыста 40 сурет, 24 кесте, 100 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімі бар.

ЖҰМЫСТЫҢ НЕГІЗГІ МАЗМҰНЫ

Кіріспеде кальций құрамды ферроқорытпасын балқытуға қатысты қолданбалы және ғылыми-техникалық проблемалары туралы қысқаша негіздемелері келтірілген. Осында жұмыстың мақсаты мен міндеттері практикалық құндылықтары және диссертацияның құрылымы жөніндегі деректер көрсетілген.

Бірінші тарауда Орталық Қазақстанның жоғары күлді көмірлерінен кешенді ферроқорытпаларды балқыту бойынша әдеби деректерге шолу келтірілген. Кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту үшін жоғары күлді көміріне металлургиялық бағалау бойынша жұмыстардың нәтижесі келтірілген. Осы тарауда жүргізілген зертханалық зерттеулердің нәтижелері мен әдеби деректерді талдау қорытындылары диссертациялық жұмыстың зерттеу мақсаты мен бағытын айқындауға негіз болды.

Екінші тарауда Ca-Si-Al-Fe металдық жүйесінде фазалық заңдылықтарын анықтау үшін термодинамикалық-диаграммалық талдау (ТДТ) әдісімен осы жүйенің фазалық құрылымының диаграммаларын құру бойынша теориялық зерттеулер жүргізілді. Топографиялық тұрғыдан төрт компонентті Ca-Si-Al-Fe жүйесі - тетраэдр, оның шыңдарында таза химиялық элементтер орналасқан: кальций, кремний, алюминий және темір. Тетраэдрдің қабырғаларында қос қосылыстар, ал бетінде үштік қосылыстар.

Зерттелген 4 компоненттік жүйеде Ca-Si-Al-Fe 15 тетраэдр болды:

1	Al-Si-Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -Fe ₂ Al ₅ ,	2	Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -Al-Al ₂ Ca-Fe ₂ Al ₅ ,		
3	Si-Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -Al ₂ Fe ₂ Si-Fe ₂ Al ₅ ,	4	Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -Al ₂ Fe ₂ Si-Fe ₂ Al ₅ -Al ₂ Ca,		
5	Al ₂ Ca-Fe ₂ Al ₅ -Fe-Al ₂ Fe ₂ Si,	6	Al ₂ Ca-Al ₂ Fe ₂ Si-Fe-Ca,	7	Ca-CaSi-Al ₂ Fe ₂ Si-Fe,
8	Ca-CaSi-Al ₂ Fe ₂ Si-Al ₂ Ca,	9	Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -Al ₂ Fe ₂ Si-Al ₂ Ca-CaSi,		
10	CaSi-FeSi-Al ₂ Fe ₂ Si-Fe,	11	CaSi-CaSi ₂ -FeSi-Al ₂ Fe ₂ Si,	12	CaSi-CaSi ₂ -Al ₂ Fe ₂ Si-Al ₂ Ca ₂ Si ₇ ,
13	Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -CaSi ₂ -Al ₂ Fe ₂ Si-FeSi,	14	Si-Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -CaSi ₂ -FeSi,	15	Si-Al ₂ Ca ₂ Si ₇ -Al ₂ Fe ₂ Si-FeSi.

Қарапайым тетраэдрлердің салыстырмалы көлемдерінің қосындысы бірге тең (1,000000), бұл жүргізілген тетраэдрацияның дұрыстығын растайды. Хиз әдісімен есептелген трансформация коэффициенттері бастапқы компоненттер бойынша металдың фазалық құрамын анықтауға арналған және Ca-Si-Al-Fe жүйесінде қарапайым тетраэдрлерінің көлемін анықтауға мүмкіндік береді. Осы тарауда келтірілген мәліметтер мен есептеулердің нәтижелері Ca-Si-Al-Fe металл жүйесінің фазалық құрылымының диаграммасының тетраэдрациясының дұрыстығын растайды. Бұл кейіннен кальций құрамды

феррокорытпаларды балқыту кезінде қорытпаның фазалық құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

