Карагандинский технический университет

УДК 669.168

На правах рукописи

#### МАХАМБЕТОВ ЕРБОЛАТ НЫСАНАЛЫУЛЫ

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

6D070900 – Металлургия

## Диссертация на соискание степени доктора философии PhD

Научные консультанты д.т.н., проф. Исагулов А.З.

к.т.н., ассоц. проф. Байсанов А.С.

д.т.н., проф. академик РАН, Григорович К.В.

Республика Казахстан Караганда, 2021

### СОДЕРЖАНИЕ

HOPN	АТИВНЫЕ ССЫЛКИ 4					
ОПРЕ	<b>ДЕЛЕНИЯ</b>					
ОБОЗ	<b>НАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> 6					
введ	ЕНИЕ 7					
1	СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО ВЫПЛАВКЕ					
	КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ С					
	ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ 14					
1.1	Опыт использования высокозольных углей для выплавки					
	комплексных кремнеалюминиевых ферросплавов 14					
1.1.1	Выплавка ферросиликоалюминия 14					
1.1.2	Выплавка алюмосиликомарганца 15					
1.1.3	Выплавка алюмосиликохрома 17					
1.1.4	Выплавка ферроалюмосиликокальция 18					
1.2	Характеристика шихтового материала для выплавки					
	кальцийсодержащего ферросплава 20					
1.3	Постановка задач исследований 27					
2	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ-ДИАГРАММНЫЙ АНАЛИЗ					
	ФАЗОВОГО СОСТАВА КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО					
	ФЕРРОСПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ca-Si-Al-Fe 29					
2.1	Построение диаграммы системы Ca-Si-Al-Fe 30					
2.1.1	Триангуляция подсистемы Al-Si-Fe 30					
2.1.2	Триангуляция подсистемы Ca-Si-Fe 31					
2.1.3	Триангуляция подсистемы Al-Ca-Fe 31					
2.1.4	Триангуляция подсистемы Al-Si-Ca 32					
2.1.5	Триангуляция трехкомпонентных систем					
2.1.6	Тетраэдрация четырехкомпонентной системы Ca-Si-Al-Fe 36					
2.3	Анализ тетраэдров, характеризующих состав ферросплава 37					
2.4	Выводы по второму разделу 43					
3	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА					
	ВЫПЛАВКИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОСПЛАВА 44					
3.1	Расчет состава шихтовой смеси и рабочего тела для					
	моделирования процесса 44					
3.2	Результаты моделирования процесса в конденсированной фазе 4					
3.3	Результаты моделирования процесса в газовой фазе 4					
3.4	Экспериментальные исследования по выплавке					
	кальцийсодержащего ферросплава в лабораторных условиях 5					
3.5	Выводы по третьему разделу					
4	ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ					
	КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОСПЛАВА В РУДНО-					
	ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ					
4.1	Подготовка шихтовых материалов для выплавки в рудно-					

	термической печи	58
4.2	Испытания по выплавке кальцийсодержащего ферросплава в	
	рудно-термической печи мощностью 200 кВА	63
4.3	Технико-экономические показатели выплавки	
	кальцийсодержащего ферросплава	75
4.4	Физико-химические свойства нового комплексного	
	кальцийсодержащего ферросплава	76
4.5	Выводы по четвертому разделу	81
ЗАКЛ	ЮЧЕНИЕ	84
СПИС	СОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	87
ПРИЛ	ЮЖЕНИЯ	95

#### НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следущие стандарты:

ГОСТ 10742-71. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и обработки проб для лабораторных испытаний. – Введ. 1972-01-01. – М.: Государтсвенный комитет СССР по стандартам, 1971. – 20 с.

ГОСТ 10538-87. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы. – Введ. 1987-06-30. – М.: Государственый комитет СССР по стандартам, 1987. – 22 с.

ГОСТ 11022-75. Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие. Метод определения зольности. – Введ. 1976-01-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1993. – 7 с.

ГОСТ 6382-2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих. – Введ. 2003-01-01. – Минск: Междугосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. – 15 с.

ГОСТ 11014-81. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. – Введ. 1981-02-20. – М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. – 6 с.

ГОСТ 21289-75. Угольные брикеты. Методы физических испытаний. – Введ. 1977-01-07. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. – 6 с.

ГОСТ 14858.6-91. Силикокальций. Метод определения кальция. – Введ. 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 5 с.

ГОСТ 14858.4-91. Силикокальций. Метод определения кремния. – Введ. 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 5 с.

ГОСТ 14858.7-91. Силикокальций. Метод определения алюминия. – Введ. 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 5 с.

ГОСТ 14858.5-91. Силикокальций. Метод определения железа. – Введ. 1993-01-01. – М.: ИПК издательство стандартов, 1991. – 5 с.

ГОСТ 4762-71. Силикокальций. Технические условия (СТ СЭВ 496-87). – Введ. 1973-01-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1999. – 8 с.

ГОСТ 14858.3-81 Силикокальций. Метод определения фосфора. – Введ. 1982-01-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. – 5 с.

ГОСТ 27041-86. Ферросплавы, хром и марганец металлические. Метод определения серы. – Введ. 1988-01-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. – 14 с.

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Ферросплав – сплавы железа с другими элементами, применяемые главным образом для раскисления и легирования стали.

**Лигатура** – вспомогательные сплавы, применяемые для введения в жидкий металл легирующих элементов.

Шихта – смесь сырьевых материалов для переработки в металлургических печах.

Шлак – побочный продукт или отход производства металла, после очистки ценных компонентов отправляемый в отвал.

**Термограмма или кривая** ДТА – это кривая, показывающая тепловые изменения нагреваемого вещества при проведении дифференциальнотермического анализа.

Электроспротивление – характеристика противодействия проводника движению электронов, измеряемая отношением приложенного к нему напряжения к силе протекающего по нему электрического тока.

**Термодинамически-диаграммный анализ (ТДА)** – метод физикохимического анализа процессов в многокомпонентных системах, совмещающий арсенал термодинамического метода с информативностью диаграмм состояния.

Бинарная система – полный ряд химических составов, полученных путем смешивания двух компонентов во всех возможных пропорциях.

Конгруэнтное соединение – вещество, расплавляющееся до температуры плавления без изменения химического состава.

**Инконгрузнтное соеденение** – неустойчивое при расплавлении или разлагающееся в твердой фазе соединение.

Триангуляция – разбиение на независимые подсистемы.

Коннода – горизонтальная линия равновесия на диаграмме состояния, соединяющая составы равновесных фаз.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие обозначения и сокращения:

КНР – Китайская Народная Республика

РФ – Российская Федерация

ТДА – Термодинамически-диаграммный анализ

ДТА – Дифференциальный термический анализ

ХМИ – Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева

ТОО – Товарищество с ограниченной ответственностью

АО – Акционерное общество

ФАСК – Ферроалюмосиликокальций

АктЗФ – Актюбинский завод ферросплавов

ФСА – Ферросиликоалюминий

АМС – Алюмосиликомарганец

КАМС – Алюмосиликомарганец с кальцием

УЭС – Удельное электросопротивление

SiO<sub>2</sub> – Диоксид кремния

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Оксид алюминия

MgO – Оксид магния

СаО – Оксид кальция

MnO – Монооксид марганца

SiC – Карбид кремния

Mn<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> – Силицид марганца

CaSi<sub>2</sub> – Силицид кальция

ТЭЦ – Теплоэлектроцентраль

УАЗ – Уральский алюминиевый завод

ГЖ – Газовые жирные

ГЖО – Газовые жирные отощенные

110Г13Л – Легированная сталь

35ГТРЛ – Низколегированная сталь

ДС-6HT – Дуговая сталеплавильная печь

УрО РАН – Уральское отделение Российской академии наук

Размерности физических величин, приведенных в настоящей диссертации, взяты в соответствии с ГОСТ 8.417-81 «Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин».

#### введение

#### Оценка современного состояния решаемой научной или научнотехнологической проблемы

Особое значение для качественной металлургии имеют комплексные ферросплавы, в состав которых входят активные металлы, такие как кальций, магний. барий и др. К тому же с развитием теории и практики модифицирования литой и деформированной чугуна, стали возникла необходимость в создании нового вида продукции - модификаторов с участием активных элементов (кальций, магний, барий и др.) [1, 2]. Кальций, магний и барий, обладая малой растворимостью в жидком железе, высоким химическим сродством к кислороду и большинству других вредных примесей, являются одними эффективных раскислителей, ИЗ самых десульфураторов, дефосфораторов модификаторов стали. Обработка жидких металлов И активными металлами в составе ферросплавов позволяет не только снизить общую загрязненность расплава вредными примесями, но и также изменить в желаемом направлении величину, форму И характер распределения остающихся в металле неметаллических включений, и тем самым улучшить изделия. Широкое использование качество готового кальция В промышленности открывает реальные возможности повышения качества стали и чугуна, снижения массы металлоизделий, повышение их надежности и долговечности в эксплуатации и, как следствие, значительной экономии металла.

Ряд авторов указывают на эффективность применения ферросплавов с кальцием для раскисления и модифицирования стали. Например, в работе [3] описаны качественные характеристики ферросплавов, содержащих в составе магний, барий, кальций и другие щелочноземельные и редкоземельные установлено, элементы. Авторами что данные элементы не только высокоэффективное раскисление стали, обеспечивают НО И удаление металлических включений, а также повышение прочностных характеристик готового продукта. Высокая эффективность использования подобных сплавов обусловлена низким потенциалом ионизации щелочноземельных элементов и их низкой растворимостью в железе.

Авторами [4, 5] оценено влияние модифицирующих добавок активных элементов на пластические свойства стали 35ГТРЛ. Установлено, что добавки силикокальция, ферросилиция с барием и магнием приводят к изменению морфологии и распределению сульфидных включений в стали, а также к улучшению показателей относительного удлинения и вязкости разрушения (особенно при низких температурах) с сохранением прочностных свойств.

Авторами [6-10] изучены термические характеристики сложных ферросплавов на основе кремния с барием, кальцием, алюминием и магнием. Доказано, что добавка данных элементов в составе комплексного ферросплава в жидкую сталь благоприятно влияет на качество готового продукта и существенно улучшает процесс его получения.

Эффективность использования комплексных ферросплавов (с активными элементами) для обработки жидкой стали теоретически и практически доказана. Однако в настоящее время ферросплавная промышленность Казахстана на рынке металлов не может предложить сплавы с кальцием в литейные цеха. В этой связи, особенно актуальна разработка технологии получения комплексного кальцийсодержащего ферросплава из минерального сырья Казахстана, что позволит объединить процессы получения вторичного алюминия, силикокальция и ферросилиция.

#### Основание и исходные данные для разработки темы

Вопрос обеспечения нужд отечественной сталеплавильной промышленности чугунно-литейных производств качественной И металлопродукцией данной диссертационной В работе определил необходимость разработки технологии получения нового комплексного ферросплава кальцием ИЗ металлургических с отвальных шлаков И высокозольных углей карботермическим одностадийным способом [11].

авторами [12-15] изучалась Ранее возможность вовлечения высокозольных углей Центрального Казахстана (зольностью более 45-50 %), которые практически не используются в промышленности, в металлургический передел, качестве восстановителей, вместо дорогостоящего В металлургического кокса. Авторами [16-20] были проведены исследования физико-химических свойств углей на предмет их пригодности для руднотермической плавки комплексных ферросплавов. Где отмечено, что зольная дополнительным часть угля является источником алюминия, кремния и кальция [11, с. 18].

Таким образом, ранее проведенные исследования позволяют рассматривать металлургические шлаки, высокозольные угли и угольные шламы как комплексное сырье для выплавки ферросплавов.

#### Обоснование необходимости проведения данной научноисследовательской работы

Обоснованием для выполнения исследований является утверждение темы докторской диссертации: «Разработка технологии выплавки комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей» ученым советом от 27 октября 2017 года (протокол № 2), по специальности «Металлургия» 6D070900. Научные консультанты: Исагулов Аристотель Зейнуллинович – доктор технических наук, профессор кафедры «Нанотехнологии и металлургия», КарТУ; Байсанов Алибек Сайлаубаевич – кандидат технических наук, ассоц. профессор, заведующий лабораторией «Пирометаллургических процессов», ХМИ им. Ж.Абишева; Григорович Константин Всеволодиевич - доктор технических наук, академик РАН, институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РФ.

Существующие технологии получения стандартных марок сплавов с такими активными металлами, как кальций, барий и магний, в составе шихты используют дорогостоящие материалы (алюминиевый порошок, металлургический кокс и многие другие). В то же время содержание основных

оксидов в металлургических шлаках, высокозольных углях и угольных шламах, а также цена этих материалов, позволяет рассматривать их как дешевый источник соответствующих элементов в составе комплексных ферросплавов вместо дорогих высокосортных материалов. Это обусловило необходимость в физико-химических комплекса исследований свойств проведении многокомпонентных металлических и оксидных систем данных материалов и отработки эффективных технологических параметров выплавки нового комплексного кальцийсодержащего ферросплава.

### Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них

Научно-технический уровень работы оценивается высоко. Полученные теоретические результаты и технологические решения позволяют выплавить образцы нового комплексного ферросплава с кальцием в укрупненнолабораторных условиях, моделирующие промышленные условия, и соответствуют современному мировому уровню технико-экономических и экологических требований, предъявляемых к ферросплавной отрасли.

Проведенные патентные исследования, а также анализ литературных источников показали, что существующие технологии получения ферросплавов, содержащих кальций, магний и барий, имеют ряд недостатков, таких как применение дорогостоящих материалов в составе шихты, высокий расход электроэнергии, трудность получения стабильного состава сплава, низкие ведущих показатели по извлечению элементов. а также низкая производительность печного агрегата. Также стоит отметить, что на сегодняшний день ограничено количество теоретических и экспериментальных данных о физико-химических свойствах многокомпонентных металлических и оксидных систем, механизме и кинетике восстановления сложных шихт с кальцием, тем самым затрудняется организация промышленного производства кальцийсодержащих ферросплавов в Республике Казахстан.

#### Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

Метрологическое обеспечение исследований определялось сертификационной использованием нормативно-методической И документацией. Исследования выполнялись на современных приборах и оборудовании Химико-металлургического института им. Ж.Абишева. В Химико-металлургическом институте имеется Испытательный центр, аккредитованный в системе аккредитации РК на соответствие требованиям CT РК ИСО/МЭК 17025 \_ 2007. который обеспечен современными сертифицированными методиками проведения химического и физического анализов (ГОСТы) и соответствующими стандартизованными приборами, аттестованным испытательным оборудованием и средствами измерений. Все лабораторные помещения оснащены техническим измерительным оборудованием с соответствующими коммуникациями. Дифференциально термический анализ проводили по системе Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей на дериватографе Q-1000. Микроструктуру кальцийсодержащего ферросплава исследовали на сканирующем электронном микроскопе типа JEOL - JSM7001F.

Лабораторные испытания по выплавке кальцийсодержащего ферросплава проводили в нагревательной печи Таммана с мощностью трансформатора 40 кВА. Укрупненно-лабораторные испытания были осуществлены в руднотермической печи с мощностью трансформатора 200 кВА [11, с.18].

#### Актуальность и новизна темы

Актуальность работы определяется В объективно назревшей необходимости обеспечения отечественной сталеплавильной нужд промышленности чугунолитейных И производств качественной металлопродукцией казахстанского сырья, ИЗ a также вовлечения В металлургический передел, некондиционных, вторичных техногенных ресурсов углей Центрального Казахстана высокозольных И отвальных металлургических шлаков, непригодных для энергетических целей народного хозяйства. Содержание основных оксидов в металлургических шлаках, а также материалов позволяет рассматривать их как дешевый источник цена соответствующих элементов в составе комплексных ферросплавов, вместо дорогих высокосортных материалов для получения комплексного кальций содержащего ферросплава. 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 РК № 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 реализацию Стратегии на «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 щелочноземельными (ПЦФ 2018-2020 металлами» 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 по выплавке 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 особенности И 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: Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CaSi<sub>2</sub> и CaSi;

- разработана и отработана технология выплавки кальцийсодержащего ферросплава карботермическим и бесшлаковым способом из отвальных металлургических шлаков и высокозольного угля в руднотермической 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 представлен  $CaAl_2Si_{1.5}$ И свободным Si. Согласно состав сплава анализу дифференциально-термическому установили, ЧТО первичное разрушение кристаллической структуры сплава протекает при температуре 910 °C. Плотность нового вида кальцийсодержащего ферросплава

11

составляет 3,5-4,5 г/см<sup>3</sup>.

#### Практическая ценность работы

Ha основании полученных данных установили возможность использования отвальных шлаков (с высоким содержанием оксида кальция) и высокозольных углей в качестве исходного материала ДЛЯ выплавки кальцийсодержащих ферросплавов. подобных Вовлечение материалов В металлургический передел в свою очередь способствует решению проблем их также расширению сырьевой базы ферросплавной утилизации, а промышленности с получением конкурентоспособного комплексного сплава с кальшием.

