

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии PhD
по специальности 6D070900 «Металлургия»

Махамбетов Ерболат Нысаналыулы

Разработка технологии выплавки комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей

Актуальность и новизна темы

Актуальность работы определяется в объективно назревшей необходимости обеспечения нужд отечественной сталеплавильной промышленности и чугунолитейных производств качественной металлопродукцией из казахстанского сырья, а также вовлечения в металлургический передел, некондиционных, вторичных техногенных ресурсов - высокозольных углей Центрального Казахстана и отвальных металлургических шлаков, непригодных для энергетических целей народного хозяйства. Содержание основных оксидов в металлургических шлаках, а также цена материалов позволяет рассматривать их как дешевый источник соответствующих элементов в составе комплексных ферросплавов, вместо дорогих высокосортных материалов для получения комплексного кальцийсодержащего ферросплава с кальцием. Полученный сплав импортозамещает силикокальций покупаемый в КНР и РФ.

Научно-исследовательские работы по выплавке кальцийсодержащих ферросплавов проводились ранее с использованием в составе шихты доменного шлака, железной руды, кварцита, угля и коксика. Сложность регулирования процесса по четырем-пяти шихтовым компонентам не позволила выйти на стабильный технологический режим. Поэтому работы были приостановлены. В настоящее время накопленный практический опыт и проведенные теоретические исследования позволили с новых позиций подойти к решению проблемы выплавки кальцийсодержащих ферросплавов. При этом мировых аналогов по получению сплавов такого сложного химического состава одностадийным карботермическим бесшлаковым способом неизвестно.

Новизна результатов исследовательской работы подтверждается патентом № 35075 от 21.05.2021 г. «Шихта для получения комплексных ферросплавов с кальцием в рудно-термической печи».

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами

Диссертационная работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования (ПЦФ), направленного на реализацию Стратегии «Казахстан-2050», послания Главы государства «Третья модернизация Казахстана: глобальная конкурентоспособность» от 31 января 2017 года, по проекту «Разработка технологии выплавки кальцийсодержащих ферросплавов

из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей» (ПЦФ 2015-2017 годы, № ГР 0115РК01633, ответственный исполнитель), а также по теме «Разработка технологии выплавки комплексных ферросплавов с щелочноземельными металлами» (ПЦФ 2018-2020 годы, в рамках НТП BR05236708, № ГР 0118РК00699, ответственный исполнитель) и «Опытно-промышленные испытания новых видов лигатур с кальцием, бором и хромом для легирования и модифицирования стали и технологий их получения. Разработка и внедрение инновационных технологий для развития горно-металлургической отрасли Республики Казахстан на 2018-2020 годы» (ответственный исполнитель).

Цель работы - разработка рациональной, ресурсосберегающей технологии выплавки комплексного кальцийсодержащего ферросплава с использованием высокозольного угля и отвального металлургического шлака.

Объектом исследования является технология выплавки комплексного кальцийсодержащего ферросплава карботермическим бесшлаковым способом.

Задачи исследования.

В соответствии с указанной целью в диссертации решены следующие задачи:

- проведение металлургической оценки высокозольного угля на предмет пригодности для выплавки кальцийсодержащего ферросплава;
- проведение термодинамически-диаграммного анализа фазового состава кальцийсодержащего ферросплава;
- проведение полного термодинамического анализа карботермического восстановления кремния, алюминия и кальция с использованием программных комплексов для определения и уточнения температурного интервала металлообразования и особенности восстановительных процессов;
- экспериментальная проверка получения комплексного сплава с кальцием в условиях, приближенных к промышленным;
- исследование физико-химических свойств нового комплексного ферросплава с кальцием.

Научная новизна

В настоящей работе впервые:

- построена диаграмма четырехкомпонентной металлической системы Ca-Si-Al-Fe с использованием метода термодинамически-диаграммного анализа. Установлены наиболее оптимальные фазовые области, способствующие высокому извлечению кальция в сплав;
- проведено полное термодинамическое моделирование процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава. Определено оптимальное соотношение твердого восстановителя к рудной части шихты. Установлены металлообразующие фазы: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7$, Mn_5Si_3 , CaSi_2 и CaSi ;
- разработана и отработана технология выплавки кальцийсодержащего ферросплава карботермическим, бесшлаковым способом из отвальных металлургических шлаков и высокозольного угля в рудно-термической печи мощностью 200 кВА. Установлено, что процесс выплавки

необходимо вести с избытком твердого углерода на 15-25 % от стехиометрии.