Осылайша, төрт компонентті Ca-Si-Al-Fe металлдық жүйесі үшін келесі тұрақты қосылыстар анықталды: FeSi, Fe₂Al₅, CaSi, CaSi₂, Al₂Ca, Al₂Fe₂Si және Al₂Ca₂Si₇, ΔG₂₉₈ мәндері есептелінді. Әрбір қосылыс үшін анықталған осы мәндер негізінде (ΔG₂₉₈) үш компонентті жүйелерінде триангуляция жүргізілді. Ca-Si-Al-Fe металлдық жүйесі үшін тетраэдрация жүргізілді, онда кальций құрамды феррокорытпаны сипаттайтын 15 қарапайым тетраэдр орнатылған. Әр тетраэдр үшін баланстық теңдеу құрылды, бұл теңдеулер бастапқы элементтердің фазалар бойынша сандық таралуын анықтауға мүмкіндік береді.

Кальций құрамды феррокорытпаны балқыту үшін келесі тетраэдрлер үлкен қызығушылық тудыратыны анықталды № 3 (Al₂Ca₂Si₇-Al-Al₂Ca-Fe₂Al₅), № 4 (Al₂Ca₂Si₇-Al₂Fe₂Si-Fe₂Al₅-Al₂Ca), № 8 (Ca-CaSi-Al₂Fe₂Si-Al₂Ca), № 9 (Al₂Ca₂Si₇-Al₂Fe₂Si-Al₂Ca-CaSi), № 11 (CaSi-CaSi₂-FeSi-Al₂Fe₂Si), № 12 (CaSi-CaSi₂-Al₂Fe₂Si-Al₂Ca₂Si₇), № 13 (Al₂Ca₂Si₇-CaSi₂-Al₂Fe₂Si-FeSi). Бұл тетраэдрлер CaSi, CaSi₂, Al₂Ca және Al₂Ca₂Si₇, қосылыстарынан құралатындықтан, оларда алюминий, кремний және кальций бір-бірімен байланысқан күйінде кездеседі, бұл олардың қорытпаға көбірек өтінуіне ықпал етеді.

Сол себепті сапалы кальций құрамды феррокорытпасын балқыту үшін кальций, кремний және алюминий оксидтері неғұрлым көп, ал темір оксидінің солғұрлым ең аз мөлшеріндегі бастапқы шикізат материалдарын таңдау қажет, бұл жоғарыда айтылған фазалық аудандарда феррокорытпаны балқыту мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Үшінші тарауда кальций құрамды феррокорытпаны балқыту процесінде термодинамикалық модельдеу және зертханалық жағдайда кальций құрамды феррокорытпаны балқыту бойынша эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген.

Кремний, алюминий, кальций, марганец және темірдің бірлескен карботермиялық тотықсыздандыру механизмін зерттеу үшін Si-Al-Ca-Fe-O-C және Si-Al-Ca-Mn-O-C жүйелеріндегі негізгі реакцияларды зерттеу қажет. «АСТРА-4» бағдарламалық кешенінің көмегімен балқытудың оңтайлы режимі мен іске асырылуын анықтау үшін кальций құрамды феррокорытпаны балқыту процесіне компьютерлік модельдеу жүргізілді. Карботермиялық процестің оңтайлы режимін анықтау үшін, күрделі қорытпаны балқытуға арналған үш нақты шикіқұрам үшін есептелініп (10 % қатты тотықсыздандырғыштың жетіспеушілігімен, қалыпты режиммен және 15 % қатты тотықсыздандырғыштың артығымен) толық термодинамикалық талдау жүргізілді. Термодинамикалық талдауға сәйкес кремний, кальций және алюминийдің бірлескен карботермиялық тотықсыздандыруының басталу температурасы, жекеленген реакцияларға қарағанда 200-220 °C төмен. 1700-2300 °C аралығында конденсацияланған металлдық фазаның тотықсыздандыруы басталады, металл 1700 °C бастап Ca₂Al₂Si₇ және Mn₅Si₃ түрінде түзіледі. Температура 2000 °C жоғарылаған сайын кремний, кальций және алюминийдің негізгі мөлшері газ тәрізді күйге өтеді. Бұл оларды

конденсациялау және ұстап қалу бойынша техникалық шараларды қабылдауды талап етеді, мұндай процесс ферроқорытпа өндірісінің барлық технологияларында әрдайым жүзеге асырылады. Жалпы айтқанда, тотықсыздану реакциялары күрделі сипатына ие, әрі жоғары температурада өтеді.