Испытания по выплавке кальцийсодержащего ферросплава проводили в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА. В результате партия кальцийсодержащего ферросплава. наработана опытная Часть наработанной опытной партии была отправлена В литейный цех TOO «QazQarbon» в качестве замены стандартной марки, используемого при чугуна, силикокальция. TOO «QazQarbon» выплавке серого проявило коммерческий интерес и готовность приобретать сплав на регулярной основе. ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» провело серию промышленных использованию испытаний по кальнийсодержашего 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 TOO «АлбаСтройДор», являющееся договору аутсорсинга ПО с «АрселорМиттал AO Темиртау» управляющей компанией шлакоперерабатывающего участка доменного цеха АО «АМТ».

На кальцийсодержащий ферросплав разработано техническое условие и технологический регламент. Основные результаты, полученные В диссертационной работе, внедрены в учебный процесс КарТУ для бакалавриата 6B07204 \_ «Металлургия» специальности по дисциплинам «Обшая металлургия» и «Перспективные металлургические процессы».

#### Методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались следующие методы исследования: дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, определение удельного электросопротивления, термодинамическое моделирование на программном комплексе «АСТРА-4», термодинамическидиаграммный 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 руднотермической печи 200 кВА;

- результаты изучения физико-химических свойств нового комплексного сплава с кальцием.

#### Место выполнения научно-исследовательской работы

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

#### 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 научнотехнической 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 «Физикохимические основы металлургических процессов» (Москва, РФ);

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

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

#### 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО ВЫПЛАВКЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ

Одним ИЗ главных определяющих факторов развития горнометаллургического комплекса той или иной страны является качественная рудно-сырьевая база и внушительные ее запасы. Казахстан располагает большими запасами угольного сырья и по добыче углей входит в десятку стран лидеров. Информация об угольных запасах Казахстана приведена во многих открытых источниках [21, 22]. Ориентировочный запас углей Казахстана Основные оценивается В 93 млрд. тонн. запасы сосредоточены В Карагандинской, Павлодарской Костанайской областях, И то есть В Центральном Казахстане [23]. Добываемый потребляется уголь ДЛЯ энергетической отрасли (51 %) и на экспорт (31 %), остальная часть идет для нужд промышленности и населения страны. Основная доля Казахстанского угля экспортируется в Российскую Федерацию (около 30,5 млн. тонн в год), где уголь используют для электрогенерирующих станций. Однако, как заявляют генерирующие компании РФ, в перспективе ставится вопрос о снижении экспорта угля из Казахстана и перехода ТЭЦ на российские угли. Также Китай снижает заявленные спросы на Казахстанский уголь. Это связано с тем, что Китай сокращает долю импорта по железнодорожным сообщениям. На сегодняшний день Китаю предпочтительно импортировать угли из Австралии и Индонезии, транспортируемые морем [24]. Пессимистические прогнозы угольной промышленности Казахстана наталкивают на новый вектор развития, и ставится вопрос о расширении сферы использования углей.

Ученые XMИ им. Ж.Абишева активно развивают идею вовлечения в металлургический передел углей Казахстана. В этом направлении достигнуты внушительные результаты: разработаны новые технологии, проведены технологические испытания в промышленных условиях, наработаны опытные партии, получены охранные документы. Ниже приведены научные и практические достижения XMИ им. Ж.Абишева по созданию и реализации разработок и технологических решений использования высокозольных углей в качестве восстановителей и дополнительного источника металлического кремния и алюминия для выплавки кремнийалюминиевых ферросплавов.

### 1.1 Опыт использования высокозольных углей для выплавки комплексных кремнеалюминиевых ферросплавов

#### 1.1.1 Выплавка ферросиликоалюминия

Авторами [25, 26] был проведен большой объем работ по выплавке ферросиликоалюминия (ФСА) с использованием углистых пород «Богатырь» и «Северный» Экибастузского угольного бассейна. Первые серии испытаний по выплавке ФСА проведены в условиях Аксуского завода ферросплавов в руднотермической печи 1200 кВА. Зольность углей составляет 54-63 %. Экибастузские углистые породы имеют нестабильный технический состав, который колеблется от пласта к пласту даже в одном бассейне. По результатам проведенных испытаний и анализа электрических параметров процесса в зависимости от состава шихты, на печи мощностью 1200 кВА, авторы [27] пришли к следующим результатам:

- оптимальное содержание твердого углерода в шихте 92-96 % (отн. стехиометрии), при котором обеспечивается максимальное извлечение элементов в металл;

- оптимальное фазовое напряжение печи равное 68-83 В;

- наличие резерва по мощности печи и возможность увеличения вторичного напряжения до 85 В и выше;

- необходимость изучения влияния дозировки углерода в шихте при высоких напряжениях и поиска путей повышения производительности печи, а также влияние этих параметров на сход шихты и условий работы летки;

- возможность увеличения зольности углистой породы до A = 55-63 %, с одновременным уменьшением доли кварцита в шихте, для увеличения содержания алюминия в сплаве до 25-35 %.

В 1994-1995 г.г. на Актюбинском заводе ферросплавов были проведены промышленные испытания по выплавке ФСА из углистой породы (зольностью 50-56 %) в рудно-термической печи мощностью 5 MBA, получено более 120 тонн сплава со следующим химическим составом, %: Al 4-18, Si 30-57 и Fe 20-54. По результатам проведенных опытных плавок, в условиях Актюбинского завода ферросплавов, установлено следующее:

- показана принципиальная возможность получения ферросиликоалюминия из углистых пород Экибастузского бассейна на печах мощностью 1,2 МВ·А и 5 МВ·А;

- процесс плавки ФСА на данных печах является регулируемым, и ход работы печи с закарбиженного состояния легко исправляется на шихте с повышенной дозировкой кварцита без применения каких-либо активных добавок.

- полученный при этом комплекс информации может служить надёжной базой для оценки возможности плавки ФСА на более крупных агрегатах.

#### 1.1.2 Выплавка алюмосиликомарганца

Первые исследования процесса выплавки комплексного сплава алюмосиликомарганца (АМС) из бедной марганцевой руды и высокозольного угля были проведены авторами [28]. В качестве углеродистого восстановителя был использован Экибастузский каменный уголь с содержанием золы, %: SiO<sub>2</sub> – 66,5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 26,0. Перед проведением опытных плавок авторы исследовали электрические свойства Экибастузского каменного угля. Для сравнительной качественной оценки был взят Карагандинский кокс И древесный уголь. Установлено, что при температуре 20-1000 °C в Карагандинском коксе сила тока изменяется мало, а в Экибастузском и

древесном углях проводимость практически отсутствует до 600-650 °С и резко возрастает при нагреве выше 700 °С. При температурах выше 600 °С, при одних и тех же условиях проводимость Экибастузкого каменного угля ниже, чем у кокса и древесного угля. В интервале 600-700 °С резко изменяются свойства испытуемых образцов, они становятся электрически проводимыми, это связано с внутренними структурными изменениями. Вышеуказанное свидетельствует о целесообразности использования высокозольного угля в качестве восстановителя при производстве алюмокремнистых сплавов.

Опытные испытания по выплавке АМС с использованием Джездинской марганцевой руды %: Мп<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 26,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8,7; SiO<sub>2</sub> - 42,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10,0 и п.п.п. – 5, Экибастузского каменного угля, зольностью более 43,3 %, проводились в Актюбинском заводе ферросплавов в рудно-термической печи с Результаты кВА. трансформатора 1000 опытов показали мощностью принципиальную возможность восстановления шихты, с получением сплава со следующим химическим составом, %: Mn – 40,7; Si – 40,0; Al – 5,5 [28, с. 39]. Также испытания проводились в Зестефонском заводе ферросплавов. Для этих опытов Экибастузский уголь доставлялся в тонкодисперсном порошковом виде, в связи с чем подвергался окускованию. Гранулометрический состав Джездинской руды лежит в диапазоне -10,5+0,20 мм. Брикетирование шихты осуществлялось на угольно-брикетировочной машине. Шихтовая смесь увлажнялась раствором сульфитно-спиртовой барды. Также были проведены изготовлению окатышей, которые вели на промышленном опыты по тарельчатом грануляторе с диаметром тарели 3 метра. Оптимальная влажность для окомкования 10-12 % от общей массы смеси.

Использование окускованных материалов при выплавке АМС показывает свою приемлемость с характерными технологическими процессами. Работа печи на окатышах отличается от кусковой шихты тем, что в нижней части колошника окатыши слипались, однако процесс протекал хорошо, наблюдалось всему сечению шихты. Недостаток газовыделение ПО нейтрализовался восстановителя введением В шихту 2 КΓ угля при окатышей. [28, c.40] указывают, 70 КΓ Авторы что использовании использование брикетов приводит к обильному газовыделению, так как брикеты обладают меньшим коэффициентом заполнения пространства. Известно, что обильное газовыделение в процессе выплавки приводит к снижению производительности печи. Извлечение марганца уменьшается от кусковой руды до брикетов с 92,47 до 71,2 %. Однако извлечение кремния и алюминия наоборот возрастает.

Опытные испытания доказали возможность получения сплава алюмосиликомарганца с использованием в качестве восстановителя высокозольного угля непрерывным способом.

Авторами [29] проведены теоретические и экспериментальные исследования по выплавке АМС из высококремнистой марганцевой руды, высокозольного угля Карагандинского и Тениз-Коржункульского бассейна. В качестве восстановителя опробован высокозольный уголь месторождения

Борлы с техническим составом, %: A – 48,9-53,43; V – 17,0-18,5; W – 0,44-1,50, %: SiO<sub>2</sub> с химическим составом золы угля, \_ 50,75-62,10; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 34,50-39,50 [29, с. 53]. Отвальные угли месторождения Борлы характеризуются средним содержанием золы (45-60 %), зольная часть угля состоит в основном из оксида кремния и алюминия, которые в сумме составляют 90-95 %. Отличием угля Борлы от Экибастуза является высокое электросопротивление, что позволяет вести выплавку сплава при повышенном напряжении на низкой стороне трансформатора, где увеличение мощности печи позволяет вести плавку при более высоких температурах. Это способствует извлечению ведущих элементов. Уголь Борлинского месторождения сохраняет механическую прочность до 1750 °C, что положительно сказывается при выплавке АМС. Эксперименты по выплавке АМС, проведенные в руднотермической печи, показывают возможность получения алюмосиликомарганца с использованием высокозольного угля (уголь размерностью + 20-40 мм). Процесс характеризовался стабильным электрическим режимом без резких электрических скачков. Получен сплав АМС с химическим составом, %: Si – 32-53; Al – 15-25; Mn – 12-32; Fe – 8-20.

#### 1.1.3 Выплавка алюмосиликохрома

В работе [30] приводятся результаты исследования процесса получения алюмосиликохрома (АХС) из бедных Донских хромовых руд и высокозольных Экибастузких углей. Процесс получения сплава АХС основан на совместном восстановлении углеродом угля хрома, кремния и алюминия. Особенность данной технологии в том, что в качестве восстановителя впервые комплексно используется высокозольный уголь, вносящий в шихту наряду с углеродом (восстановителем) значительное количество кремнезема и глинозема, которые составляют около одной трети минеральной части.

Опытные плавки по получению сплава АХС проводились непрерывным способом в однофазной рудно-термической печи с проводящей подиной при мощности трансформатора 80 кВА. Напряжение на низкой стороне трансформатора поддерживалось 24 и 40 В при силе тока 1500-2500 А. Для плавок использовались донские хромовые руды с содержанием оксида хрома менее 43,7 % и Экибастузский уголь зольностью 35-44 %. Шихта рассчитывалась на полное восстановления оксидов руды и золы угля твердым углеродом. В зависимости от зольности угля и химического состава руды получен сплав АХС со следующим соотношением компонентов, %: Cr – 39-45; Si – 20-26; Al – 8-11; P – 0,05-0,1. Переход в сплав составил %: Cr – 86-95; Si – 80-85; Al – 65-70. Удельный расход электроэнергии 9300-11300 кВт ч/т. На тонну сплава израсходовано: руды – 1,7-2,0; угля 1,7-2,0 т.

Также в работе [31] были проведены опыты по выплавке АХС из некодинционных руд Донского ГОКа с использованием высокозольного угля месторождения Борлы. При получение АХС использованы мелкодисперные руды и авторами предложен способ окускования руд методом изготовления окатышей. Опыты по выплавке АХС проводили в руднотермической печи с мощностью трансформатора 200 кВА. Технический состав высокозольного угля Борлы, %:  $A^d - 49,28$ ; V – 17,02;  $C_{TB} - 33,1$ . Результаты опытов показали принципиальную возможность получения АХС, следующего содержания, %: Cr - 41,54; Si - 27,56; Al - 10,09. Расход руды и высокозольного угля на 1 тонну сплава составляет 1,58 тонны и 2,43 тонны соответственно.

Также предложен вариант выплавки сплава АХС с применением высокоуглеродистого феррохрома (BΦX). Технология металлоотсевов полностью исключает использование хромовых руд. В качестве сырья используется кварцит месторождения «Тектурмас» и высокозольный уголь Карагандинского бассейна, который является восстановителем И дополнительным источником кремния и алюминия. Технический состав высокозольного угля, %: A<sup>d</sup> – 59,27; V – 16,9; C<sub>тв</sub> – 16,05. Расход сырья при выплавке АХС данным способом составил, тонн: высокозольный уголь – 1,69; кварцит – 0,521; металлический отсев ВФХ – 373. Расход электроэнергии составил 9085 кВт-час [32, 33].

#### 1.1.4 Выплавка ферроалюмосиликокальция

Испытания по выплавке ферроалюмосиликокальция (ФАСК) были проведены учеными Бороденко Л.Н., Такеновым Т.Д., Габдулиным Т.Г., чьи результаты приведены в работах [34, 35]. Авторами проведены опытнопромышленные испытания в рудно-термической печи мощностью 1200 кВА на Аксуском заводе ферросплавов (в те годы Ермаковский завод ферросплавов).

В качестве шихтовых материалов авторы использовали гранулированный доменный шлак, отсевы кварцита, железную стружку (в некоторых плавках железную руду Атасуского месторождения) и каменные угли Карагандинского и Экибастузского бассейна. Химический состав шихтовых материалов указан в таблице 1.

Моторион	Состав, %						
Материал	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	CaO	MgO	BaO	S	Р
Шлак доменный	35,4	11,0	39,0	6,4	2,5	1,03	0,077
Отсевы кварцита	93,7	1,3	0,8	1,3	-	0,097	0,177
Зола каменных углей							
Карагандинский уголь	58,9	21,1	7,0	0,6	-	0,12	1,09
Экибастузский уголь	64,5	27,2	1,6	0,1	-	0,10	0,20

Таблица 1 – Химический состав материалов

Технический состав Карагандинского и Экибастузского угля, %: зола – 37,8; летучие – 16,7; влага – 10; твердый углерод – 45. В общей сложности провели 4 серии плавок. Технологические показатели процесса получения ферроалюмосиликокальция приведены в таблице 2.

Помолоточи	Серия плавок			
Показатели	1	2	3	4
Продолжительность, сут	19	15	7	15
Рабочее напряжение, В	58,5	58,5	68,2	58,5
Получено сплава, т	22,6	15,9	7,0	15,2
Средний состав сплава, масс. %				
Si	45,2	47,6	48,4	45,9
Са	7,7	8,0	9,2	10,2
Al	8,2	7,5	4,4	6,0
Р	0,03	0,08	0,04	0,04
S	0,004	0,009	0,017	0,03
Fe	31,5	25,0	30,2	30,6
Удельный расход материалов, т/т				
каменный уголь	1,3	1,4	1,2	1,0
доменный шлак	0,5	0,7	0,6	0,6
отсев кварцита	0,7	0,8	0,7	0,8
железная стружка	0,2	0,14	0,2	0,17
Извлечение в сплав, %				
кремния	87,3	74,4	91,0	84,2
кальция	52,9	37,4	40,0	54,3
алюминия	72,6	60,0	43,3	71,5
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	9600	9500	11000	9100
Кратность шлака	0,13	0,10	0,15	0,10

Таблица 2 – Технологические показатели выплавки ФАСК в печи 1200 кВА

Как видно из таблицы 2, процесс выплавки характеризуется образованием шлаковой смеси. Авторы это объясняют тем, что выплавка ФАСК идет с образованием промежуточного продукта, причем в избытке карбидных смесей, что приводит к образованию настыля. Поэтому при карботермии ФАСК следует обязательно получать жидкоподвижный шлак и регулярно его выпускать из печи, а также предусматривать условия минимального образования нежелательных продуктов. Корректировка шихты кварцитом является обязательным для регулирования оксидного соединения. Результаты доказывают принципиальную возможность получения сплава ФАСК. Однако работа не нашла дальнейшего развития, это связано с тем, что опытные сплавы при хранении в естественных условиях подвергались саморассыпанию, многокомпонентность шихты затрудняла налаживание регулируемого технологического процесса в промышленных условиях.

Также авторами [36] предложен вариант выплавки сплава КАМС с использованием бедной марганцевой руды, кварцита, извести и высокозольного угля.

данной диссертационной работе Таким образом, предложена В получения кальцийсодержащего ферросплава технология ИЗ отвальных с высоким содержанием металлургических шлаков оксида кальция, С использованием в качестве восстановителя высокозольного угля. Технология полностью исключает использование железной руды, стружки и введение дополнительных оксидных компонентов, процесс полностью бесшлаковый.