- методами физико-химического анализа определены основные свойства нового комплексного сплава с кальцием. Определили, что фазовый состав сплава представлен $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5}$ и свободным Si. Согласно дифференциально-термическому анализу установили, что первичное разрушение кристаллической структуры сплава протекает при температуре 910 °С. Плотность нового вида кальцийсодержащего ферросплава составляет 3,5-4,5 г/см³.

Практическая ценность работы.

На основании полученных данных установили возможность использования отвальных шлаков (с высоким содержанием оксида кальция) и высокозольных углей в качестве исходных материалов для выплавки кальцийсодержащих ферросплавов. Вовлечение подобных материалов в металлургический передел, в свою очередь, способствует решению проблемы их утилизации, а также расширению сырьевой базы ферросплавной промышленности с получением конкурентоспособного комплексного сплава с кальцием.

Испытания по выплавке кальцийсодержащего ферросплава проводили в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА. Нарботана опытная партия кальцийсодержащего ферросплава. Часть наработанной опытной партии была отправлена в литейный цех ТОО «QazQarbon» в качестве замены стандартной марки, используемого при выплавке серого чугуна, силикокальция. ТОО «QazQarbon» проявил коммерческий интерес и готовность приобретать сплав на регулярной основе. ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» (АО «АМТ») провели серию промышленных испытаний по использованию кальцийсодержащего ферросплава для модификации стали 110Г13Л. Испытания показали, что легирование кальцийсодержащим ферросплавом стали 110Г13Л, улучшает состав неметаллических включений, придавая стали легкоплавкость и низкую загрязненность. Испытания проводились в дуговой сталеплавильной печи ДС-6НТ ёмкостью 6 тонн.

Большую заинтересованность в разработке технологии и организации выплавки новых видов кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков высказало в письме-поддержке ТОО «АлбаСтройДор», являющееся по договору аутсорсинга с АО «АМТ» управляющей компанией шлакоперерабатывающего участка доменного цеха.

На кальцийсодержащий ферросплав с кальцием разработано техническое условие и технологический регламент. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, внедрены в учебный процесс КарТУ для бакалавриата специальности 6В07204 – «Металлургия» по дисциплинам «Общая металлургия» и «Перспективные металлургические процессы».

Методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались следующие методы: дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ,

определение удельного электросопротивления, термодинамическое моделирование на программном комплексе «АСТРА-4», термодинамически-диаграммный анализ, определение механической прочности угольных брикетов, выплавка в рудно-термической печи, микроструктурный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- диаграмма фазового строения металлической системы Ca-Si-Al-Fe;
- результаты полного термодинамического моделирования процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава;
- результаты подготовки брикетированной моношихты из угольного шлама и мелочи высокозольного угля с доменным шлаком;
- результаты выплавки кальцийсодержащего ферросплава из отвальных металлургических шлаков и высокозольного угля в рудно-термической печи 200 кВА;
- результаты изучения физико-химических свойств нового комплексного сплава с кальцием.

Место выполнения научно-исследовательской работы

Работа выполнена на кафедре «Нанотехнологии и металлургия» Карагандинского технического университета и в лаборатории «Пирометаллургических процессов», на опытно-экспериментальном участке Химико-металлургического института им. Ж.Абишева.

Личный вклад докторанта в написание диссертации.

Автор участвовал в определении цели работы и постановке задач исследования, а также в написании статей и тезисов докладов. Лично автором получена основная часть научных и практических результатов данной работы, определяющая как научную новизну, так и практическую ценность работы в целом. Кроме этого, весь комплекс прикладных работ по отработке и освоению новых технологических процессов выплавки комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей выполнялся в рамках проектов грантового и программно-целевого финансирования, где автор являлся ответственным исполнителем.