Жоғарыда келтірілген шикіқұрамның физика-химиялық қасиеттерін теориялық деректердің негізін ала отырып, қорытпаның тәжірибелік үлгісін алу үшін және температуралық режимді анықтау үшін Тамман пешінде зертханалық эксперименттер сериясын жүргізу талап етіледі.

«АСТРА-4» бағдарламалық кешенінде жүргізілген толық термодинамикалық талдау, сондай-ақ Тамман пешінде зертханалық эксперименттер сериясы бойынша, келесі қорытындылар орнатылды:

- тотықсыздану және металл түзілу $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурасында басталады. Температураның жоғарылауымен $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7$ и Mn_5Si_3 фазалары еркін кремний Si, кальций Ca және кальций CaSi_2 дисилицидті сияқты тәуелсіз фазаларға бөлінеді, интерметаллидтер толығымен жоғалады. Газ фазасында кальций мен кремний мөлшері артады, бұл шығындарға әкеліп соғады;

- кальций құрамды қорытпасын үйінді қождарынан және жоғары күлді көмірлерден балқыту үшін ең оңтайлы шикіқұрам қатынасы болып 34/66 болып табылады, яғни қатты көміртектің оксидке қатынасы ($\text{O}/\text{C}_{\text{қатты}} = 1,04-1,16$). Мұндай қатынаста тотықсыздану процестерінен кейін оксид фазасы (қож) іс жүзінде мүлдем болмайды, алайда кремний карбидінің фазасы кездеседі, ал бірақ нақты балқыту жағдайларында көміртегі кен-термиялық пешінің колошнигінде жаңып кетуіне байланысты, көміртегі бойынша өздігінен оңтайлы режимге келеді;

- металдың газ тәріздес оксидтер түрінде жоғалуын азайту үшін пештің реакциялық аймағы әрдайым шикіқұрам қабаты астында болуы қажет. Газдың қарқынды бөлінуі кремний, кальций және алюминийдің субоксидтер түрінде жоғалуына әкеледі, өйткені толық тотықсыздану процесі SiO_g , CO_g , CaC_2 ; сияқты аралық өнімдерді қалыптастыру арқылы жүреді;

- Тамман пешінің жұмыс температурасы $1700-1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ аралығында. Тәжірибелер барысында бұл температураның жеткіліксіз екендігі белгілі болды, сондықтан күрделі кремний, кальций және алюминий оксидтерінің тотықсыздану процестеріне жоғары жылу концентрациясын қамтамасыз ету қажет, өйткені күрделі кальций қорытпасының негізгі қалпына келтіру реакциялары $\sim 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада жүреді.

Кальций құрамды кешенді қорытпаны балқыту бойынша жүргізілген зертханалық эксперименттердің нәтижелері одан әрі өнеркәсіптік жағдайды модельдейтін кеңейтілген зертханалық жұмыстарын жүргізуді талап етеді.

Төртінші тарауда кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту және жаңа қорытпаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша кеңейтілген зертханалық жұмыстың нәтижелері келтірілген. Процесті термодинамикалық модельдеу және диаграммалық талдау нәтижелеріне сүйене отырып, қуаттылығы 200 кВА кен-термиялық пешінде кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту бойынша ірілендірілген-зертханалық сынақтар

сериясы жүргізілді. Балқыту бойынша сынақтар Ж.Әбішев атындағы ХМИ эксперименттік-өндірістік учаскесінде өткізілді. Бұл сынақтардың негізгі міндеті – кальций құрамды ферроқорытпасын балқытудың жеңіл реттелетін және тұрақты қожсыз режиміне шығу болып табылады. Сынақ жұмыстарын жүргізу үшін шикізат материалдарының екі нұсқасы дайындалды. Шикіқұрам қоспасын есептеу 100 кг көмірге жүргізілді. Көмірдегі қатты көміртек күлдің барлық оксидтерін тотықсыздандыруға есептелген, ал артық көміртегі қожбен бейтараптандырылған. Шихта қоспасының бірінші нұсқасында АҚ «АрселорМиталл Теміртау» кесекті домна қожы және тазартылған ферромарганец қожы қолданылды. Шикіқұрам қоспасының екінші нұсқасы үшін ұсақ дисперсті көмір шламынан (фр. 0-5 мм) және түйіршіктелген домна қожынан тұратын әр түрлі қатынастағы брикеттер партиясы дайындалды.