выплавки комплексного кальцийсодержащего ферросплава Для В качестве восстановителя был выбран высокозольный уголь месторождения Угли месторождения «Сарыадыр» «Сарыадыр». относятся К Тениз-Коржункольскому бассейну в Ерейментауском районе (170 км от города Нур-Султан). Зольность углей достигает до 55 %. Запасы угля оцениваются в 175 млн. тонн, добыча ведется открытым способом. Получают марки ГЖ и ГЖО. В данный момент месторождение было выкуплено компанией недропользователей ТОО «Он-Олжа» [37].

Согласно существующей технологии выплавки кремнеалюминиевых ферросплавов, в качестве восстановителя следует выбирать углеродистые материалы с высоким удельным электросопротивлением и благоприятной пористой структурой. Более детальные исследования физико-химических свойств углеродистых восстановителей для карботермического процесса рассмотрены в монографии В.Г. Мизина и Г.В. Серова [38]. Сформулированы следующие основные требования к качеству углеродистых восстановителей для выплавки массовых ферросплавов:

- технический состав угля (высокое содержание золы при ее благоприятном составе – повышение содержание оксидов кремния, алюминия и железа;

- плохая графитируемая структура, что определяет в реальных условиях плавки более высокий уровень их удельного электросопротивления при повышенных температурах;

- оптимальный гранулометрический состав при выплавке ферросплавов по традиционной технологии (на кусковой шихте) и соответствующая степень измельчения при условии окускования (брикетирования) шихты;

структурная прочность низкая \_ высокая И истираемость, что минимально возможное образование мелочи обеспечивает В процессе транспортировки.

### 1.2 Характеристика шихтового материала для выплавки кальцийсодержащего ферросплава

Для оценки качественных и количественных характеристик исследуемого высокозольного угля был проведен ряд физико-химических исследований на предмет установления его металлургической пригодности. В первую очередь стоит вопрос о содержании основных компонентов в материале. Для этого был проведен рентгенодифрактометрический анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, позволяющем проводить его быстро и с высокой точностью. Рентгенограмма высокозольного угля месторождения «Сарыадыр» изображена на рисунке 1.



v – кварц ά-SiO<sub>2</sub> (1,376; 1,355; 1,546; 1,664; 1,677; 1,823; 1,989; 2,134; 2,251; 2,293; 2,470; 3,362; 4,275), × - каолинит Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub> (1,492; 2,346; 2,506; 2,570; 3,603; 3,870; 4,36; 4,495; 7,233)

Рисунок 1 - Рентгенограмма высокозольного угля месторождения «Сарыадыр»

Рентгенофазовым анализом установлено, что основные фазы оксидов в высокозольном угле месторождения «Сарыадыр» представлены в виде кварца (ά-SiO<sub>2</sub>) и каолинита (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>). Перечисленные минералы могут быть использованы как комплексные сырьевые источники алюминия и кремния.

В процессе электроплавки шихтовые материалы под воздействием высоких температур подвергаются ряду физико-химических превращений, существенно изменяющих их первоначальные свойства. В частности, под влиянием высокой температуры происходит изменение их структуры, характера пористого строения угля, разложение органических соединений и удаление летучих веществ [29, с. 90].

Поскольку указанные процессы совмещены по времени С взаимодействием углерода с оксидами неуглеродной части шихты, и в большой мере взаимосвязаны, общая картина физико-химических превращений очень Одним из методов сложна и вследствие чего недостаточно изучена. процессов, последовательно протекающих исследования при повышении температуры, получивших широкое распространение, является метол термического анализа [29, c. 90]. В ходе исследований выполнен дифференциально-термический анализ исходных шихтовых материалов [29, с. 91]. Термические методы анализа служат для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под действием тепла в химических соединениях или в многокомпонентных системах между отдельными соединениями. Термические процессы (химическая реакция,

изменение состояния или превращение фазы) сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания. Превращение влечет за собой поглощение (эндотермическое превращение) или выделение тепла (экзотермическое превращение). Такие тепловые эффекты могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Превращения во многих случаях связаны с изменением веса, который может быть с большой точностью определен при помощи термогравиметрического метода [39].

Дифференциально-термический анализ проводили в окислительной атмосфере воздуха на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, который позволяет фиксировать изменение массы (TG) и скорость изменения массы (DTG) образца, а также разность температур (DTA) между исследуемым и инертным образцами при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Запись температурной и дифференциальной кривой велась с применением платинаплатинородиевой термопары. Скорость нагрева составляла от 10 до 15 градусов в минуту. Чувствительность (DTA) дериватографа составляла 1/10. Образцы исследуемых материалов помещались в корундовый тигель диаметром 10 и высотой 12 мм в порошкообразном виде. Длительность экспериментов составляла 100 минут [40]. Результаты проведенных опытов отражены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Дериватограмма высокозольного угля «Сарыадыр» (навеска 1560 мг)

Высокозольный уголь «Сарыадыр» имеет несколько термических эффектов. Первый эндотермический эффект с максимумом при 120 °C указывает на потерю гигроскопической влаги, который обычно называют пиком сушки. Имеется прямая зависимость между глубиной этого пика и содержанием влаги в угле. Структура при этом остается неизменной, а масса навески уменьшается на 1,8 мг. После окончания выделения влаги из угля, начиная примерно с температуры 280 °C, начинается экзотермический эффект, сопровождающийся термической деструкцией органической массы угля, в результате которой образуются газообразные продукты. Несколько позже, при 500-520 °С начинается выделение летучих веществ. А. Бойер и П. Пайен считают, что результатом экзотермического эффекта является увеличение теплопроводности угля при переходе его в пластическое состояние. Резкий скачок при температуре 520 °С свидетельствует об увеличении температуропроводности угля [41, 42]

Одной из основных характеристик шихтовых материалов является изменение электрических свойств при нагревании. Шихтовая смесь для выплавки кальцийсодержащего ферросплава состоит на 60-80 % из углеродистого восстановителя и на 20-40 % из «рудной» смеси, то есть шлака. Поэтому об электрических свойствах смеси можно судить по углеродистому восстановителю, применяемому при выплавке [43].

В рамках диссертационной работы были проведены экспериментальные исследования по определению удельного электросопротивления угля при нагревании. Принципиальная схема установки по определению электросопротивления материала показана на рисунке 3.



углеродно-графитовая трубка; 2 - медное обжимное кольцо;
водоохлаждаемая крышка; 4 - водоохлаждаемый корпус; 5 - алундовый стакан; 6 - исследуемая шихта; 7 - защитная футеровка; 8 - термопара;
9 - нижний электрод; 10 - Ом метр цифровой; 11 - графитовое дно для алундового стакана; 12 - верхний электрод; 13 - водяное охлаждение; 14 - груз;
15 - рычаг; 16 - электронное устройство для измерения усадки.

Рисунок 3 - Установка для определения удельного электросопротивления и усадки (в разрезе)

Для проведения экспериментов ПО измерению удельного электросопротивления использовали пробу угля месторождения «Сарыадыр» фракцией 3-4 мм. Измерения проводились в высокотемпературной электропечи Таммана. Исследования по изменению электропроводности угля проводили в интервале температур 25-1500 °C, скорость нагрева 0-25 град/мин. Данная методика исследования удельного электросопротивления угля отличается от известной методики Агроскина и Шумиловской [44]. По их методике замер сопротивления производился через 50 °C, что снижает информативность полученных данных. Использованная нами методика измерения данных через 30 секунд автоматически в цифровом формате в память компьютера позволяет избежать недостатков метода, описанного выше. При этом наибольшее экспериментальной получила распространение В практике методика предложенная В.И. Жучковым [45].

Экспериментальная установка состоит из печи Таммана, в которой происходит нагрев материала. Исходный материал высотой 8 см помещается в полость алундового стакана (5) (диаметр стакана 4 см), установленного в печи Таммана. Поступающие из термопары (8), электродов (9, 12) и электронного устройства данные записывались с помощью преобразователей сигналов. С двух сторон материала был установлен графитовый электрод (9, 12) для подачи напряжения с отверстием для термопары (8). Нижний электрод закреплен неподвижно, верхний имеет возможность опускаться при усадке материала под действием груза. Груз (14) постоянно прижимает верхний электрод, к материалу обеспечивая тем самым плотный контакт [46, 47]. Давление на материал составляло 0,02-0,04 МПа. Сквозь нижний электрод алундовой трубке помещается термопара В изоляции для от [29, 112]. Результаты электричества c. показателей изменения электросопротивления в зависимости от температуры представлены в виде графика на рисунке 4.



Температура, °С

Рисунок 4 - Удельное электросопротивление угля в зависимости от температуры

На рисунке 4 приведена зависимость, показывающая влияние температуры на изменение удельного электросопротивления угля. Кривую можно разделить на три температурных участка. Первый - от 50 до 120 °C, где замечен небольшой спад в сопротивлении, второй - начиная с 200 и до 600 °C и последний участок от 600 до 1000 °C.

Перегиб кривой в участке 50 до 120 °C обусловлен наличием в пробе большого количество влаги, которая способствует увеличению проводимости, а при более высоких температурах, по мере удаления влаги, сопротивление выравнивается. Сопротивление угля от 200 до 600 °C уменьшается незначительно. Это объясняется выделением летучих веществ, которые имеют несколько повышенное электросопротивление. При температуре 600 °C можно увидеть резкий спад электросопротивления. Дифференциальный термический анализ (ДТА) угля показал, что при температурах 600-650 °C происходит перестройка угольного вещества в сторону упорядочения структуры, которая способствует снижению электросопротивления угля [42. с. 39; 48, 49].

Рудная составляющая часть шихты для выплавки кальцийсодержащего ферросплава \_ отвальные металлургические шлаки. Отвальные металлургические шлаки относятся к техногенным отходам металлургического производства. Содержание основных оксидов в отвальных шлаках составляет, %: CaO – 30-41; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– 10-20; SiO<sub>2</sub> – 35-50; MgO – 6-10; MnO – 20. Такое содержание основных элементов позволяет рассматривать их как комплексное сырье для выплавки кальцийсодержащих сплавов. Согласно ежегодному национальному докладу о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов, в процессе промышленной деятельности предприятий Карагандинской области на 2015 год накоплено 73369,828 тыс. тонн, в Актюбинской области 1418,802 тыс. тонн металлургических шлаков. Только малая часть этих шлаков перерабатывается на строительный щебень. Например, за отчетный период ТОО фирма «Лира» и ТОО «Мицар 73» переработали сталеплавильный шлак, принадлежащий АО «АрселорМиттал Темиртау», в объеме 11,136 тыс. тонн и 180,271 тыс. тонн соответственно [50-52]. Также в процессе выплавки ферромарганца образуется основной марганцевый шлак, малая часть которого нашла примение в выплавке силикомарганца и углеродистого ферромарганца. Однако большая часть шлака не нашла промышленного применения и складируется в отвалах [53]. Как видно, отечественный опыт не полностью охватывает решение вопроса утилизации металлургических шлаков, поэтому вопрос остается открытым.

В ходе плавки для протекания нормального режима восстановительных процессов желательно иметь равномерную температуру плавления (размягчения) руды и восстановителя. Температура размягчения влияет на сход шихтовых материалов В реакционную зону, который может быть определяющим фактором в целом самого процесса.

Температура размягчения руды (шлака) в основном зависит от составляющей оксидной части. Необходимо отметить то, что в процессе используется уже термообработанный материал, то есть «шлак», поэтому

термические эффекты немного отличаются от природных соединений. В процессе размягчения при нагревании в руде непрерывно образуются новые минеральные соединения и эвтектики, нарушаются внутренние силы сцепления и руда переходит в жидкое состояние (капляобразование).

В диаграммах состояния системы SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO приведены температуры начала затвердевания и плавления для различных сплавов. Однако надо учесть влияние на систему других оксидных компонентов, таких как MgO, FeO, MnO. Поэтому, в рамках данной работы, была собрана установка для определения усадки шихтовых материалов, с целью определения физических свойств материалов при нагреве под давлением. Давление, создаваемое над материалом, имитирует процесс схода шихты, который происходит в руднотермической печи. Для сравнительного опыта были отобраны разные шлаки (шлак рафинированного ферромарганца и доменного шлака).

Подготовленные пробы угля и шлаков (фракцией 3-5 мм) загружали в графитовый тигель. Затем образец помещали в печь Таммана. Высота материала 70 мм, скорость нагреева 10 °С/мин. Результаты данных по изменению усадки в зависимости от температуры приведены ниже, рисунок 5.

При нагреве угля до температуры 400 °C заметно увеличение объема пробы. Это объясняется тем, что при нагревании угля высота пробы изменяется вследствие термического расширения. По причине бурного газообразования кусочки угля вспучиваются с образованием пузырьков больших объемов. Затем, начиная с температуры 450 до 1200 °C, фиксируется равномерная усадка, связанная с удалением летучих веществ.



Температура, °С

Рисунок 5 - Размягчение материалов в зависимости от температуры

В доменных шлаках, начиная с температуры 200 до 1100 °С, зафиксировано увеличение материала в объеме. Начало размягчения данного

шлака зафиксировано при температуре 1210 °C, интервал температуры до полного размягчения составляет 80 °C, а конец ~1290 °C.

В шлаках производства ферромарганца температура начала размягчения зафиксирована при 1164 °C, интервал между началом и концом размягчения составляет 66 °C.

Полученные данные о температурах размягчения могут быть использованы: для определения и установления технологического режима плавки в рудно-термической печи, для расчета геометрических параметров ванны, для определения гранулометрического состава шихтового материала.

Таким образом, в ходе исследования физико-химических свойств шихтовых материалов были определены:

- химические составы шлаков и высокозольного угля. Было установлено, что металлургические шлаки являются ценным сырьем для получения комплексных кальцийсодержащих ферросплавов;

- основные оксиды материала представлены кварцем (ά-SiO<sub>2</sub>) и каолинитом (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>);

- удельное электросопротивление (УЭС) угля при нагревании является относительно высоким. Такие характеристики угля удовлетворяют процессу плавки ферросплава в рудно-термической печи с глубоким погружением электрода.

#### 1.3 Постановка задачи исследований

Из анализа литературных данных следует, что для создания рациональной и ресурсосберегающей технологии выплавки комплексных кальцийсодержащих наиболее оптимально ферросплавов использование углистых пород И высокозольных углей, которые являются дешевым источником кремния, алюминия и твердого углерода. Высокозольный уголь заменяет кварцит и дорогостоящий кокс. Угольные месторождения Сарыадыр и отвальные в частности металлургические шлаки, доменные шлаки, ПО своему расположению, запасам, физико-химическим свойствам, могут стать сырьевой базой для выплавки кальцийсодержащих сплавов.

Опытно-промышленные испытания, ранее проведенные учеными, доказывают принципиальную возможность получения ферроалюмосиликокальция, однако технологические режимы производства не отработаны до конца и на наш взгляд, имеют ряд недостатков.

Диссертационная работа посвящена разработке технологии получения кальцийсодержащего ферросплава одностадийным бесшлаковым легкорегулируемым способом с высоким извлечением кальция и с полным исключением из шихтовой смеси железной руды и кокса. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- проведение термодинамически-диаграммного анализа фазового состава кальцийсодержащего ферросплава;

- проведение термодинамического анализа карботермического восстановления кальция в системе Ca-Si-Al-Fe-O и Ca-Si-Al-Mn-O;

- апробация технологии выплавки кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи;

- исследование микроструктуры и фазового состава кальцийсодержащего ферросплава методами металлографического и рентгенофазового анализа;

- исследование физико-химических свойств нового комплексного кальцийсодержащего ферросплава.

#### 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ-ДИАГРАММНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОСПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ca-Si-Al-Fe

Исследования в области диаграмм состояния металлических систем носят фундаментальный и прикладной характер и являются научной основой при разработке новых видов ферросплавов. Для выяснения фазовых закономерностей в металлической системе Ca-Si-Al-Fe, моделирующей состав конечного сплава, с участием металлического кальция в настоящей работе осуществлены теоретические исследования по построению диаграмм фазового строения данной системы методом термодинамически-диаграммного анализа (ТДА).

Термодинамически-диаграммный анализ позволяет получать данные для диаграмму фазовых соотношений, изучаемой системы гле каждая элементарная подсистема является независимой. Последнюю можно рассматривать как квазисистему. Методом ТДА можно прогнозировать наличие многокомпонентных соединений, эвтектик, характер изменения температуры ликвидус и других свойств. В этом заключается особая ценность результатов, получаемых при термодинамически-диаграммном анализе многокомпонентной системы. Балансовый метод ТДА, разработанный в Химико-металлургическом институте им. Ж.Абишева, является наиболее простым и практическим методом для изучения фазовых равновесий металлургических процессов. Балансовый метод ТДА активно практикуется лабораторией «Бор».

Согласно поставленной задаче была построена диаграмма четырехкомпонентной металлической системы Ca-Si-Al-Fe для изучения кальцийсодержащего ферросплава. Топографически фазового состава 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 случае отсутствия значения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}$ ) любого соединения, при любой температуре ее можно определить используя известное уравнение Гиббса-Гельмгольца при известном  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  (индекс Т указывает на температурную зависимость) [29. с. 63; 54-58]:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \tag{1}$$

Отсутствующие термодинамические данные тройных соединений расчитывали по методу аддитивности используя однотипные соединения.