Апробация работы

Основные научные результаты диссертационной работы представлены в 14 публикациях, изданных в Республике Казахстан и зарубежье, в том числе:

- в изданиях, рекомендованных КОКСОН МОН РК, опубликованы 4 статьи (3 статьи – «Промышленность Казахстана», 1 статья – «Труды университета»);
- 1 статья в журнале «Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации»;
- 3 статьи, в журналах входящих в базу данных Scopus («Steel in translation», «CIS Iron and Steel Review» и «Metalurgija»);
- получен 1 патент РК на изобретение «Шихта для получения комплексных ферросплавов с кальцием в рудно-термической печи».

Основные результаты доложены на 5 международных конференциях:

- 2 тезиса докладов на конгрессе «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. ТЕХНОГЕН – 2017 и ТЕХНОГЕН 2019» (Екатеринбург, РФ);

- 1 тезис на международной научно-практической конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» (Москва, РФ);

- 1 тезис на международной научно-практической конференции «Новые технологии металлургической переработки минерального сырья» (Караганда, РК);

- 1 тезис на международной научно-практической конференции «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса» (Алматы, РК).

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, основной части из 4 глав, заключения, 8 приложений. Объем диссертации составляет 125 страниц текста, работа содержит 40 рисунков, 24 таблиц, список использованных источников, включающего 100 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится краткое обоснование актуальности решаемой прикладной, научно-технической проблемы, связанной с разработкой новой технологии выплавки кальцийсодержащего ферросплава, новизна научно-технических разработок, сформулированы цель и задачи работы, приводятся практическая ценность, указываются данные по структуре диссертации.

В первой главе приведен обзор литературных данных по выплавке комплексных ферросплавов из высокозольных углей Центрального Казахстана. Произведена металлургическая оценка высокозольного угля для выплавки кальцийсодержащего ферросплава. Результаты лабораторных исследований и анализ литературных данных послужили основанием для определения направленности исследований и постановки задач для реализации цели диссертации.

Для выяснения фазовых закономерностей в металлической системе Ca-Si-Al-Fe, моделирующей состав конечного сплава с участием металлического кальция, **во второй главе** осуществлены теоретические исследования по построению диаграмм фазового строения данной системы методом термодинамически-диаграммного анализа (ТДА). Установили, что топографически четырехкомпонентная система Ca-Si-Al-Fe представляет собой тетраэдр, на вершинах которого располагаются чистые химические элементы: кальций, кремний, алюминий и железо. На ребрах тетраэдра двойные соединения, а на гранях тройные.

В исследуемой 4-х компонентной системе Ca-Si-Al-Fe оказалось 15 тетраэдров: 1 Al-Si-Al₂Ca₂Si₇-Fe₂Al₅, 2 Al₂Ca₂Si₇-Al-Al₂Ca-Fe₂Al₅, 3 Si-Al₂Ca₂Si₇-Al₂Fe₂Si-Fe₂Al₅, 4 Al₂Ca₂Si₇-Al₂Fe₂Si-Fe₂Al₅-Al₂Ca, 5 Al₂Ca-Fe₂Al₅-Fe-Al₂Fe₂Si, 6 Al₂Ca-Al₂Fe₂Si-Fe-Ca, 7 Ca-CaSi-Al₂Fe₂Si-Fe, 8 Ca-CaSi-Al₂Fe₂Si-Al₂Ca, 9 Al₂Ca₂Si₇-Al₂Fe₂Si-Al₂Ca-CaSi, 10 CaSi-FeSi-Al₂Fe₂Si-Fe, 11 CaSi-CaSi₂-FeSi-Al₂Fe₂Si, 12 CaSi-CaSi₂-Al₂Fe₂Si-

$\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7$, 13 $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-CaSi}_2\text{-Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-FeSi}$, 14 $\text{Si-Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-CaSi}_2\text{-FeSi}$,
15 $\text{Si-Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-FeSi}$.

Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность проведенной тетраэдрации. Коэффициенты трансформации, рассчитанные по методу Хиза, предназначенные для определения фазового состава по первичным компонентам, а также объемы элементарных тетраэдров системы Ca-Si-Al-Fe. Приведенные сведения и результаты проведенных расчетов подтверждают достоверность тетраэдрации диаграммы фазового строения металлической системы Ca-Si-Al-Fe. Эти сведения позволят определить фазовый состав металлических продуктов при выплавке кальцийсодержащих сплавов в процессах восстановления кальция из отвального металлургического шлака и высокозольного угля.

Таким образом, для четырехкомпонентной металлической системы Ca-Si-Al-Fe были определены следующие устойчивые соединения: FeSi, Fe_2Al_5 , CaSi, CaSi_2 , Al_2Ca , $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si}$ и $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7$ и были определены значения ΔG_{298} для каждого из соединений. На основании данных расчетов ΔG_{298} для каждой сосуществующей фазы произвели триангуляцию в трехкомпонентных системах. Далее была проведена тетраэдрация для металлической системы Ca-Si-Al-Fe, где установили 15 элементарных тетраэдров, характеризующих кальцийсодержащий ферросплав. Для каждого тетраэдра было рассчитано балансовое уравнение, где можно установить количественное распределение исходных элементов по фазам.

Установлено, что для выплавки кальцийсодержащего ферросплава наибольший интерес представляют тетраэдры № 3 ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-Al-Al}_2\text{Ca-Fe}_2\text{Al}_5$), № 4 ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-Fe}_2\text{Al}_5\text{-Al}_2\text{Ca}$), № 8 (Ca-CaSi- $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-Al}_2\text{Ca}$), № 9 ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-Al}_2\text{Ca-CaSi}$), № 11 (CaSi-CaSi $_2$ -FeSi- $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si}$), № 12 (CaSi-CaSi $_2$ - $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7$), № 13 ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{-CaSi}_2\text{-Al}_2\text{Fe}_2\text{Si-FeSi}$). Так как в них образуются соединения CaSi, CaSi_2 , Al_2Ca и $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7$, в которых алюминий и кремний находятся с кальцием в связанном виде, что способствует более высокому их извлечению в конечный сплав.

В связи с чем, для получения кальцийсодержащего ферросплава необходим подбор состава исходных шихтовых материалов с высоким содержанием оксидов кальция, кремния и алюминия и минимальным содержанием оксида железа, что обеспечит возможность выплавки ферросплава в данных фазовых областях.

В третьей главе приведены результаты термодинамического моделирования процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава и экспериментального исследования по выплавке кальцийсодержащего ферросплава в лабораторных условиях.

Для установления механизма совместного карботермического восстановления кремния, алюминия, кальция, марганца и железа необходимо изучить основные реакции в системах Si-Al-Ca-Fe-O-C и Si-Al-Ca-Mn-O-C. С помощью программного комплекса «АСТРА-4» проведено компьютерное

моделирование процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава для установления оптимального режима и реализуемости плавки.

Полный термодинамический анализ был проведен для трех реальных составов шихты (с недостатком 10 % твердого восстановителя, с нормальным ходом режима и с избытком 15 % твердого восстановителя) для выплавки комплексного сплава из доменного шлака, с целью определения оптимального режима протекания карботермического процесса.

Согласно термодинамическому анализу, температура начала совместного карботермического восстановления кремния, кальция и алюминия ниже на 200-220 °С отдельно протекающих реакций. В интервале температур 1700-2300 °С начинается формирование металлической конденсированной фазы.Metalлообразование в виде $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7$ и Mn_5Si_3 начинается с температуры 1700 °С. Выше температуры 2000 °С основное количество кремния, кальция и алюминия находится в газообразной форме. Это требует принятия технических мер по их конденсированию и улавливанию, что в принципе осуществляется всегда и во всех технологиях ферросплавного производства. В целом, процесс протекает при высоких температурах и имеет сложный характер восстановительных реакций.

Основываясь на теоретические данные и на данные о физико-химических свойствах шихтовых материалов, исследованных выше, требуется проведение серии лабораторных экспериментов на печи Таммана с установлением температурного режима и получением опытного образца сплава.