Қуаттылығы 200 кВА болатын кен термиялық пешінде үйінді металлургиялық қождарынан және жоғары күлді көмірлерден кальций құрамды ферроқорытпаны алу мүмкіндігі орнатылды. Химиялық құрамы бойынша алынған қорытпаның құрамында 6-18 % кальций. Шихта қоспасының құрамында қымбат кокс пен темір кенін пайдалану толығымен алынып тасталады. Процесс толығымен қожсыз және оксидтердің қатты көміртекке қатынасы кезінде қатты көміртектің артық мөлшерімен жүзеге асырылады ($O/C_{\text{қатты}} = 1,04-1,16$). Қорытпаның 0,55 тоннадан астам тәжірибелік партиялары жасалды. Домна қожын пайдаланып балқытылған қорытпаның орташа химиялық құрамы, %: Са - 11,74; Si - 46,41; Al - 18,01; Fe - 16,18; С - 0,93. Марганец қожын пайдаланып балқытылған қорытпаның орташа химиялық құрамы, %: Са - 6,81; Si - 36,50; Al - 29,53; Mn - 14,51; Fe - 12,61; С - 0,9. Брикеттелген моношикіқұрам пайдаланып балқытылған қорытпаның орташа химиялық құрамы, %: Са - 13,11; Si - 47,51; Al - 14,97; Fe - 23,54; С - 0,79. Қорытпадағы кальцийдің кремниге, темірге және марганецке (Si/Fe және Si/(Fe+Mn)) тәуелділігі анықталды. Домендік қожды пайдалана отырып алынған қорытпаның құрамына байланысты тәуелділік теңдеуі анықталды $y = 0,4305 \cdot x - 1,4099$, марганец қожын пайдаланып балқытылған қорытпаға $y = 0,156 \cdot x - 0,3451$, брикеттелген шикіқұрамды пайдалана отырып балқытылған қорытпаға $y = 0,2964 \cdot x - 1,6605$ мұнда y - Si/Fe, Si/(Fe+Mn) және x - Са. Физика-химиялық талдау әдістері арқылы жаңа кальций құрамды ферроқорытпаның негізгі сипаттамалары зерттелінді. Тәжірибелік үлгілердің рентгенографиясы қорытпаның фазалық құрамы $CaAl_2Si_{1,5}$ және еркін кремний Si түрінде болатындығын көрсетеді. Кальций құрамды ферроқорытпалардың жаңа түрлерінің тығыздығы 3,5-4,5 г/см³ құрайды. OLYMPUS BX51 оптикалық микроскоптарын және JEOL-JSM7001F сканерлейтін электронды түрін қолдана отырып, жаңа күрделі кальций қорытпасының микроқұрылымы мен фазалық құрамы жан-жақты зерттелді. Металлографиялық талдау кальций құрамды ферроқорытпаның әртүрлі реңктермен ерекшеленетіні және үш негізгі құрылымдық компоненттен тұратынын көрсетті: ақ-дендриттік құрылымның тар ұзын инелері түрінде, сұр - дөңгелек пішіннің негізгі ауданын алады, қара сұр - матрица.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық зерттеулердің нәтижелері бойынша қысқаша қорытындылар

1 Кешенді кремний алюминий құрамды ферроқорытпаларын балқыту үшін, атап айтқанда кальций құрамды ферроқорытпаларды балқыту үшін Қазақстанның жоғары күлді көмірін пайдалану тиімділігіне бағалау жүргізілді.

2 Кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту үшін қолданылатын жоғары күлді көмірдің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. 25 °С- тан 1500 °С - қа дейін қызған кезде «Сарыадыр» кен орнының көмірінің меншікті электр кедергісі салыстырмалы түрде жоғары екендігі анықталды, бұл кен-термиялық пешінде электродты терең батыруға мүмкіндік береді.