Метод триангуляции заключается в разбивке тройных систем на элементарные треугольники сосуществующих фаз. При этом использован принцип минимизации свободной энергии Гиббса: если изменение Гиббса между продуктами и участниками реакции будет отрицательным, то продукты реакции на диаграмме соединяли прямой линией (конноды) как сосуществующие фазы. Последовательное осуществление этой операции приводит к получению диаграммы равновесно сосуществующих фаз [32, с. 35; 29, с. 37].

Количество элементарных треугольников сосуществующих фаз, на которые разбивается изучаемая система, может быть предварительно определено по формуле:

$$X_3 = \sum C_2 + 2\sum C_3 + 1,$$
 (2)

где Х<sub>3</sub> – количество элементарных треугольников в изучаемой системе,

 $\sum C_2$  – количество бинарных соединений,

 $\sum C_3$  – количество тройных фаз.

#### 2.1 Построение диаграммы системы Ca-Si-Al-Fe

Изучение диаграммы фазового состава четырехкомпонентной системы Ca-Si-Al-Fe начали с частных трехкомпонентных систем, выявляя в них по справочным данным бинарные и тройные фазы. Перечень частных систем приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Перечень и количество частных систем в четырехкомпонентной системе Ca-Si-Al-Fe

Число		Снотоми	
компонентов	систем	Системы	
1	4	Ca; Si; Al; Fe	
2	6	Fe-Si; Fe-Al; Fe-Ca; Al-Si; Si-Ca; Al-Ca	
3	4	Fe-Si-Al; Fe-Si-Ca; Fe-Al-Ca; Al-Ca-Si	
4	1	Ca-Si-Al-Fe	

2.1.1 Система Al-Si-Fe

Подсистема Al-Si-Fe состоит из трех частных бинарных систем: Fe-Si; Fe-Al и Al-Si. Составляющие металлической системы Al-Si-Fe и их свойства были тщательно изучены многими учеными. Авторы [59] в бинарной системе Fe-Si установили существование следующих фаз:  $\alpha$  - и  $\gamma$ - твердых растворов на основе железа,  $\alpha_2$  - фазы, Fe<sub>3</sub>Si ( $\alpha_1$ ), Fe<sub>2</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, FeSi, Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>, FeSi<sub>2</sub>. Однако единственной промежуточной фазой в системе, существующей во всем интервале температур (от плавления до комнатной температуры) является FeSi [29, с. 66; 60; 61]. FeSi плавится с открытым максимумом при температуре 1410 °C. В системе Fe-Al образуется пять стабильных фаз: Fe<sub>3</sub>Al, Fe<sub>3</sub>Al ( $\epsilon$ ), FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> и FeAl<sub>3</sub>. Конгруэнтно плавится соединение Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> [61]. Согласно справочным данным и результатам исследовательских работ авторов [62] в бинарной системе Si-Al конгруэнтных соединений не обнаружено. В тройной системе Al-Si-Fe два устойчивых (FeSi и Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>) бинарных соединения.

Авторами [63] приведено более 20 тройных соединений для системы Al-Si-Fe, но большинство из них были для сплавов с высоким содержанием алюминия, также в работе можно отметить противоречие многих результатов. Автор [64] систему Al-Si-Fe изучал с позиции кристаллизации сплава ферросиликоалюминия и приводит следующие 10 тройных фаз: Al<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Al<sub>9</sub>Fe<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>FeSi, Al<sub>3</sub>FeSi<sub>2</sub>, Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si, Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>, Al<sub>12</sub>Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В работе [29, с. 149; 65] для системы Al-Si-Fe установлены следующие соединения: Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si, Al<sub>5</sub>FeSi, Al<sub>4</sub>FeSi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>FeSi, Al<sub>2</sub>FeSi и Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si. Согласно базе данных Scientific Group Thermodata Europe (SGTE 2017 год) в системе Al-Si-Fe указаны 4 тройных соединения: Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si, Al<sub>2</sub>FeSi, Al<sub>11</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>6</sub> и Al<sub>14</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, что подтверждается работой [66]. Однако многие соединения существуют как промежуточная фаза в интервале температур, а некоторые по расположению на координате масс совпадают или очень близки. Для триангуляции системы Al-Si-Fe было взято соединение Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si. Соединение Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si наиболее характеризует кальцийсодержащий ферросплав при высоких температурах и по координате масс находится в оптимальных соотношениях.

#### 2.1.2 Система Ca-Si-Fe

Система Ca-Si-Fe состоит из трех бинарных частных подсистем Fe-Si, Fe-Ca и Si-Ca. Бинарную систему Fe-Si изучали ранее. Попытки обнаружить жидкие и твердые растворы на основе системы Fe-Ca не увенчались успехом. В работе [59, с. 757; 67] установлено, что при избыточном давлении (1,4 МПа) и температуре 1607 °C растворимость кальция в жидком железе составляет 0,032 % (по массе) или 0,045 % (ат.). В жидком состоянии кальций и железо не растворяются друг в друге. Диффузии кальция в железо не обнаружено после отжига при 1000 °C [59, с. 758; 60, с. 145].

В работе [59, с. 433] представлена диаграмма состояния Ca-Si, где авторами установлено, что кальций с кремнием образуют три соединения. Силицид кальция Ca<sub>2</sub>Si существует при температурах < 910 °C в твердых равновесных расплавах, содержащих более 60 % Ca. CaSi кристаллизуется в области 42-78 % Ca, непосредственно из жидкого расплава при 1245 °C, при температуре <980 °C в твердых сплавах, содержащих < 42 % Ca, и в твердых сплавах, содержащих < 1020 °C. Соединения CaSi и CaSi<sub>2</sub> плавятся конгруэнтно при температурах 1245 и 1000 °C. Для промышленных сплавов, например силикокальция, достачно учитывать соединение CaSi и CaSi<sub>2</sub> [68].

В системе Ca-Si-Fe установлено 3 устойчивых бинарных соединения: FeSi, CaSi и CaSi<sub>2</sub>. Количество элементарных треугольников сосуществующих фаз, на которые разбивается изучаемая система, составляет 4.

#### 2.1.3 Система Al-Ca-Fe

Система Al-Ca-Fe состоит из трех бинарных частных подсистем Fe-Al, Fe-Ca, Al-Ca. Диаграмма состояния Al-Ca построена по результатам

термического, микроскопического исследований, а также по результатам измерения электросопротивления в зависимости от температуры [59, с. 91].

В системе существуют две фазы Al<sub>4</sub>Ca и Al<sub>2</sub>Ca. Соединение Al<sub>2</sub>Ca плавится конгруэнтно при температуре 1079 °C. Соединение Al<sub>4</sub>Ca образуется по перитектической реакций Ж + Al<sub>2</sub>Ca  $\leftrightarrow$  Al<sub>4</sub>Ca при температуре 700 °C. Эвтектика, богатая Al, определена при температуре 616 °C и содержании 5,3 % (ат.) Ca, а эвтектика, богатая Ca, существует при температуре 545 °C и содержании 65,0 % (ат.) Ca. Растворимость Ca в Al составляет 0,4% (ат.) Ca при температуре 616 °C и 0,2 % (ат.) Ca при комнатной температуре [69]. В целом в системе Fe-Al-Ca существуют два устойчивых бинарных соединения Al<sub>2</sub>Ca и Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, соответственно элементарных треугольников сосуществующих фаз 3.

#### 2.1.4 Система Al-Si-Ca

По анализу литературных данных бинарных систем Al-Si, Si-Ca, Al-Ca в системе Al-Si-Ca установлено три устойчивых бинарных соединения: CaSi<sub>2</sub>, CaSi и Al<sub>2</sub>Ca. Согласно базе данных SGTE 2017 год в изотермических сечениях диаграммы состоянии Al-Si-Ca (1000 K) указывает на образование тройного соединения Al<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>. В базе данных программного комплекса «ACTPA-4» в интервале температуры 1700-2000 °C обнаружено тройное соединение Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>, этот температурный интервал соответствует температуре выпуска ферросплава из печи. Треугольников сосуществующих фаз в системе Al-Si-Ca 6.

#### 2.1.5 Триангуляция трехкомпонентных систем

Для триангуляции трехкомпонентных систем были взяты следующие соединения: FeSi, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, CaSi, CaSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si и Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>. Значения термодинамических данных указанных соединений ( $\Delta G_{298}$ ) приведены в таблице 4.

Вещество	ΔG <sub>298</sub> кДж/моль	Источник	ΔG <sub>298</sub> кДж/моль	Источник
CaSi	-163,51	[68, c.6]	-146,461	HSC Chemistry 9
CaSi <sub>2</sub>	-164,90	[68, c.6]	-142,473	HSC Chemistry 9
FeSi	-76,567	[70]	-78,43	HSC Chemistry 9
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	-203,91	[71]	-199,999	HSC Chemistry 9
Al <sub>2</sub> Ca	-	-	-215,850	HSC Chemistry 9
Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	-	-	-179,103*	-
Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	-	-	-433,872*	-

Таблица 4 – Значения  $\Delta G_{298}$  для соединений системы Ca-Si-Al-Fe

\* - Рассчитали методом аддитивности

расчета сосуществующих фаз (триангуляция) Для В системе Ca-Si-Al-Fe термодинамические значения приняты ИЗ базы данных HSC Chemistry 9. База данных комплексной программы HSC Chemistry 9 основывается и обновляется по SGTE. Согласно источнику [72], погрешность в расчетах на программном комплексе HSC Chemistry составляет не более 4-6 %, что является вполне допустимой. В таблице 5 приведены координаты фаз по массе.

Соединения		Координат	ы, масс.%	
Формула	Fe	Ca	Al	Si
Са	0	100	0	0
Si	0	0	0	100
Al	0	0	100	0
Fe	100	0	0	0
FeSi	66,67	0	0	33,33
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	45,34	0	54,66	0
CaSi	0	58,82	0	41,18
CaSi <sub>2</sub>	0	41,67	0	58,33
Al <sub>2</sub> Ca	0	42,56	57,44	0
Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	57,65	0	27,86	14,49
Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	0	24,24	16,30	59,46

Таблица 5 - Координаты фаз в четырехкомпонентной системе Ca-Si-Al-Fe

Триангуляцию проводили по методу обменных реакций, значение  $\Delta G_{\text{реакции}} = \sum (\Delta G_{\text{продукт}}) - \sum (\Delta G_{\text{исходный}})$  т.е. значение  $\Delta G_{\text{реакции}}$  равна сумме разности продуктов реакции и сумме исходных соединений.

В системе Al-Si-Fe:

1)  $Fe_2Al_5 + Si = 3Al + Al_2Fe_2Si$ 

 $\Delta G_{\text{реак}}$  = (-179,103) - (-199,999) = 20,896 кДж/моль (соединяем Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Si)

2)  $2Fe_2Al_5 + 6FeSi = Si + 5Al_2Fe_2Si$ 

 $\Delta G_{\text{реак}} = 5 \cdot (-179,103) - (2 \cdot (-199,999) + 6 \cdot (-78,43)) = -24,955$  кДж/моль (соединяем Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si -Si)

По методу подобия чертим конноду между  $Al_2Fe_2Si$ - $Fe_2Al_5$ ,  $Al_2Fe_2Si$ -FeSi и  $Al_2Fe_2Si$ -Si

В системе Ca-Si-Fe:

1) Ca + FeSi = CaSi + Fe

 $\Delta G_{\text{реак}} = (-146,461) - (-78,43) = -68,031$  кДж/моль (соединяем CaSi-Fe) 2) CaSi<sub>2</sub>+ Fe = CaSi + FeSi

 $\Delta G_{\text{реак}} = ((-146,461)+(-78,43))-(-142,473) = -82,461$  кДж/моль (соединяем CaSi-FeSi) По методу подобия чертим конноду между CaSi<sub>2</sub>-FeSi В системе Ca-Al-Fe: 1)  $2Fe_2Al_5 + 5Ca = 5Al_2Ca + 4Fe$  $\Delta G_{\text{реак}} = 5 \cdot (-215,850) - 2 \cdot (-199,999) = -679,77$  кДж/моль (соединяем Al<sub>2</sub>Ca-Fe) По методу подобия чертим конноду между Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>- Al<sub>2</sub>Ca В системе Al-Ca-Si: 1)  $2Al_2Ca_2Si_7 + 3Al_2Ca = 7CaSi_2 + 10Al$  $\Delta G_{\text{реак}} = 7 \cdot (-142,473) - (2 \cdot (-433,872) + 3 \cdot (-215,850)) = 517,98$  кДж/моль (соединяем Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> - Al<sub>2</sub>Ca)ь 2)  $Al_2Ca_2Si_7 + 2Al = 2Al_2Ca + 7Si$  $\Delta G_{\text{реак}} = 2 \cdot (-215,850) - (-433,872) = 2,172$  кДж/моль (соединяем  $Al_2Ca_2Si_7-Al$ ) 3)  $Al_2Ca_2Si_7 + 8Ca = 7CaSi + Al_2Ca$  $\Delta G_{\text{реак}} = (7 \cdot (-146, 461) + (-215, 850))$  - (-433,872) = - 807.205 кДж/моль (соединяем CaSi-Al<sub>2</sub>Ca) 4)  $Al_2Ca_2Si_7 + 5CaSi = 6CaSi_2 + Al_2Ca$  $\Delta G_{\text{peak}} = (6 \cdot (-142,473) + (-215,850)) - (-433,872 + (5 \cdot (-146,461))) = 95,489$ кДж/моль (соединяем Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-CaSi) По методу подобия чертим конноду между CaSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> И Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>.

Согласно координате масс каждой фазы, осуществили триангуляцию для каждой системы (рисунок 6), установили 18 сосуществующих элементарных треугольников (таблица 6).



а - трехкомпонентная система Al-Si-Fe, б - трехкомпонентная система Ca-Si-Fe

Рисунок 6 – Триангуляция системы Al-Si-Fe и Ca-Si-Fe

Триангуляция систем Al-Ca-Fe и Al-Ca-Si приведена на рисунке 7.



а - трехкомпонентная система Al-Ca-Fe, б - трехкомпонентная система Al-Ca-Si.

|--|

Таблица 6 - Элементарные треугольники	системы	Ca-Si-Al-	Fe
---------------------------------------	---------	-----------	----

N⁰	Элементарные	Трехкомпонентные	
треугольников треугольники		системы	
1	Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Al		
2	Si-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>		
3	Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Al-Si-Fe	
4	Fe-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>		
5	Fe-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi		
6	Si-CaSi <sub>2</sub> -FeSi		
7	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -FeSi		
8	CaSi-FeSi-Fe		
9	CaSi-Ca-Fe		
10	Al-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> Ca		
11	Fe-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> Ca	Al-Ca-Fe	
12	Fe-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Ca		
13	Ca-Al <sub>2</sub> Ca-CaSi		
14	CaSi-Al <sub>2</sub> Ca-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>		
15	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>		
16	Si-CaSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	AI-Ca-SI	
17	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al	]	
18	Al <sub>2</sub> Ca-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al		

#### 2.1.6 Тетраэдрация четырехкомпонентной системы Ca-Si-Al-Fe

Разбивку четырехкомпонентной системы Ca-Si-Al-Fe на элементарные тетраэдры выполнили методом «замыкания» треугольников [63, с. 83].

В исследуемой 4-х компонентной системе Ca-Si-Al-Fe оказалось 15 тетраэдров: Al-Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al-Al<sub>2</sub>Ca-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, 1 2 3 Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, 4 Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>Ca, 5 Al<sub>2</sub>Ca-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si, 6 Al<sub>2</sub>Ca-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe-Ca, 7 Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe, 8 Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca, 9 Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca-CaSi, 10 CaSi-FeSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe, 11 CaSi-CaSi<sub>2</sub>-FeSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si, 12 CaSi-CaSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>. 13  $Al_2Ca_2Si_7$ -CaSi\_2-Al\_2Fe\_2Si-FeSi, 14 Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-CaSi<sub>2</sub>-FeSi, 15 Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-FeSi.

Графическое изображение диаграммы фазового состава системы Ca-Si-Al-Fe изображено на рисунке 8. По уравнению Хиза были определены относительные объемы квазисистем. Критерием месторасположения заданного состава расплавов в одну из квазисистем является положительные величины n-го количества вторичных компонентов, определенного политопа, рассчитанные по уравнению Хиза [73].



Рисунок 8 - Диаграмма фазового состава соединений четырехкомпонентной системы Ca-Si-Al-Fe
Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность проведенной тетраэдрации (таблица 7).

N⁰	Тотродири	Элементарные
тетраэдров	теграэдры	Объемы
1	Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,109904
2	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al-Al <sub>2</sub> Ca-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,114738
3	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	0,045765
4	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> Ca	0,043188
5	Al <sub>2</sub> Ca-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	0,033709
6	Al <sub>2</sub> Ca-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe-Ca	0,083231
7	Ca-CaSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe	0,114727
8	Ca-CaSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Al <sub>2</sub> Ca	0,136364
9	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Al <sub>2</sub> Ca-CaSi	0,099229
10	CaSi-FeSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe	0,054619
11	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -FeSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	0,031855
12	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	0,016116
13	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -CaSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi	0,026247
14	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -CaSi <sub>2</sub> -FeSi	0,045284
15	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi	0,045024
Сумма		1,000000

Таблица 7 - Перечень тетраэдров системы Ca-Si-Al-Fe

#### 2.3 Анализ тетраэдров, характеризующих состав ферросплава

Анализируя тетраэдры четырехкомпонентной системы Ca-Si-Al-Fe можно заключить, что в системе образуются 15 элементарных тетраэдров.