Таким образом, по результатам проведения полного термодинамического анализа на программном комплексе «АСТРА-4», а также серии лабораторных экспериментов на печи Таммана было установлено, что:

- восстановительные процессы и металлообразование начинается при температуре 1700 °С. Кальцийсодержащий ферросплав представлен в виде интерметаллидов $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7$ и Mn_5Si_3 . С повышением температуры, фазы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_7$ и Mn_5Si_3 распадаются на самостоятельные фазы, как свободный кремний Si, кальций Ca и дисилицид кальция CaSi_2 , интерметаллиды полностью исчезают. В газовой фазе растет содержание кальция и кремния, что приводит к потерям;

- наиболее оптимальным условием для выплавки кальцийсодержащего сплава из отвальных шлаков и высокозольных углей является шихтовая смесь с избытком восстановителя при соотношении шлака к высокозольному углю 34/66, соответственно ($O/C_{\text{ТВ}} = 1,04-1,16$). Это объясняется тем, что после восстановительных процессов практически отсутствует оксидная фаза (шлак), однако существует фаза карбида кремния, но в реальных условиях небольшое количество углерода будет выгорать на колошнике, что выравнивает процесс по твердому углероду к оптимальному режиму;

- происходит очень большая потеря массы, поэтому реакционная зона печи должна быть всегда закрыта под слоем шихты, для снижения потери металла в виде газообразных оксидов. Интенсивное газовыделение приводит к потере кремния, кальция и алюминия в виде субоксидов, так как полное

восстановление происходит через образование промежуточных продуктов, таких как SiO_T , CO_T , CaC_2 ;

- рабочая температура печи Таммана находится в интервале 1700-1750 °С. В ходе проведения экспериментов выяснилось, что этой температуры недостаточно, поэтому надо обеспечить высокую концентрацию тепла, для протекания восстановительных процессов сложных оксидов кремния, кальция и алюминия, так как основные восстановительные реакции комплексного сплава с кальцием протекают при температурах ~ 2000 °С.

Полученные результаты лабораторных экспериментов по выплавке комплексного сплава с кальцием требуют оптимизации технологических параметров и отработки технологии в укрупненно-лабораторных условиях, моделирующих промышленные.

В четвертой главе приведены результаты укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке кальцийсодержащего ферросплава и изучение физико-химических свойств нового сплава. Исходя из полученных результатов термодинамического моделирования процесса и диаграммного анализа, были проведены серии укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи мощностью 200 кВА. Испытания были проведены на экспериментально-производственном участке ХМИ им. Ж. Абишева. Основная задача испытаний – отработка легкорегулируемого и стабильного бесшлакового режима выплавки кальцийсодержащего ферросплава.

Для проведения испытаний были подготовлены два варианта шихтовой смеси. В первом варианте шихтовой смеси был использован кусковой доменный шлак АО «АрселорМиталл Темиртау» и шлак рафинированного ферромарганца. Для второго варианта шихтовой смеси была подготовлена партия брикетов, состоящих из мелкодисперсной углешламовой мелочи (фр. 0-5 мм) и гранулированного доменного шлака, в различных соотношениях. Расчет шихты проводили на 100 кг угля. Твердый углерод рассчитывался на полное восстановление всех оксидов золы, избыток углерода нейтрализовался шлаком.

В рудно-термической печи 200 кВА опытным путем установлена принципиальная возможность получения кальцийсодержащего ферросплава из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей. По химическому составу полученный сплав отличается высоким содержанием кальция 6-18 %. В составе шихтовой смеси полностью исключается использование дорогостоящего кокса и железной руды. Процесс полностью бесшлаковый и ведется с избытком твердого углерода, при соотношении оксидов к твердому углероду ($O_{\text{шихты}}/C_{\text{тв.}}$ 1,04-1,16). Нароботаны опытные партии сплава объемом более 0,55 тонн. Сплав с использованием доменного шлака, со средним химическим составом, %: Ca - 11,74; Si - 46,41; Al - 18,01; Fe - 16,18; C - 0,93. Сплав с использованием шлака ферромарганца, со средним химическим составом, %: Ca - 6,81; Si - 36,50; Al - 29,53; Mn - 14,51; Fe - 12,61; C - 0,9. Сплав с использованием брикетированной моношихты, со средним химическим составом, %: Ca - 13,11; Si - 47,51; Al - 14,97; Fe - 23,54; C - 0,79.