3 Термодинамикалық диаграммалық талдау әдісі арқылы Ca-Si-Al-Fe төрт компонентті металлдық жүйесіне фазалық талдау жүргізілді. Бұл фазалық талдау келесі тұрақты қосылыстар анықталды: FeSi, Fe₂Al₅, CaSi, CaSi₂, Al₂Ca, Al₂Fe₂Si және Al₂Ca₂Si₇. Ca-Si-Al-Fe металлдық жүйесінің тетраэдрациясы жүргізілді, онда кальций құрамды ферроқорытпаны сипаттайтын 15 қарапайым тетраэдр орнатылды. Жоғары пайызды кальций құрамды ферроқорытпасын балқыту үшін оңтайлы фазалық аймақ орнатылды.

4 «АСТРА-4» бағдарламалық кешенінде толық термодинамикалық талдау жүргізілді. Сондай-ақ, Тамман пешінде кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту бойынша зертханалық тәжірибелер жүргізіліп, қатты көміртектің оңтайлы шығыны анықталды ($O/C_{\text{қатты}} = 1,04-1,16$) және тотықсыздану процестерінің жалпы сипаты анықталды.

5 Көмір шламдары мен түйіршікті қождарды брикеттеу режимі орнатылып, нәтижесінде механикалық беріктігі кен-термиялық пешіне арналған материалдарға қойылатын талаптарға жауап беретін брикеттелген материалдардың тәжірибелік партиясы әзірленді. Көмір мен шихтаның оңтайлы арақатынасы 80/20 екені анықталды.

6 Қуаттылығы 200 кВА болатын кен термиялық пешінде үйінді металлургиялық қождарынан және жоғары күлді көмірлерден кальций құрамды ферроқорытпаны алу мүмкіндігі орнатылды. Қорытпаның 0,55 тоннадан астам тәжірибелік партиялары жасалды. Домна қожын пайдаланып балқытылған қорытпаның орташа химиялық құрамы, %: Ca - 11,74; Si - 46,41; Al - 18,01; Fe - 16,18; C - 0,93. Марганец қожын пайдаланып балқытылған қорытпаның орташа химиялық құрамы, %: Ca - 6,81; Si - 36,50; Al - 29,53; Mn - 14,51; Fe - 12,61; C - 0,9. Брикеттелген моношикіқұрам пайдаланып балқытылған қорытпаның орташа химиялық құрамы, %: Ca - 13,11; Si - 47,51; Al - 14,97; Fe - 23,54; C - 0,79.

7 Физика-химиялық талдау әдістері арқылы жаңа кальций құрамды ферроқорытпаның негізгі сипаттамаларын зерттелінді. Тәжірибелік үлгілердің рентгенографиясы қорытпаның фазалық құрамы CaAl₂Si_{1,5} және еркін кремний Si түрінде болатындығын көрсетеді. Кальций құрамды ферроқорытпалардың жаңа түрлерінің тығыздығы 3,5-4,5 г/см³ құрайды.

8 АҚ «АрселорМиттал Теміртау» құрамындағы ЖШС «Құрылысмет» 110Г13Л болатты балқыту кезінде түрлендіру үшін кальций құрамды ферроқорытпаны пайдалану бойынша өнеркәсіптік сынақтар сериясын өткізді. Партияның бір бөлігі ЖШС «QazQarbon» құю цехына сұр шойын балқыту кезінде силикокальций стандартты маркасының орнына қолдануға жіберілді. Кальций құрамды ферроқорытпасына домна қожын пайдалана отырып балқыту технологиясына ЖШС «АлбаСтройДор» қызығушылық танытты.

9 Диссертациялық жұмыста алынған негізгі нәтижелер 6В07204 – «Металлургия» мамандығының «Жалпы металлургия» және «Перспективалық металлургиялық процестер» пәндері бойынша оқу үрдісіне енгізілді. Техникалық шарт және технологиялық регламент әзірленді, онда кальций құрамды ферроқорытпаның маркалық құрамы және жеткізу шарттары анықталды.

10 Эксперимент нәтижелері бойынша өнертабысқа № 35075 «Кенді-термиялық пеште кальций бар кешенді ферроқорытпаларды алуға арналған шикіқұрам» патенті алынды.