С позиции получения качественного сплава с повышенным содержанием и извлечением кальция из перечня тетраэдров предпочтительным видится работа в тетраэдрах № 2 (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al-Al<sub>2</sub>Ca-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>), № 4 (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>Ca), № 8 (Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca), № 9 (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca-CaSi), № 11 (CaSi-CaSi<sub>2</sub>-FeSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si), № 12 (CaSi-CaSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>), № 13 (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-CaSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-FeSi). Так как образование соединений CaSi, CaSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ca и Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>, в которых алюминий, кальций и кремний находятся в связанном виде, способствует более высокому их извлечению в конечный сплав.

Тетраэдр № 8 (Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca) в системе Ca-Si-Al-Fe, имеет относительно остальных наибольший объем. В этом тетраэдре (Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca) исходное железо Fe<sub>0</sub> расходуется на образование

соединение  $Al_2Fe_2Si$ , в свободном виде железа нет. В свою очередь  $Si_0$  и  $Al_0$  образуют соединения  $Al_2Fe_2Si$ , CaSi и  $Al_2Ca$ . В данной области имеется свободный кальций (Рисунок 9 а).





Рисунок 9 – Тетраэдры в системе Ca-Si-Al-Fe

С позиции восстановительных процессов кальция, кремния и алюминия протекание процесса выплавки в фазовых областях № 5 (Al<sub>2</sub>Ca-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si), № 7 (Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe), № 10 (CaSi-FeSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe) является

предпочтительным, так как в данных тетраэдрах избыточное количество железа служит растворителем и значительно облегчает процесс восстановления и выпуска сплава из печи. При этом получаемый металл характеризуется низким качеством, а сам процесс большими потерями кальция в свободном виде вследствие высокой упругости паров кальция.

Тетраэдры № 1 (Al-Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>), № 3 (Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>) № 14 (Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-CaSi<sub>2</sub>-FeSi) характеризуются образованием свободных элементов, таких как кремний и алюминий. Наличие данных элементов в свободном виде приводит к большой потери газообразными продуктами. Как мы знаем из анализа бинарных систем, кальций образует прочные соединения только с кремнием и алюминием, что является своего рода растворителем для кальция [74, 75].

Далее для каждого тетраэдра было выведено балансовое уравнение (таблица 8 и 9). По уравнениям можно определить распределение начальных элементов (Са, Si, Al, Fe) по фазам [76].

N⁰	Тописализа	Do organization in a second a
тетраэдров	тетраэдры	Распределение начальных элементов
1	2	3
1	Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Al_0 = 1 \cdot Al + 0,5466 \cdot Fe_2Al_5 + 0,163 \cdot Al_2Ca_2Si_7$
	-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	$Si_0 = 1 \cdot Si + 0,5946 \cdot Al_2 Ca_2 Si_7$
		$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2 Ca_2 Si_7$
		$Fe_0 = 0,4534 \cdot Fe_2Al_5$
2	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al-	$Al_0 = 0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 1 \cdot Al + 0,5744 \cdot Al_2Ca + 0$
	-Al <sub>2</sub> Ca-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	$0,5466 \cdot \text{Fe}_2\text{Al}_5$
		$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,4256 \cdot Al_2Ca_3$
		$Si_0 = 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7$
		$Fe_0 = 0,4534 \cdot Fe_2Al_5$
3	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si_0 = 1 \cdot Si + 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + $
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	$0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si$
		$Al_0 = 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7 +$
		$0,5466 \cdot \mathrm{Fe}_2\mathrm{Al}_5$
		$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2 Ca_2 Si_7$
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,4534 \cdot Fe_2Al_5$
4	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$Al_0 = 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,5744 \cdot Al_2Ca +$
	-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> Ca	$0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,5466 \cdot Fe_2Al_5$
		$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,4256 \cdot Al_2Ca_3$
		$Si_0 = 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si$
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,4534 \cdot Fe_2Al_5$

Таблица 8 - Распределение начальных элементов по фазам

1	2	3
5	Al <sub>2</sub> Ca-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Fe-	$Al_0 = 0.5744 \cdot Al_2Ca + 0.5466 \cdot Fe_2Al_5 +$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	0,2786·Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si
		$Ca_0 = 0.4256 \cdot Al_2Ca$
		$Fe_0 = 1 \cdot Fe + 0.5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0.4534 \cdot Fe_2Al_5$
		$Si_0 = 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si$
6	Al <sub>2</sub> Ca-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe-	$Al_0 = 0.5744 \cdot Al_2Ca + 0.2786 \cdot Al_2Fe_2Si$
	-Ca	$Ca_0 = 1 \cdot Ca + 0.4256 \cdot Al_2Ca$
		$Fe_0 = 1 \cdot Fe + 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si$
		$Si_0 = 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si$
7	Ca-CaSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$Ca_0 = 1 \cdot Ca + 0.5882 \cdot CaSi$
	-Fe	$Si_0 = 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,4118 \cdot CaSi$
		$Al_0 = 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si$
		$Fe_0 = 1 \cdot Fe + 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si$
8	Ca-CaSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$Ca_0 = 1 \cdot Ca + 0.5882 \cdot CaSi + 0.4256 \cdot Al_2Ca$
	-Al <sub>2</sub> Ca	$Si_0 = 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,4118 \cdot CaSi$
		$Al_0 = 0,5744 \cdot Al_2Ca + 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si$
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si$
9	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Al_0 = 0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,2786 \cdot Al$
	Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Al <sub>2</sub> Ca-	0,5744·Al₂Ca
	-CaSi	$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,4256 \cdot Al_2Ca +$
		0,5882·CaSi
		$Si_0 = 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si$
		+0,4118·CaSi
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si$
10	CaSi-FeSi-	$Ca_0 = 0,5882 \cdot CaSi$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe	$Si_0 = 0,3333 \cdot FeSi + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si$
		+0,4118·CaSi
		$Fe_0 = 1 \cdot Fe + 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,6667 \cdot FeSi$
		$Al_0 = 0,2786 \cdot Al_2 Fe_2 Si$
11	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -FeSi-	$Ca_0 = 0,5882 \cdot CaSi + 0,4167 \cdot CaSi_2$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	$Si_0 = 0,3333 \cdot FeS1 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2S1$
		+0,4118·CaSi $+0,5833$ ·CaSi <sub>2</sub>
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,6667 \cdot FeSi$
	~ ~ ~ ~ ~	$Al_0 = 0,2786 \cdot Al_2 Fe_2 Si$
12	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -	$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,5882 \cdot CaSi + 0.5882 \cdot CaSi$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$0,4167 \cdot \text{CaSi}_2$
	-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	$S_{10} = 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,1410 \cdot Ca_2Si_7 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si_7 + 0,1467 \cdot Al_2Fe_2Si_7 + 0,1$
		$0,4118 \cdot \text{CaSi} + 0,5833 \cdot \text{CaSi}_2$
		$AI_0 = 0,2786 \cdot AI_2Fe_2Si + 0,1630 \cdot AI_2Ca_2Si_7$
		$Fe_0 = 0.5765 \cdot Al_2Fe_2Si$

1	2	3
13	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -CaSi <sub>2</sub> -	$Al_0 = 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi	$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,4167 \cdot CaSi_2$
		$Si_0 = 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si + 0$
		0,5833·CaSi <sub>2</sub> + 0,3333·FeSi
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,6667 \cdot FeSi$
14	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si_0 = 1 \cdot Si + 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,5833 \cdot CaSi_2$
	-CaSi <sub>2</sub> -FeSi	+0,3333·FeSi
		$Al_0 = 0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7$
		$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,4167 \cdot CaSi_2$
		$Fe_0 = 0,6667 \cdot FeSi$
15	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si_0 = 1 \cdot Si + 0,5946 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,1449 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi	0,3333·FeSi
		$Al_0 = 0,1630 \cdot Al_2Ca_2Si_7 + 0,2786 \cdot Al_2Fe_2Si$
		$Ca_0 = 0,2424 \cdot Al_2 Ca_2 Si_7$
		$Fe_0 = 0,5765 \cdot Al_2Fe_2Si + 0,6667 \cdot FeSi$

Таблица 9 – Фазовый состав кальцийсодержащего ферросплава

N⁰	т	æ
тетраэдров	Гетраэдры	Фазы
1	2	3
1	Al-Si-	$Al = 1 \cdot Al_0 - 0,672 \cdot Ca_0 - 1,205 \cdot Fe_0$
	-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si = 1 \cdot Si_0 - 2,452 \cdot Ca_0$
	-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	$Al_2Ca_2Si_7 = 4,125 \cdot Ca_0$
		$Fe_2Al_5 = 2,205 \cdot Fe_0$
2	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al-	$Al_2Ca_2Si_7 = 1,681 \cdot Si_0$
	-Al <sub>2</sub> Ca-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	$AI = 1 \cdot AI_0 - 1,349 \cdot Ca_0 + 0,276 \cdot Si_0 - 1,205 \cdot Fe_0$
		$Al_2Ca = 2,349 \cdot Ca_0 - 0,957 \cdot Si_0$
		$Fe_2Al_5 = 2,205 \cdot Fe_0$
3	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si = 1 \cdot Si_0 + 0,347 \cdot Al_0 - 2,686 \cdot Ca_0 - 0,419 \cdot Fe_0$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$Al_2Ca_2Si_7 = 4,125 \cdot Ca_0$
	-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	$Al_2Fe_2Si = -2,401 \cdot Al_0 + 1,614 \cdot Ca_0 + 2,895 \cdot Fe_0$
		$Fe_2Al_5 = 3,053 \cdot Al_0 - 2,053 \cdot Ca_0 - $
		$1,475 \cdot \mathrm{Fe}_0$
4	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Al_2Ca_2Si_7 = 0,647 \cdot Al_0 - 0,873 \cdot Ca_0 + 1,86 \cdot Si_0 - 0,873 \cdot Ca_0 $
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$0,78 \cdot \mathrm{Fe}_0$
	-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> Ca	$Al_2Fe_2Si = -2,656 \cdot Al_0 + 3,585 \cdot Ca_0 - 0,733 \cdot Si_0 +$
		$3,202 \cdot \mathrm{Fe}_0$
		$Fe_2Al_5 = 3,378 \cdot Al_0 - 4,559 \cdot Ca_0 + 0,932 \cdot Si_0 - 6$
		$1,866 \cdot Fe_0$
		$Al_2Ca = -0,368 \cdot Al_0 + 2,85 \cdot Ca_0 - 1,059 \cdot Si_0 + 0,444 \cdot Fe_0$

1	2	3
5	Al <sub>2</sub> Ca-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> -Fe-	$Al_2Ca = -0.951 \cdot Ca_0 - 0.485 \cdot Si_0 + 1.74 \cdot Al_0$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	$Fe_2Al_5 = -0,509 \cdot Si_0 + 1,829 \cdot Al_0 - 2,469 \cdot Ca_0$
		$Fe = -0.345 \cdot Si_0 - 0.829 \cdot Al_0 + 1.119 \cdot Ca_0 + 1.000 \cdot Ca_0 $
		$1 \cdot Fe_0$
		$Al_2Fe_2Si = 6,901 \cdot Si_0$
6	Al <sub>2</sub> Ca-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe-	$Al_2Ca = 1,74 \cdot Al_0 - 3,347 \cdot Si_0$
	-Ca	$Al_2Fe_2Si = 6,901 \cdot Si_0$
		$\mathbf{Fe} = 1 \cdot \mathbf{Fe}_0 - 3,978 \cdot \mathbf{Si}_0$
		$Ca = -0,74 \cdot Al_0 + 1 \cdot Ca_0 + 1,424 \cdot Si_0$
7	Ca-CaSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$Ca = 1 \cdot Ca_0 - 1,428 \cdot Si_0 + 0,742 \cdot Al_0$
	-Fe	$CaSi = 2,428 \cdot Si_0 - 1,262 \cdot Al_0$
		$Al_2Fe_2Si = 3,589 \cdot Al_0$
		$Fe = -2,069 \cdot Al_0 + 1 \cdot Fe_0$
8	Ca-CaSi-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$Ca = 1 \cdot Ca_0 - 1,428 \cdot Si_0 - 0,74 \cdot Al_0 + 0,717 \cdot Fe_0$
	-Al <sub>2</sub> Ca	$CaSi = 2,428 \cdot Si_0 - 0,61 \cdot Fe_0$
		$Al_2Fe_2Si = 1,734 \cdot Fe_0$
		$Al_2Ca = 1,74 \cdot Al_0 - 0,841 \cdot Fe_0$
9	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Al_2Ca_2Si_7 = 1,018 \cdot Al_0 - 1,374 \cdot Ca_0 + 1,962 \cdot Si_0 - 1,018 \cdot Al_0 - 1,01$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Al <sub>2</sub> Ca-	$0,985 \cdot \mathrm{Fe}_0$
	-CaSi	$Al_2Fe_2Si = 1,734 \cdot Fe_0$
		$Al_2Ca = 1,451 \cdot Al_0 + 0,389 \cdot Ca_0 - 0,557 \cdot Si_0 - 0,577 \cdot Si$
		$0,561 \cdot \text{Fe}_0$
		$CaSi = -1,47 \cdot Al_0 + 1,984 \cdot Ca_0 - 0,405 \cdot Si_0 +$
		$0,812 \cdot \text{Fe}_0$
10	CaSi-FeSi-	$CaSi = 1,7 \cdot Ca_0$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe	$FeSi = -2, 1 \cdot Ca_0 + 3 \cdot Si_0 - 1, 56 \cdot Al_0$
		$Al_2Fe_2Si = 3,589 \cdot Al_0$
		$Fe = 1, 4 \cdot Ca_0 - 2 \cdot Si_0 + 1 \cdot Fe_0 - 1,028 \cdot Al_0$
11	CaSi-CaSia-FeSi-	$CaSi = 3.401 \cdot Ca_0 - 2.429 \cdot Si_0 + 1.214 \cdot Fe_0 - 2.429 \cdot Si_0 + 2.429 \cdot Si_0 + 1.214 \cdot Fe_0 - 2.429 \cdot Si_0 + 2.429 \cdot Si_0$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	1.249· Alo
		$CaSi_2 = -2.401 \cdot Ca_0 + 3.429 \cdot Si_0 - 1.714 \cdot Fe_0 +$
		1,764·Al <sub>0</sub>
		$FeSi = 1,499 \cdot Fe_0 - 3,103 \cdot Al_0$
		$Al_2Fe_2Si = 3,589 \cdot Al_0$
12	CaSi-CaSi <sub>2</sub> -	$CaSi = 3,401 \cdot Ca_0 - 2,429 \cdot Si_0 + 3,805 \cdot Al_0 - $
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$1,288 \cdot \text{Fe}_0$
	-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	$CaSi_2 = -2,401 \cdot Ca_0 + 3,429 \cdot Si_0 - 8,94 \cdot Al_0 +$
		$3,458 \cdot \mathrm{Fe}_0$
		$Al_2Fe_2Si = 1,734 \cdot Fe_0$
		$Al_2Ca_2Si_7 = 6,134 \cdot Al_0 - 2,964 \cdot Fe_0$

1	2	3
13	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Al_2Ca_2Si_7 = 1,516 \cdot Al_0 - 4,127 \cdot Ca_0 - 1,474 \cdot Si_0 - 6$
	-CaSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-	$1,474 \cdot \text{Fe}_0$
	-FeSi	$CaSi_2 = -0.882 \cdot Al_0 + 4.8 \cdot Ca_0 + 0.857 \cdot Si_0 + 0.857 \cdot Si_$
		$0,857 \cdot \mathrm{Fe}_0$
		$Al_2Fe_2Si = 2,701 \cdot Al_0 + 2,414 \cdot Ca_0 + 0,862 \cdot Si_0 + 0,862 $
		$0,862 \cdot \mathrm{Fe}_0$
		$FeSi = -2,336 \cdot Al_0 - 2,088 \cdot Ca_0 + 0,754 \cdot Si_0 + 0,756 \cdot Si_$
		$0,754 \cdot \mathrm{Fe}_0$
14	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si = -0,594 \cdot Al_0 - 0,583 \cdot Ca_0 - 0,3333 \cdot Fe_0 + 1 \cdot Si_0$
	-CaSi <sub>2</sub> -FeSi	$Al_2Ca_2Si_7 = 6,134 \cdot Al_0$
		$CaSi_2 = -3,568 \cdot Al_0 + 2,399 \cdot Ca_0$
		$FeSi = 1,499 \cdot Fe_0$
15	Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -	$Si = 1 \cdot Si_0 + 0.514 \cdot Al_0 - 2.798 \cdot Ca_0 - 0.499 \cdot Fe_0$
	-Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi	$Al_2Ca_2Si_7 = 4,125 \cdot Ca_0$
		$Al_2Fe_2Si = 3,589 \cdot Al_0 - 2,413 \cdot Ca_0$
		$FeSi = -3,103 \cdot Al_0 + 2,087 \cdot Ca_0 + 1,499 \cdot Fe_0$

#### 2.4 Выводы по второму разделу

Для четырехкомпонентной металлической системы Ca-Si-Al-Fe были определены следующие устойчивые соединения: FeSi, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, CaSi, CaSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si и Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> и были определены значения  $\Delta G_{298}$  для каждого из соединений. На основании данных расчетов  $\Delta G_{298}$  для каждой сосуществующей фазы произвели триангуляцию в трехкомпонентных системах. Далее была проведена тетраэдрация для металлической системы Ca-Si-Al-Fe, гле установили 15 характеризующий элементарных тетраэдров, кальцийсодержащий ферросплав. Для каждого тетраэдра было расчитано балансовое уравнение, где можно установить количественное распределение исходных элементов по фазам.