Установлена зависимость содержания кремния, железа и марганца (Si/Fe и Si/(Fe+Mn)) к содержанию кальция в сплаве. Выявлено уравнение зависимостей, для сплава с использованием доменного шлака $y = 0,4305 \cdot x - 1,4099$, для сплава с использованием марганцевого шлака $y = 0,156 \cdot x - 0,3451$, для сплава с использованием брикетированной шихты $y = 0,2964 \cdot x - 1,6605$ где y - Si/Fe , Si/(Fe+Mn) и x – Ca .

Методами физико-химического анализа изучены основные характеристики нового кальцийсодержащего ферросплава. Рентгенограмма опытных образцов свидетельствует, что фазовый состав сплава представлен в виде $\text{CaAl}_2\text{Si}_{1,5}$ и свободного кремния Si . Плотность новых видов кальцийсодержащих ферросплавов составляет $3,5-4,5 \text{ г/см}^3$. Микроструктуру и фазовый состав нового комплексного сплава с кальцием изучали комплексно, с применением микроскопов оптического типа OLYMPUS BX51 и сканирующего электронного типа JEOL-JSM7001F. Металлографический анализ показал, что кальцийсодержащий ферросплав представлен тремя основными структурными составляющими, которые выделяются различными оттенками: белый – в виде узко-длинных игл дендритной структуры, серый – занимает основную площадь округленной формы, темно-серый – матрица.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1 Проведена оценка эффективности использования высокозольных углей Казахстана для выплавки комплексных кремнийалюминиевых ферросплавов, в частности для выплавки кальцийсодержащего ферросплава.

2 Исследованы физико-химические свойства высокозольного угля, используемого для выплавки кальцийсодержащего ферросплава. Установлено, что удельное электросопротивление угля месторождения «Сарыадыр», при нагревании от 25 до 1500 °С, является относительно высоким, что удовлетворяет процессу выплавки кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи с глубоким погружением электрода.

3 Методом термодинамически-диаграммного анализа был проведен фазовый анализ четырехкомпонентной металлической системы Ca-Si-Al-Fe , где были определены следующие устойчивые соединения: FeSi , Fe_2Al_5 , CaSi , CaSi_2 , Al_2Ca , $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{Si}$ и $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7$. Проведена тетраэдрация металлической системы Ca-Si-Al-Fe , где установили 15 элементарных тетраэдров, характеризующие кальцийсодержащий ферросплав. Установили оптимальную фазовую область для выплавки кальцийсодержащего ферросплава, с высоким извлечением кальция.

4 Проведен полный термодинамический анализ на программном комплексе «АСТРА-4». Также была проведена серия лабораторных экспериментов по выплавке кальцийсодержащего ферросплава на печи Таммана, в ходе чего был установлен оптимальный расход твердого углерода ($\text{O/C}_{\text{тв}} = 1,04-1,16$) и характер восстановительных процессов.

5 Отработан режим брикетирования угольных шламов и

гранулированных шлаков. Установлено оптимальное соотношение восстановителя к рудной части шихты - 80/20. В результате наработана опытная партия брикетов, механическая прочность которых отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для рудно-термической печи.

6 В рудно-термической печи 200 кВА установлена принципиальная возможность получения кальцийсодержащего ферросплава из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей. В общем, наработана опытная партия сплава объемом более 0,55 тонн. Сплав с использованием доменного шлака, со средним химическим составом, %: Ca - 11,74; Si - 46,41; Al - 18,01; Fe - 16,18; C - 0,93. Сплав с использованием шлака ферромарганца, со средним химическим составом, %: Ca - 6,81; Si - 36,50; Al - 29,53; Mn - 14,51; Fe - 12,61; C - 0,9. Сплав с использованием брикетированной моношихты, со средним химическим составом, %: Ca - 13,11; Si - 47,51; Al - 14,97; Fe - 23,54; C - 0,79.

7 Методами физико-химического анализа изучены основные характеристики нового кальцийсодержащего ферросплава. Рентгенограмма опытных образцов свидетельствует о том, что фазовый состав сплава представлен в виде $CaAl_2Si_{1,5}$ и свободного кремния Si. Плотность новых видов кальцийсодержащих ферросплавов составляет 3,5-4,5 г/см³.