Қойылған міндеттердің шешімдерінің толықтығын бағалау

Қойылған міндеттер толық көлемде орындалды. Зерттеулер нәтижесінде кальций құрамды ферроқорытпаларды үйінді металлургиялық қождардан мен жоғары күлді көмірді пайдалана отырып, балқыту технологиясы әзірленді. Жоғары күлді көмірді, атап айтқанда, «Сарыадыр» кен орнының көмірі құрамында кальций құрамды ферроқорытпаны балқыту жарамдылығы тұрғысынан металлургиялық бағалау жүргізілді. Кальций құрамды ферроқорытпаны балқытудың оңтайлы фазалық аймағын анықтау үшін термодинамикалық талдау жүргізілді. «АСТРА-4» бағдарламалық кешенінде қорытпаны карботермиялық балқыту кезінде кремний, алюминий және кальцийді тотықсыздану процесін модельдеу үшін қатты көміртектің оңтайлы шығыны

($O/C_{\text{катты}} = 1,04-1,16$) орнатылды және жалпы тотықсыздану процестерінің сипаты белгіленді. Қуаттылығы 200 кВА болатын кен термиялық пешінде үйінді металлургиялық қождарынан және жоғары күлді көмірлерден кальций құрамды ферроқорытпаны алу мүмкіндігі орнатылды. Қорытпаның 0,55 тоннадан астам тәжірибелік партиялары жасалды. АҚ «АрселорМиттал Теміртау» құрамындағы ЖШС «Құрылысмет» 110Г13Л болатты балқыту кезінде түрлендіру үшін кальций құрамды ферроқорытпаны пайдалану бойынша өнеркәсіптік сынақтар сериясын өткізді. Жұмыс бойынша 14 ғылыми еңбегі жарық көрді, оның ішінде: 3 мақала Scopus деректер базасымен индекстелетін журналдарда, 4 мақалалар ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған журналдарда, РФДИ журналындағы 1 мақала, халықаралық конференцияларда 5 баяндама және ҚР 1 патенті.

Енгізудің техникалық-экономикалық тиімділігін бағалау

Бүгінгі күні, Қазақстан Республикасында кальций құрамды ферроқорытпалар (силикокальций, алюмосиликокальций және т.б.) өндірісі жоқ, себебі, оларды алудың ұтымды технологиясы жоқ. Силикокальций сияқты болатты тиімді тотықтырғышты қажет ететін өнеркәсіптік кәсіпорындар оны

шетелден сатып алуға мәжбүр. Диссертациялық жұмыс аясында, импортталатын және қымбат силикокальцийді алмастыра алатын металлургиялық қождардан мен жоғары күлді көмірден кальций құрамды ферроқорытпаны алу технологиясы ұсынылды. Қорытпаның болжамды құны 900-1100 \$ құрайды, сатып алынатын силикокальцийдің бағасы 2000 \$. Ұсынылатын қорытпаның төмен құны пайдаланылатын шикізаттың арзандылығына байланысты.

Нәтижелерді нақты пайдалану бойынша ұсыныстар мен бастапқы деректер

Алынған кальций құрамды ферроқорытпа болат пен шойынды қышқылдандырғыш және модификатор ретінде пайдаланылуы мүмкін, бұл АҚ «АрселорМиттал Теміртау» құрамындағы ЖШС «Құрылысмет» және ЖШС «QazQarbon» жағдайында тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтармен расталады. Сондай-ақ, кальций құрамды ферроқорытпаны тазартылған ферроқорытпалар мен лигатуралардың сорттарын балқыту үшін тотықсыздандырғыш ретінде пайдалануға болады.

Осы саладағы үздік жетістіктермен салыстырғанда орындалған жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау

Ғылыми-зерттеу жұмыстарында кальций құрамды ферроқорытпаларды балқыту үшін домна қожын, темір кенін, кварцитті, сапалы көмірді және коксты пайдалана отырып жүргізілген. Мұндай шикіқұрам материалдар саны, яғни төрт-бес шихта компоненттері бойынша балқыту процесін қадағалаудың күрделілігі, тұрақты технологиялық режимге шығуға мүмкіндік бермеді. Сондықтан бұл жұмыстар сол кезде тоқтатылды. Бұл диссертациялық жұмыста кальций құрамды ферроқорытпаны кальцийдің жоғары алынуымен және темір кені мен кокстың шихта қоспасынан толық алынып тасталуымен бір сатылы қожсыз жеңіл реттелетін тәсілмен балқыту технологиясы ұсынылған. Шихта материалдары ретінде үйінді металлургиялық қождар мен жоғары күлді көмірді пайдалану ұсынылды.