Установлено, что для выплавки кальцийсодержащего ферросплава наибольший интерес представляют тетраэдры № 3 (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al-Al<sub>2</sub>Ca-Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>),  $(Al_2Ca_2Si_7-Al_2Fe_2Si-Fe_2Al_5-Al_2Ca),$ № 4 № 8 (Ca-CaSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca), N⁰ (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca-CaSi), N⁰ 11 (CaSi-CaSi<sub>2</sub>-FeSi-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si), 9 № 12 (CaSi-CaSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>), № 13 (Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>-CaSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si-FeSi). Так как в них образуются соединения CaSi, CaSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ca и Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>, в которых алюминий и кремний находятся с кальцием в связанном виде, то это 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.

#### **З ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА** ВЫПЛАВКИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОСПЛАВА

Термодинамические данные важны для оценки потенциальной возможности протекания определенных химических взаимодействий. Смесь кальцийсодержащего ферросплава, исходных материалов для выплавки является многокомпонентной (шлак и высокозольный уголь). Для установления карботермического совместного восстановления механизма кремния, алюминия, кальция, марганца и железа необходимо изучать основные реакции в системах Si-Al-Ca-Fe-O-C и Si-Al-Ca-Mn-O-C [17, с. 99; 77].

«ACTPA-4» С помощью программного комплекса проведено компьютерное моделирование процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава для установления оптимального режима и реализуемости плавки. Программа «АСТРА-4» разработана в МГТУ им. Баумана и адаптирована для расчетов многокомпонентных систем институтом металлургии УрО РАН [78-81]. В соответствии с методикой расчетов в качестве равновесного состава признается, отвечающий условию максимума энтропии изолированной [82]. В базе «ACTPA-4» системы содержатся термодинамические данные более чем на 3200 веществ. Для анализа термодинамических расчетов процесса выплавки кальцийсодержащего комплексного ферросплава был использован метод полного термодинамического моделирования металлургических процессов (ПТМ). В основе программы заложен метод полного термодинамического анализа (ПТА), основанный на принципе максимума энтропии и учитывающий все известные свойства реагирующих компонентов, составляющих термодинамическую систему [83].

# 3.1 Расчет состава шихтовой смеси и рабочего тела для моделирования процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава

Для анализа были сформулированы принципы, которые составили основу термодинамического моделирования систем Si-Al-Ca-Fe-O-C и Si-Al-Ca-Mn-O-C:

1. Температура. Термодинамический анализ осуществлялся в температурном интервале от 700 до 2700 °C. Нижний предел характеризует стандартное состояние, до температуры 700 °C изменения незначительны, верхний предел - конечное состояние, температура плавления компонентов, образование конечных продуктов реакции, то есть начальное и конечное равновесные состояния системы.

2. Во всех расчетах давление было выбрано равным 0,1 МПа, что примерно соответствует давлению в 1 физ. атм., характерному для большинства металлургических процессов, в том числе и для процессов твердофазного углетермического взаимодействия.

44

- 3. Объем. Объем определяется термодинамическим состоянием системы.
- 4. Система замкнутая, нет обмена с окружающей средой.

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 (таблица 10).

Таблица 10 - Состав шихтовых смесей с использованием доменного шлака.

Nº	Расход	Материал, %		
Шихтовой смеси	восстановителя	Шлак	Уголь	
1.1	Недостаток	48	52	
1.2	По стехиометрии	44,6	55,4	
1.3	Избыток	34	66	

Исходя из состава трех вариантов шихтовой смеси для определения параметров термодинамического равновесия, были рассчитаны рабочие тела для шихтовки с использованием доменного шлака и высокозольного угля таблица 11.

Таблица 11 - Состав рабочего тела

Расход	Компоненты, %									
восстановителя	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	$P_2O_5$	S	MgO	0	$C_{\text{TB}}$	O/C
Недостаток	31,53	17,43	1,92	21,89	0,02	0,69	6,60	34,49	19,82	1,74
По стехиометрии	32,23	18,23	1,83	19,05	0,02	0,57	5,19	33,84	22,87	1,48
Избыток	32,10	19,07	1,73	14,30	0,03	0,46	4,25	32,41	27,96	1,16

Аналогичным методом был произведен расчет трех вариантов шихты с использованием шлака рафинированного ферромарганца (с недостатком 10 %, с нормальным ходом режима и с избытком восстановителя 25 %, таблица 12). Состав рабочего тела приведен в таблице 13.

Таблица 12 - Состав шихтовых смесей с использованием шлака ферромарганца

Nº	Расход	Материал, %		
Шихтовой смеси	восстановителя	Шлак	Уголь	
2.1	Недостаток	55	45	
2.2	По стехиометрии	42	58	
2.3	Избыток	34	66	

Таблица 13 - Состав рабочего тела

Расход	Компоненты, %								
восстановителя	MnO	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	0	$C_{\text{TB}}$	O/C	
Недостаток	14,89	1,29	28,74	14,42	22,2	32,10	18,45	1,74	
По стехиометрии	12,76	1,30	29,07	15,12	18,94	31,20	22,8	1,37	
Избыток	9,81	1,29	29,53	16,10	14,38	29,93	28,89	1,04	

#### 3.2 Результаты моделирования процесса в конденсированной фазе

В результате моделирования выплавки нового кальцийсодержащего комплексного сплава карботермическим способом (рисунки 10-21) было выявлено, что до температуры 2700 °С наблюдаются образование и некоторые изменения элементов с переходом их в газовую и конденсированную фазу.



Температура, °С

Рисунок 10 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 1.1 (недостаток)



Рисунок 11 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 2.3 (недостаток)



Рисунок 12 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 1.2 (по стехиометрии)



Рисунок 13 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 2.2 (по стехиометрии)



Рисунок 14 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 1.1 (избыток)



Рисунок 15 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 2.1 (избыток)

#### 3.3 Результаты моделирования процесса в газовой фазе

Далее на рисунках 16-21 (графиках) приведены результаты изменения газовой фазы при выплавке кальцийсодержащего ферросплава.







Рисунок 17 – Зависимость изменения в газовой фазе от температуры шихтовой смеси 2.3 (недостаток)



Рисунок 18 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 1.2 (по стехиометрии)



Рисунок 19 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 2.2 (по стехиометрии)



Температура, °С

Рисунок 20 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 1.1 (избыток)



Рисунок 21 – Зависимость изменения основных фаз от температуры шихтовой смеси 2.1 (избыток)

Результаты термодинамического моделирования процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава приведены в виде зависимости содержания фаз от температуры. Все графики условно можно разделить на три области, это до 1700 °C, от 1700-2300 °C и от 2300 °C выше.

Шихтовая смесь с недостатоком восстановителя. До температуры 1700 °С практически резких изменений по содержанию фаз не наблюдается, одновременно сосуществуют такие фазы как: MgSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>2</sub>, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub> и твердый углерод. Начиная с температуры 1700 °С, снижается содержание твердого углерода и оксидных соединений, а в районе температуры 1800 °С достигает минимальных значений. По мере снижения твердого углерода растет содержание монооксида углерода СОгаз. Далее образуется алюмосилицид кальция Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>, содержание которого достигает 50 % и силицид марганца Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в количестве 15 %, фазы существуют до температуры 2300 °C, далее фазы распадаются на самостоятельные фазы, как свободный кремний Si, кальций Ca и дисилицид кальция CaSi<sub>2</sub>, интерметаллид кальция и кремния полностью исчезает. Также, в шихтовой смеси 2.3, существует карбид кремния SiC и карбид кальция CaC<sub>2</sub>, содержание которого составляет 15 % и 5 % соответственно. В этой же шихтовой смеси твердый углерод существует до температуры 2300 °C. В фазе наблюдается субоксиды кремния алюминия, газовой И также увеличивается содержание свободного кремния, кальция, алюминия И марганца.

Шихтовая смесь по стехиометрии. До температуры 1700 °С (также как при недостатке восстановителя) резких изменений по содержанию фаз не наблюдается. Металлобразование в виде  $Ca_2Al_2Si_7$  и  $Mn_5Si_3$  начинается с температуры 1700 °С. В отличие от шихтовой смеси с недостатком восстановителя увеличивается содержание карбида кремния на 5-7 %. Содержание в газовой фазе субоксида кремния ниже, чем при недостатке восстановителя на 7 %, также ниже содержание металлического кальция. При снижении содержания субоксида кремния в газовой фазе растет содержание кремния [77, с. 289].

Шихтовая смесь с избытком восстановителя. До температуры 1700 °С (также как при остальных вариантах шихтовой смеси) резких изменений по содержанию фаз не наблюдается. Начиная с температуры 1700 °С, снижается содержание твердого углерода и достигает минимальных значений при температуре 2300 °С. В конденсированной фазе растет содержание карбида кремния и кальция, содержание субоксида кремния и алюминия не превышает 3 % [42, с. 39; 84].

Термодинамическими исследованиями с использованием программы «АСТРА-4» изучена динамика возможного изменения содержания основных конденсированных и газообразных фаз, существующих при выплавке кальцийсодержащего ферросплава В исследованных шихтовых смесях. Термодинамический расчет показал, что наиболее оптимальным для выплавки этого уникального сплава из отвальных шлаков и высокозольных углей, является шихтовка с избытком восстановителя. 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 выравнит процесс по твердому углероду к оптимальному режиму [85].

Необходимо отметить, что основное количество кремния, кальция и алюминия, выше температуры 2000 °С 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.

Таким образом, согласно термодинамическому анализу температура начала совместного карботермического восстановления кремния, кальция и алюминия ниже на 200-220 °C отдельно протекающих реакций. В интервале температур 1700-2300 °C начинается формирование металлической конденсированной фазы.

В целом процесс протекает при высоких температурах и имеет сложный характер восстановительных реакций. Поэтому, зная термодинамические данные и температурный интервал, нельзя полностью утверждать о характеристике самого процесса. Основываясь на теоретические данные и на физико-химические свойства шихтовых материалов, исследованных выше, требуется проведение серии лабораторных экспериментов на печи Таммана с установлением температурного режима и получением опытного образца сплава.

## 3.4 Экспериментальные исследования по выплавке кальцийсодержащего ферросплава в лабораторных условиях

Исходя ИЗ вышеприведенных физико-химических исследований шихтовых материалов и термодинамического моделирования процесса выплавки кальцийсодержащего ферросплава, установлена принципиальная получения сплава. Поэтому с установления возможность целью технологического и температурного режимов и технических параметров, приближенным к реальным условиям протекания восстановительных реакций, провели серию опытных экспериментов различными шихтовыми с материалами.

В опытных плавках в качестве шихты использовали доменный шлак металлургического комбината АО «АрселорМиттал Темиртау», а также шлаки рафинированного ферромарганца. В качестве восстановителя использовали высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр» Тениз-Коржункольского бассейна. При расчете соотношения шихтовых материалов применялось следующее распределение элементов, таблица 14.

Продукты	Элементы, %									
плавки	Mn	Si	Al	Fe	Ca	Ba	Ti	Mg	Р	S
Сплав	80	80	70	100	60	60	100	10	60	0
Шлак	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Улет	20	20	30	0	40	40	0	90	40	100

Габлица 14 - Распределение восстановленных элементов
--

Расчет вели на полное восстановление оксидной части шихтовой смеси, а также с учетом окислительной атмосферы среды, избыток твердого углерода рассчитали на 25 % больше от стехиометрии. Рудную смесь измельчали до фракции 3-5 мм, такое измельчение восстановителя вызвано стремлением сблизить показатели их удельной поверхности и определить влияние химической активности восстановителя на процессы восстановления шлака, затем перемешанную шихтовую смесь, засыпали в графитовый тигель и помещали в печь Таммана.

Печь сопротивления Таммана представляет собой исследовательскую установку, предназначенную для моделирования металлургических процессов при высоких температурах. Данная высокотемпературная установка снабжена нагревателем, рабочим пространством которого служит графитовая трубка. Регулирование температуры в печи производится плавно, при помощи тиристорного регулятора напряжения, который включен в первичную обмотку силового трансформатора, что позволяет получать на выходных шинах ток в несколько тысяч ампер при низком напряжении (от 0,5 до 15 В). Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, горячий спай которой в армированном корундовом чехле подводился ко дну тигля [86].

Помимо измерения температуры в пространстве печи измерялся нагрев самой шихтовой смеси в тигле. Нагрев осуществлялся линейно со скоростью 10 °С в минуту. В ходе эксперимента непрерывно фиксировалась потеря массы Температура шихтовой смеси. выдержки была установлена выше теоретической на 50-60 °C, это объясняется тем, что нагрев осуществлялся образом. Ввиду технической ограниченности косвенным лабораторной установки печи Таммана температура ограничивалась 1700-1800 °C [86, с.148].

Опытную плавку начали с использованием доменного шлака, данные убыли массы которого приведены на рисунке 22.



Температура, °С

Рисунок 22 - Скорость убыль массы шихтовой смеси и угля в зависимости от температуры

Первичное газовыделение при температуре 200 °C соответствует удалению летучих веществ, что характерно для высокозольных углей. Окисление углерода начинается свыше 1000 °C, углерод окисляется свободным кислородом воздуха до CO, тем самым покидая реакционную зону. Подобное явление отрицательно влияет на восстановление основных оксидов шлака и золы. Как видно из рисунка 22, до температуры 400 °C зафиксирована убыль массы, это может быть связано с потерей летучих веществ угля.

Увеличение массы в интервале температур 400-600 °С может быть связано с окислением низших оксидов металла. В шихтовке с использованием ферромарганцевого шлака, при температуре свыше 1600 °С образовалась металлическая фаза, состоящая в основном из марганца, что подтверждают данные химического анализа.

Как следует из данных, представленных на рисунке 22, метод непрерывного взвешивания при исследовании кинетики восстановления имеет существенный недостаток, а именно затруднена количественная оценка химического состава образующихся продуктов. По ходу опыта убыль массы характеризует суммарную потерю веса в газовую фазу монооксида углерода и газа SiO, между тем по ходу эксперимента скорость образования указанных продуктов и характер ее изменения различны, что затрудняет обработку полученных данных по кинетическим моделям.

В конце опыта получили расплавленную смесь, содержащую твердый углерод С<sub>тв</sub> – 21,35 % и оксидную фазу SiO<sub>2</sub> – 41,09 %, CaO – 20,12 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17,38 %, п.п.п. – 18,18 %. Металлическая фаза обнаружена только при использовании ферромарганцевого шлака.

#### 3.5 Выводы по третьему разделу

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 металлобразование начинаются при температуре 1700 °C. Кальцийсодержащий ферросплав представлен в виде интерметаллидов Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> и Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. С повышением температуры, фазы Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> и Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> распадаются на самостоятельные фазы, как свободный кремний Si, кальций Ca и дисилицид кальция CaSi<sub>2</sub>, 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<sub>тв</sub> = 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<sub>г</sub>, CO<sub>г</sub>, CaC<sub>2</sub>;

- рабочая температура печи Таммана находится в интервале 1700-1750 °C. 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 °C;

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

# 4.ИСПЫТАНИЯТЕХНОЛОГИИВЫПЛАВКИКАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГОФЕРРОСПЛАВАВРУДНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ

#### 4.1 Подготовка шихтовых материалов для выплавки в руднотермической печи

Исходя из полученных результатов термодинамического моделирования процесса и диаграммного анализа, были проведены серии укрупненнолабораторных испытаний по выплавке кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи мощностью 200 кВА. Испытания были проведены на экспериментально-производственном участке ХМИ им. Ж.Абишева [87, 88].

Основная задача испытаний – отработка легкорегулируемого и стабильного бесшлакового режима выплавки кальцийсодержащего ферросплава.

Для проведения испытаний были подготовлены два варианта шихтовой смеси. Расчет шихты проводили на 100 кг угля. Твердый углерод расчитывался на полное восстановление всех оксидов золы, избыток углерода нейтрализовался шлаком.

В первом варианте шихтовой смеси был использован кусковой доменный шлак АО «АрселорМиталл Темиртау» и шлак рафинированного ферромарганца. Химический и фракционный состав шлаков приведен в таблице 15.