8 ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» провели серию промышленных испытаний по использованию кальцийсодержащего ферросплава для модификации стали 110Г13Л в дуговой сталеплавильной печи ДС-6НТ. Часть опытной партии была отправлена для добавки в серый чугун в ТОО «QazCarbon». На технологию выплавки кальцийсодержащего ферросплава с использованием доменного шлака проявил интерес ТОО «АлбаСтройДор».

9 Основные результаты, полученные в диссертационной работе, внедрены в учебный процесс КарТУ для бакалавриата специальности 6В07204 «Металлургия» по дисциплинам «Общая металлургия» и «Перспективные металлургические процессы». Разработано техническое условие и технологический регламент, где определен марочный состав кальцийсодержащего ферросплава и условия поставки.

10 По результатам эксперимента получен патент на изобретение. № 35075 «Шихта для получения комплексных ферросплавов с кальцием в рудно-термической печи».

Оценка полноты решений поставленных задач

Поставленные задачи были выполнены в полном объеме. В результате исследований разработана технология выплавки кальцийсодержащих ферросплавов с использованием отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей. Проведена металлургическая оценка высокозольного угля, в частности угля месторождения «Сарыадыр», на предмет пригодности для выплавки кальцийсодержащего ферросплава. С целью определения оптимальной фазовой области выплавки кальцийсодержащего ферросплава был проведен термодинамический анализ. Для моделирования процесса восстановления кремния, алюминия и кальция при карботермической выплавке сплава на программном комплексе «АСТРА-4» был установлен оптимальный

расход твердого углерода ($O/C_{\text{тв}} = 1,04-1,16$) и характер восстановительных процессов. В рудно-термической печи 200 кВА опытным путем установлена принципиальная возможность получения кальцийсодержащего ферросплава из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей. Нарботана опытная партия сплава объемом более 0,55 тонн. Проведены опытно-промышленные испытания в условиях ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» для модификации стали кальцийсодержащим ферросплавом. Опубликовано 14 научных трудов, из них 3 статьи в журналах, индексируемых базой данных Scopus, 4 статьи в журналах, рекомендованных КОКСОН МОН РК, 1 статья в журнале РИНЦ, 5 докладов на международных конференциях и 1 патент РК.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

На сегодняшний день в Республике Казахстан не налажено производство ферросплавов с кальцием (силикокальций, алюмосиликокальций и др), по причине отсутствия рациональной технологии их получения. Промышленные предприятия, нуждающиеся в эффективном раскислителе стали, таком как силикокальций, вынуждены покупать его за рубежом. В рамках диссертационной работы предложена технология получения кальцийсодержащего ферросплава из металлургических шлаков и высокозольных углей, который может заменить импортируемый и дорогостоящий силикокальций. Ориентировочная себестоимость сплава составляет 900-1100 \$, в сравнении с покупным силикокальцием, цена которого более 2000 \$. Низкая себестоимость предлагаемого сплава обусловлена не дефицитностью используемого сырья.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

Полученный кальцийсодержащий ферросплав может быть использован в качестве раскислителя и модификатора стали и чугуна это подтверждается опытно-промышленными испытаниями в условиях ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» и ТОО «QazQarbon». Также кальцийсодержащий ферросплав может быть использован в качестве восстановителя для выплавки рафинированных сортов ферросплавов и лигатур.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Научно-исследовательские работы по выплавке кальцийсодержащих ферросплавов проводились ранее с использованием в составе шихты доменного шлака, железной руды, кварцита, угля и коксика. Сложность регулирования процесса по четырем-пяти шихтовым компонентам не позволила выйти на стабильный технологический режим, поэтому работы были приостановлены. В данной диссертационной работе предложена технология выплавки кальцийсодержащего ферросплава одностадийным бесшлаковым легкорегулируемым способом с высоким извлечением кальция и с полным исключением из шихтовой смеси железной руды и кокса. В качестве шихтовых материалов предложено использование отвальных металлургических шлаков и высокозольного угля.