	Содержание, %								
Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S	Р		
Доменный шлак фр. 40-70 мм	27,86	14,55	32,29	11,15	-	0,90	0,021		
Доменный шлак фр. 10-20 мм	25,65	13,94	39,29	11,85	-	1,21	0,015		
Гранулированный доменный шлак	33,66	11,37	40,55	10,5	-	1,11	0,029		
Шлак рафинированного ферромарганца № 1	21,8	20,44	36,46	2,62	18,09	-	0,016		
Шлак рафинированного ферромарганца № 2	27,8	11,79	35,70	0,68	22,35	-	0,027		
Зола сарыадыркого угля	56,34	34,61	2,31	0,86	0,30	0,08	0,04		

Таблица 15 – Химический и фракционный состав шлаков и золы угля

В качестве восстановителя был использован высокозольный уголь месторождения Сарыадыр Тенгиз-Коржункульского бассейна, технический

состав угля, %: зола – 45-55; летучие – 20; влага – 1. Фракция угля 20-40 мм.

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.

Необходимость брикетирования подобных материалов обусловлена тем, что угольная мелочь не отвечает требованиям по классу крупности для выплавки в рудно-термической печи. Переработка угольных шламов и отсевов угольной мелочи для Карагандинского угледобывающего региона является актуальной задачей. В рамках диссертационной работы предложено вовлечь угольный шлам в качестве шихтового материала для выплавки комплексного ферросплава с кальцием. В минеральной части угольного шлама содержится до 10 % оксида кальция [89]. Средний технический состав угольного шлама следующий, %: A – 40,23; V – 1,72; W – 17,82; С<sub>тв</sub> – ост [11, с. 1].

Самым простым и производительным способом окускования материалов является - брикетирование. Брикетирование осуществлялось на крупнолабораторном брикетировочном прессе ZZXM-4. Брикетировочная прессмашина позволяет выпускать до 2 тонн окускованных материалов в час. Ширина и диаметр валков составляет 250 мм и 360 мм, соотвественно. Общее давление брикет-пресса, согласно техническому паспорту, составляет 15 т. Общий вид брикет машины представлены на рисунке 23.



а

б

а – общий вид брикет машины; б – брикет машина, вид изнутри
 Рисунок 23 – Брикетировочная машина полупромышленного типа

Для наработки опытной партии окускованного шихтового материала и подбора оптимального режима брикетирования угольных шламов были проведены серии опытов по окускованию. Технологические показатели брикетирования угольного шлама приведены в таблице 16.

Соотношение шихтов	Кол-во воды, %/л от массы	Вы брикетир проду	Остаток			
смеси, %		шлама	Цельный брикет	Половинка брикета	мелочь, %	
Угольный шлам	83					
Гранулированный шлак	17	10/2,15	91,84	2	6,16	
Угольный шлам	77					
Гранулированный шлак	19,2	12/6	93,86	2	4,14	
Известковый раствор	3,8					
Угольный шлам	100	9/1,8 + 0,5 кг жидкое стекло (2,5%)	95	2	3	
Угольный шлам	62					
Гранулированный шлак	38	11/2,4	83	12	5	
Угольный шлам	70					
Гранулированный шлак	30	11/2,4	88	7	5	
Угольный шлам	80					
Гранулированный шлак	20	11/2,4	93	3	4	

Таблица 16 – Технологические показатели брикетирования

Использование извести в качестве связующего материала в металлургической практике является общепринятым, к тому же в нашем случае известь служит как дополнительный источник кальция.

Из общей массы брикетов выход годного продукта в виде целых брикетов составил 83-95 %. Для наработки опытной партии и освоения технологии окускования угольного шлама и гранулированного шлака были опробованы несколько вариантов шихтовой смеси в зависимости соотношения рудной части к угольному восстановителю. Гранулированный доменный шлак по природе

является гидрофобным материалом, поэтому при соотношении угольного шлама и грануллированного шлака 62/38 выход годного (целые брикеты) составил всего 85 %, остальные 15 % представлены половинками и остатками несбрикетированного материала. При визуальном наблюдении половинок установили, что излом происходит границе шлама брикетов, на И грануллированного шлака. Самый высокий показатель прочности у сырых брикетов наблюдается при соотношении угольного шлама К грануллированному шлаку 80/20.

Учитывая полученные результаты, предварительно можно заключить, что для брикетирования угольного шлама, оптимальный расход влаги лежит в диапазоне 10-12 % от массы шлама, учитывая рабочую влажность угольного шлама 7-9 %. В результате испытаний наработано около 0,5 тонн опытной партии брикетов (рисунок 24).





б

a



В

а – выход брикетированного материала; б – готовый брикет; в – сушка брикетов

Рисунок 24 – Опытная партия угольных брикетов

Поскольку брикеты должны отвечать требованиям, предъявляемым к шихтовым материалам для рудно-термических печей (высокий показатель механической прочности), то после естественной сушки (на открытом воздухе, в течение трех суток) угольные брикеты были испытаны на механическую прочность методом сбрасывания. Определение механической прочности методом сбрасывания проводилось на специальной установке в ХМИ им. Ж. Абишева.

Определение прочностных характеристик брикетов проводили по методике ГОСТ 21289-75 «Брикеты угольные. Методы определения механической прочности». При проведении испытаний брикеты сбрасывались на металлическую плиту с высоты 2 метра по три раза. После каждого сбрасывания испытываемые куски брикетов просеивали через сита с размерами ячеек 5 и 10 мм и взвешивались. Результаты испытаний приведены в таблице 17.

Соотношение шихтов	N⁰	(	Итого,			
смеси, %		опыта	-5 мм	+5-10 мм	+10 мм	%
V	02	1	7,24	3,04	89,71	100
угольный шлам	83	2	15,65	6,07	78,27	100
Гранулированный шлак	17	3	24,35	9,13	66,51	100
Угольный шлам	77	1	8,67	3,68	87,63	100
Гранулированный шлак	19,2	2	18,87	7,59	73,53	100
Известковый раствор	3,8	3	27,88	10,24	61,87	100
	100	1	6,21	3,73	90,06	100
Угольный шлам		2	11,86	7,09	81,05	100
		3	15,21	8,74	76,04	100
V v	( <b>0</b> )	1	16,58	6,49	76,92	100
Угольный шлам Гранулированный	02	2	32,28	11,08	56,62	100
шлак	38	3	45,76	14,77	39,47	100
<b>X</b> 7 U	70	1	12,98	5,89	81,12	100
Угольныи шлам Гранулированный	/0	2	25,51	10,08	64,39	100
шлак	30	3	34,67	13,93	51,39	100
<b>X</b> 7 U	00	1	9,72	7,59	82,67	100
У ГОЛЬНЫИ ШЛАМ	80	2	15.80	7.59	76.59	100
Гранулированный шлак	20	-	25.96	10.88	63.16	100
		e e		10,00	,10	100

Таблица 17 - Результаты испытаний прочности на сбрасывание брикетов

Испытаниями на сбрасывание установлено, что наименьшим показателем прочности обладают брикеты, состоящие из гранулированного шлака и угольного шлама при соотношении 38/62 соответственно. При этом выход годного материала составляет 39,47 % (выход фракции + 10 мм при трехкратном сбрасывании). Прочностные показатели для брикетов с другим составом шихты (17/63) находятся в пределах 61-90 % (выход фракции + 10 мм при трехкратном сбрасывании). Таким образом, полученные брикеты, состоящие из гранулированного шлака и угольного шлама при соотношении 17/83 соответственно, полностью отвечают требованиям, предъявляемым к шихтовых материалам и пригодны для плавки в рудно-термической печи 200 кВА моделирующей полупромышленные условия [90].

# 4.2 Испытания по выплавке кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи мощностью 200 кВА

Лабораторные опыты по выплавке кальцийсодержащих ферросплавов на высокотемпературной печи Таммана из отвальных металлургических шлаков с использованием высокозольного угля [17, с. 97; 89, с. 18] показали некоторые технологические аспекты и особенности выплавки сплава на основе кальция, кремния алюминия. Практически все основные элементы сплава И легколетучие, поэтому процесс необходимо проводить «в закрытой системе», то есть под колошником. Для полного протекания восстановительных процессов требуется высокая концентрация тепла, свыше 1800-2000 °C. Также, требуется корректировка восстановителя (твердого углерода) с учетом окисления свободным кислородом воздуха [91].

Учитывая результаты лабораторных плавок, с целью разработки технологии выплавки кальцийсодержащих ферросплавов из металлургических шлаков и высокозольных углей, в условиях Химико-металлургического института им. Ж. Абишева были проведены укрупненно-лабораторные испытания.

Технологические исследования процесса получения комплексного кальцийсодержащего ферросплава карботермическим бесшлаковым способом проводились на укрупнено-лабораторной дуговой однофазной с графитовой проводящей подиной электропечи мощностью 200 кВА. Питание электропечи осуществлялось от трансформатора ОМУ-200. Температура в дуговом разряде достигает 4500 °C и обеспечивается графитовым электродом диаметром 150 мм. Печь футерована шамотным кирпичом [17, с. 98].

Графическое строение ванны печи приведено на рисунке 25. Разогрев электропечи проводили в течение 12 часов на коксовой подушке, которая исполняет роль проводника электрического тока. По завершению периода разогрева электропечь полностью очистили от остатков коксовой подушки. Электрический режим периода разогрева проводили при вторичном напряжении 24,6 В и силе тока с высокой стороны 150-200 А [32, с. 60].





1 – электроды; 2 – исходная шихта; 3 – зона размягченной шихты;
 4 – переходная зона; 5 – пристенный гарнисаж;
 6 – расплав и металокарбидный настыль

Рисунок 25 - Строение ванны рудно-термической печи с трансформатором мощностью 200 кВА

Для различных ферросплавов (ферросилиций, силикокальций, ферромарганца и др.) доля угара восстановителя на колошнике составляет от 5 до 30 %. Более высокий угар восстановителя наблюдается при бесшлаковых процессах получения элементов, обладающих более высоким сродством к кислороду: кремния, кальция, алюминия и др. [36, с. 34; 74]. Поэтому процесс выплавки необходимо вести с учетом избытка твердого углерода на 10-25 % от стехиометрии. Высокозольный уголь и доменный шлак для выплавки кальцийсодержащего ферросплава изображены на рисунке 26.



а – высокозольный уголь; б – доменный шлак

Рисунок 26 - Высокозольный уголь и доменный шлак для выплавки кальцийсодержащих ферросплавов

Плавку вели непрерывным способом, с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника, с периодическим выпуском металла через каждые 2 часа в чугунные изложницы. Открытие летки производили железным прутом. Металл каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробы на химический анализ. Процесс выплавки кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА представлены на рисунке 27.

После 12-ти часового разогрева и коксования ванны печи провели загрузку первой колоши шихтовой смеси. Шихтовую смесь загружали вокруг электрода, постепенно поднимая колошник. Такая загрузка обеспечивает равномерное заполнение ванны печи, без каких-либо резких скачков токовой нагрузки.





а

б

а - общий вид рудно-термической печи; б - внешний вид колошника

Рисунок 27 – Процесс выплавки кальцийсодержащего ферросплава в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА

Шихтовая смесь с использованием доменного шлака. В колошу загружались 20 кг высокозольного угля и 9 кг доменного шлака. Ведение плавки в данном соотношении шихтовой смеси показало неплохие технологические показатели: стабильная токовая нагрузка 260-280 A, без скачков, с горячим выходом металла.

Первый выпуск металла сделали после загрузки 4-ой колоши. Наблюдалось постепенное зарастание подины карбидом кальция и кремния. Во втором периоде работу продолжили с составом колоши шихтовых материалов: высокозольный уголь - 20 кг, доменный шлак - 4,5 кг и кварцит - 3,5 кг. Процесс характеризовался стабильным выходом металла, горячим ходом печи (рисунок 28) и повышенным содержанием кальция в сплаве. При визуальном наблюдении за ходом процесса было заметно активное выделение газообразных продуктов в виде монооксида углерода (СО).

Шихтовая смесь с использованием марганцевого шлака. После перешли на колошу с использованием марганцевого шлака. Колоша состояла из 20 кг высокозольного угля и 6 кг шлака ферромарганца. Первые 3 колоши были переходными, «промывочными». Во 2-ом периоде работали на ступени 24 В, сила тока составляла 170-190 А, электрический режим был устойчивым, однако наблюдалось зарастание карбидами тигеля, что характеризовалось низкой посадкой электрода. С увеличением доли марганцевого шлака в колоше повышалось содержание кальция в сплаве. Третий вариант плавки, колоша: высокозольный уголь – 19-20 кг, марганцевый шлак в пределах с 7,5 до 8,5 кг. На этой колоше работали до конца кампании [17, с. 98; 87, с 17; 88, с.24; 92].



а

б

а - выпуск сплава; б - горячий слиток сплава

## Рисунок 28 - Рудно-термическая печь с мощностью трансформатора 200 кВА

Шихтовая смесь с использованием брикетированного материала. Пару выпусков были переходными, после чего полностью перешли на новую шихтовку. Колоша состояла из 25 кг брикетированного материала. На новой шихтовке отклонений по технологическому процессу не обнаружено, ход плавки характеризовался стабильной токовой нагрузкой, за исключением нескольких локальных моментов спекания шихты на колошнике, что устранялось путем принудительной опиковки [32, с. 62]. Брикеты из

угольного шлама полностью обеспечили гранулированного шлака И оптимальные условия восстановительных процессов. Процесс выплавки комплексного сплава с кальцием из брикетированного материала изображен на рисунке 29. Соотношение компонентов (руда/восстановитель) в брикете было рассчитано по стехиометрии на избыток углерода или нейтрализование, что регулировалось доменным шлаком и высокозольным углем. Подобное соотношение шихты обеспечивает легкое регулирование технологического процесса, в частности посадки электрода. Слиток кальцийсодержащего ферросплава изображен на рисунке 30.



a

б

- а общий вид процесса выплавки сплава на рудно-термической печи;
  б процесс выплавки из брикетированного материала
- Рисунок 29 Процесс выплавки комплексного сплава с кальцием из брикетированного материала



Рисунок 30 – Слиток кальцийсодержащего ферросплава

В таблицах 18-20 приведен химический состав металлов, характеризующий средний состав кальцийсодержащего ферросплава из разных шихтовых смесей.

Таблица 18 - Химический состав полученного кальцийсодержащего ферросплава из доменного шлака

No	Содержание элементов, %								
выпуска	Ca	Si	Al	Fe	S	Р	С		
1	7,82	44,30	24,27	15,24	0,0120	0,027	1,54		
2	5,63	44,06	23,28	19,52	0,0130	0,024	0,90		
3	12,51	43,34	24,15	9,46	0,0140	0,03	1,57		
4	18,14	43,46	26,18	6,97	0,0110	0,029	1,40		
5	13,14	43,82	27,61	9,51	0,0068	0,026	1,61		
6	10,64	47,86	25,11	8,92	0,0140	0,029	1,01		
7	14,39	50,87	22,00	8,97	0,0190	0,023	0,84		
8	15,05	51,95	18,22	8,92	0,0180	0,025	0,96		
9	13,14	50,99	18,34	11,51	0,0320	0,026	0,95		
10	12,51	53,63	13,77	14,32	0,0069	0,03	0,52		
11	14,39	50,20	17,83	11,4	0,0250	0,028	0,60		
12	14,7	53,27	15,24	8,43	0,0310	0,033	1,52		
13	13,14	49,78	15,12	13,57	0,0370	0,033	1,42		
14	10,64	45,03	12,73	21,95	0,0098	0,032	0,77		
15	12,51	47,19	13,77	22,65	0,0073	0,026	0,86		
16	9,38	46,17	17,98	23,25	0,0520	0,027	0,37		
17	10,01	44,42	13,57	25,35	0,0090	0,026	0,58		
18	8,13	44,12	19,46	23,84	0,0130	0,024	0,48		

Таблица 19 - Химический состав полученного кальцийсодержащего ферросплава из марганцевого шлака

N⁰	Содержание элементов, %									
выпуска	Ca	Si	Al	Mn	Fe	Р	C			
1	3,69	34,59	26,72	12,62	22,19	0,019	0,89			
2	5,88	43,07	37,81	10,48	2,48	0,028	1,02			
3	4,62	31,5	29,94	13,88	19,84	0,022	1,07			
4	5,04	36,19	32,06	11,74	14,73	0,024	0,77			
5	6,04	37,95	36,53	15,12	4,21	0,015	0,97			
6	5,71	34,11	34,34	16,34	9,29	0,021	0,32			
7	6,21	31,54	35,9	16,96	9,16	0,023	0,53			
8	5,2	33,06	40,06	17,56	3,97	0,015	0,44			
10	6,72	38,18	22,21	17,66	14,28	0,024	0,90			
11	8,06	41,9	24,54	15,02	9,65	0,019	1,57			
12	8,73	37,08	29,28	15,94	8,74	0,017	1,20			
13	9,07	37,35	30,29	15,82	6,87	0,028	1,61			
14	10,41	48,49	18,3	16,4	5,43	0,024	1,01			

N₂	Содержание элементов, %									
выпуска	Ca	Si	Al	Fe	Р	C				
1	11,89	53,92	12,65	14,79	0,023	0,84				
2	14,43	53,05	14,31	13,44	0,024	1,44				
3	13,50	48,28	15,22	19,94	0,027	1,12				
4	11,86	43,90	10,58	34,28	0,029	0,96				
5	17,72	48,10	19,90	14,32	0,028	1,58				
6	16,24	47,54	18,91	16,58	0,029	0,36				
7	11,87	43,84	18,78	25,17	0,033	0,73				
8	14,23	46,75	21,17	14,95	0,031	0,41				

Таблица 20 - Химический состав полученного кальцийсодержащего ферросплава из брикетированного материала

Испытания по выплавке кальцийсодержащего ферросплава с использованием доменного шлака, марганцевого шлака и брикетированной моношихты длились 10 суток. Наработано 489 кг опытного сплава.

Показатели выпусков кальцийсодержащего ферросплава С использованием доменного шлака. Максимальное содержание кальция в данной 18 %выпуске 4. смеси составляет в № соотношение шихтовой Si/Fe = 6,23. Минимальное содержание кальция 5,63 и 6,88 % в пробах № 2 и № 15 соответственно, соотношение Si/Fe = 2,38. Средневзвешенное содержание кальция в сплаве составляет 11,71 %. Кремний в сплаве варьируется в пределах от 38,70 до 53,63 %, средневзвешенное содержание 46,43 %. Средневзвешенное содержание в сплаве алюминия составляет 18,01 %. В сплаве содержится до 3,77 % магния, этот элемент обладает высоким химическим сродством к раскислении стали вступают кислороду, при в роль дополнительного модификатора металла, раскислителя И что не ухудшает качество кальцийсодержащего ферросплава. Показатели выпусков кальцийсодержащего ферросплава с использованием марганцевого шлака. Максимальное содержание кальция 10,41 % в выпуске № 14, соотношение Si/(Mn+Fe) = 2,22. Минимальное содержание кальция 3,69-4,62 % пробы № 1 и № 2 соответственно, соотношение Si/Fe = 0,93-0,99. Средневзвешенное содержание кальция в сплаве составляет 6,81 %. Кремний в сплаве варьируется в пределах от 24,82 % до 48.49 средневзвешенное содержание 36.50 %. Средневзвешенное %. содержание в сплаве алюминия составляет 29,54 %, марганца 14,51 %. Показатели выпусков кальцийсодержащего ферросплава с использованием брикетированной моношихты. Максимальное содержание кальция 17,72 % выпуск № 5, соотношение Si/Fe = 3,35. Минимальное содержание кальция 11,86 % выпуск № 7, соотношение Si/Fe = 1,26. Средневзвешенное содержание кальция в сплаве составляет 13,11 %. Средневзвешенное содержание кремния 47,51 %. Средневзвешенное содержание в сплаве алюминия составляет 14,98 %.

В таблице 21 приведен фазовый состав кальцийсодержащего ферросплава, рассчитанный по известному химическому составу по таблице 18.

N⁰			Фазовы	No				
выпуска	Si	Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Al	FeSi	Сумма	тетраэдра
1	27,40	35,20	-	36,70	0,7	-	100	№1 Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
2	31,18	25,11	10,49	33,22	-	-	100	№15 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
3	14,20	57,60	-	23,30	4,9	-	100	№1 Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
4	01,10	78,01	-	15,99	5,9	-	100	№1 Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
5	12,30	57,60	-	22,30	7,8	-	100	№1 Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
6	23,50	47,40	-	21,30	7,8	-	100	№1 Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
7	16,20	61,70	-	20,60	1,6	-	100	№1 Al-Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
8	14,99	65,95	06,76	12,29	-	-	100	№3 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
9	18,34	57,67	11,17	12,81	-	-	100	№3 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
10	19,74	54,76	20,41	-		5,14	100	№15 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi
11	13,81	63,27	14,30	08,61	-	-	100	№3 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
12	16,96	66,17	12,59	04,27	-	-	100	№3 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
13	15,35	59,17	24,62	-	-	0,92	100	№15 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi
14	12,05	48,58	22,15	-	-	17,2	100	№15 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi
15	08,33	53,69	20,01	-	-	18,0	100	№15 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi
16	18,05	39,98	40,58	01,39	-	-	100	№3 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
17	11,55	44,23	26,30			17,9	100	№15 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-FeSi
18	19,93	35,10	37,06	07,91	-	-	100	№3 Si-Al <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>

Таблица 21 – Фазовый состав кальцийсодержащего ферросплава

Во всех случаях шихтовки у сплава высокая чистота по вредным примесям: углероду, сере и фосфору, что полностью соответствует ГОСТу 4762-71 для сплавов силикокальция [93].

Анализируя данные полученные в результате выплавки, установили зависимость концентрации кальция от содержания кремния, марганца и железа в сплаве. Далее приведена (рисунок 31, 32, 33) зависимость содержания кальция от соотношения Si/Fe и Si/(Fe+Mn).







Рисунок 32 – Зависимость содержание Са от Si/(Fe+Mn) (сплав с использованием марганцевого шлака)

Высокое содержание кальция зависит от содержания кремния в сплаве, чем выше содержание кремния, тем выше содержание кальция. Также это объясняется термодинамически-диаграммным анализом системы Ca-Si-Al-Fe, где в системе образуются устойчивые соединения Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>, CaSi и CaSi<sub>2</sub>, способствующие высокому извлечению кальция в конечный сплав.



Рисунок 33 – Зависимость содержание Ca от Si/Fe (сплав с использованием брикетированной шихты)

Согласно бинарным системам Mn-Ca и Fe-Ca, кальций не растворяется с железом и марганцем, поэтому предпочтительнее вести плавку с высоким содержанием кремния.

Анализируя результаты опытных испытаний по выплавке ФАСК авторов [35, с. 65], установили, что при карботермии следует обязательно получать жидкоподвижный шлак и регулярно его выпускать из печи, а также предусмотреть условия минимального образования нежелательных продуктов. Корректировка шихты кварцитом является обязательной для регулирования оксидного соединения. Авторы [35, с. 62] вели процесс плавки ФАСК карботермическим методом, при соотношении оксидов к твердому углероду (О<sub>шихты</sub>/С<sub>тв.</sub>) 2,84-3,11, при таком соотношении образуется шлаковая фаза, что снижает извлечение ведущих элементов. В данной диссертационной работе предложена и доказана эффективность ведения плавки при соотношении оксидов к твердому углероду (О<sub>шихты</sub>/С<sub>тв</sub>), 1,04-1,16 [94-96]. Процесс полностью исключает образование шлака, и процесс идет при более высоких температурах (рисунок 34).

На эффективность рудовосстановительных процессов, происходящих в ваннах электропечей при производстве ферросплавов, значительное влияние оказывает тепло-химическая очередность последовательных процессов восстановления. Электротермический способ производства ферросплавов, основывающийся на высокотемпературном нагреве сырьевых материалов в смеси с углеродистым восстановителем, является основополагающим при выплавке сплавов на основе кремния, алюминия и кальция. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению схемы восстановления
кремния углеродом в электропечах, вопрос о механизме этого процесса все еще остается до конца не выясненным. Например, все еще нет единого мнения по вопросам строения ванн электропечей, выплавляющих ферросилиций. Значительную информацию о строении ванны печи и процессах, происходящих в ней, можно получить при разборке ванны электропечи во время проведения капитальных ремонтов. Не менее важна информация о состоянии футеровки печи после длительного периода эксплуатации. С этой целью было изучено строение ванны и состояние футеровки рудно-термической печи мощностью трансформатора 200 кВА во время ее разборки при проведении ремонта.



Рисунок 34 – Зависимость содержание основных элементов от соотношения оксидов к твердому углероду (О<sub>шихты</sub>/С<sub>тв.</sub>)

При разборке ванны печи из наиболее характерных зон были отобраны пробы для проведения химического анализа. На основании осмотра ванны и химического анализа отобранных проб можно выделить следующие основные зоны ванны электропечи: І - зона активного схода шихты; ІІ - карбидная зона; ІІ - поверхностный слой тигля; IV - металлокарбидная зона; V - боковой гарниссаж стен (рисунок 35).

Верхняя часть шихты у поверхности колошника содержала потемневшие и растрескавшиеся куски доменных шлаков. Доменный шлак здесь потемнел из-за отложения на его поверхности конденсатов, состоящих из сажистого углерода и продуктов распада SiO (моноокиси кремния). Значительная часть доменных шлаков растрескалась в результате объемных изменений, вызванных модификационными фазовыми превращениями соединений. В кусках шлаков преобладает доменных стекловидная фаза, которая позволяет предположить, что уже в верхних горизонтах зоны активного схода шихты, в

результате взаимодействия с примесями, образуется жидкая фаза. Плавление доменных шлаков отмечается в нижних горизонтах зоны твердой шихты. При полном расплавлении кусков шлака образуется стекловидная фаза с большим количеством мельчайших пор и газовых пузырьков.



I - зона активного схода шихты; II - карбидная зона; III - поверхностный слой тигля; IV - металлокарбидная зона; V - боковой гарниссаж стен

Рисунок 35 - Строение ванны после плавки в рудно-термической печи

Из-за высоких температур в верхних слоях шихты, высокозольный уголь претерпел изменения: твердый углерод, находящийся на поверхности кусков, в результате окисления свободным кислородом воздуха, выгорел, поэтому куски покрыты тонким слоем золы ярко серого цвета.

На границе шихты и поверхностного слоя тигля была обнаружена зона дисперснокристаллического карбида кремния, с большим количеством пор. Кристаллы имели черный и зеленый цвет, встречались корольки металла. Эта зона, по-видимому, образовалась при остывании ванны печи. Газообразные продукты реакций удалялись из зоны тигля в более холодные горизонты.

В поверхностном слое тигля, вокруг нижнего конца электрода, были обнаружены газовые полости. Визуально материал в зоне поверхностного слоя тигля, в одних участках подобен твердой шлаковой, в других он имел пористое или пенистое строение, что свидетельствует об его бывшей газонасыщенности. Поверхностный слой газовых пор был покрыт налетом белого цвета, с небольшим количеством бурых пятен. Также слой был твердым, подобно керамическому материалу. Здесь же протекают основные восстановительные процессы.

Подина ванны печи имела углубления и была покрыта слоем мелкозернистого металла серебристого цвета. Слой имел толщину около 0,1-0,15 м. Из-за значительного содержания карбида кремния этот слой можно назвать металлокарбидным. В основном он располагался ниже уровня подины, толщина этого слоя к периферии ванны печи уменьшилась.

Боковой гарниссаж имел слой толщиной 0,15-0,2 м, примыкающий к футеровке ванны печи. Материал слагающий эту зону сильно спечен и отличается высокой плотностью. Высокая плотность гарнисажа обуславливается отложением конденсатов между кусками спекшейся шихты. Состав гарниссажа не однороден.

Изучение визуального строения слоя гарниссажа ванны позволило установить, что на колошнике печи происходит сегрегация шлаков. По мере нагрева и расплавления они подпитывают поверхностный слой тигля. Если фракция высокозольного угля превышает фракцию кусков шлака, то они стекаются по конусу шихты к боковым стенкам ванны, где в составе гарниссажа они опускаются на подну. Такое явление отрицательно влияет на восстановительные реакции оксидов и приводит к шлакованию процесса.

# 4.3 Технико-экономические показатели выплавки кальцийсодержащего ферросплава

Спрос на высококачественную сталь стимулирует на производство новых модификаторов и раскислителей стали, в виде ферросплавов. видов Применение ферросплавов той или иной марки обусловлено не только физикохимическими характеристиками, но и экономической эффективностью. Под экономической эффективностью понимается, в первую очередь, себестоимость выпускаемой продукции ферросплава. Калькуляция себестоимости кальцийсодержащего ферросплава была фактическим составлена по показателям, полученными при выплавке сплава на рудно-термической печи мощностью 200 кВА в Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева.

Приблизительная себестоимость кальцийсодержащего ферросплава рассчитывалась из расхода отвальных доменных шлаков, высокозольных углей месторождения «Сарыадыр» и расхода на электроэнергию (таблица 22).

В настоящее время еще нет аналогов данному кальцийсодержащему ферросплаву, выплавляемого по разрабатываемой технологии, для сравнительной оценки экономической эффективности применения сплава. Одна тонна ферросплава позволяет заменить механическую смесь, состоящую из 276,30 кг вторичного алюминия и 650 кг силикокальция марки СК-15 при раскислении стали. Цена за базовую тонну силикокальция марки СК-15 составляет 2533 \$, за 650 кг 1646,45 \$. Стоимость механической смеси составляет 2067,42 \$, при этом себестоимость кальцийсодержащего ферросплава составит 1200 \$ за тонну.

Статья расхода	Ед. измер.	Расход на тонну сплава	Цена за единицу, \$ (по курсу 430 тенге)	Суммарная стоимость, \$
Отвальный шлак	Т	0,89	11	9,79
Высокозольный уголь	Т	3,43	35	120,05
Электроэнергия	кВт•ч/т	12000	0,055	660
Эксплуатационные расходы и ФЗП	-	-	-	252
Сумма				1041,84

Таблица 22 - Калькуляция себестоимости сплава с кальцием

Следует учесть, что для ковшевой обработки металла наиболее целесообразно использование кальция, кремния и алюминия в комплексе, для эффективного раскисления и модифицирования стали и чугуна. Комплексный кальцийсодержащий ферросплав включает в свой состав элементы в требуемом соотношении, обеспечивающем существенное повышение результативности и полезного использования ведущих элементов.

# 4.4 Физико-химические свойства нового комплексного кальцийсодержащего ферросплава

Также с целью определения основных физико-химических свойств нового комплексного кальцийсодержащего ферросплава был проведен ряд исследовательских работ.

Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что для рентгеновских лучей кристаллическая решетка является дифракционной. Условием дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является условие Вульфа-Брэгга:

$$\lambda = \theta \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{d} \cdot \sin \cdot \lambda, \tag{3}$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция;

n – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Если в качестве объекта использовать порошок или

мелкокристаллический материал с различным образом ориентированными кристаллами, то при взаимодействии с ним монохроматических рентгеновских лучей всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристаллов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом  $\theta$  будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет определяться значением d, а последнее - геометрией кристаллической решетки [97].

С целью определения фазового состава новых видов кальцийсодержащих ферросплавов, провели рентгенофазовый анализ на установке ДРОН-2. Рентгенограммы полученных сплавов приведены на рисунках 36, 37, 38.



v - Si (1,64; 1,92; 3,15); • - CaAl<sub>2</sub>Si<sub>1,5</sub> (1,32; 1,56; 1,60; 1,74; 1,98; 2,07; 2,38)





Рисунок 37 - Рентгенограмма сплава № 12



Рисунок 38 - Рентгенограмма сплава № 13

Таким образом, фазовый состав опытных образцов представлен в виде CaAl<sub>2</sub>Si<sub>1,5</sub> и свободного кремния Si.

Тепловые эффекты опытных образцов исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Дифференциально термический анализ проводили в окислительной атмосфере воздуха на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Дериватограф позволяет фиксировать изменение массы (ТG) и скорость изменение температуры (DTG) образца, а также разность температур (DTA) между исследуемым образцом и инертным материалом [29, с. 90; 98].

На рисунке 39, в температурном интервале 60-530 °С установлено два эндотермических эффекта.



а

б

а – дериватограмма образца № 7; б – дериватограмма образца № 4

# Рисунок 39 – Дериватограммы опытных образцов

Начиная с температуры 530 °С заметно увеличение массы пробы, это может быть связано с первичным окислением элементов, которое протекает с экзотермическим эффектом в интервале температур 530-860 °С. При температуре 910 °С выявлен ярковыраженный эндотермический эффект, что сопровождается разрушением кристаллической структуры сплава [89, с. 20].

Микроструктуру и фазовый состав нового комплексного сплава с кальцием изучали комплексно, с применением микроскопов оптического типа OLYMPUS BX51 и сканирующего электронного типа JEOL-JSM7001F (с максимальным увеличением до 1,5 миллиона раз).

Для изучения фазового состава кальцийсодержащего ферросплава были выбраны образцы, которые приведены в таблице 23.

Номер	Содержание сплава, масс. %									
сплава	Ca	Si	Al	Fe	S	Mn				
1	11,57	50,4	17,61	16,17	0,025	-				
2	14,02	51,22	18,29	13,25	0,026	-				
3	11,47	53,23	19,18	11,41	0,01	-				
4	8,06	41,9	24,54	9,65	0,019	15,02				

Таблица 23 – Химический состав опытных образцов ферросплава

Распределение элементов по фазам кальцийсодержащего ферросплава иллюстрируют данные сканирования, приведенные на рисунке 40.



б



В

а

Γ

а – образец № 1, при увеличении x50; б – образец № 2, при увеличении x50; в – образец № 3, при увеличении x50; г – образец № 4, при увеличении x150

Рисунок 40 – Структура кальцийсодержащих ферросплавов

Металлографический анализ показывает, 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). Состав спектров приведен в таблице 24.

На рисунке (40 а, 40 б, 40 в) приведены результаты, характеризующие средний фазовый состав кальцийсодержащего ферросплава, полученного из доменных шлаков и брикетированных материалов. В образцах № 1, 2 и 3 с повышением содержания фазы железа в сплаве снижается содержание кальция, выводы что подтверждает термодинамически-диаграммного анализа И выплавки кальцийсодержащего результаты испытаний ферросплава. Из рисунка 40 г видно, что спектр 1 представлен фазой ярко белого цвета и занимает незначительную площадь. Также в спектре 1 отмечается наличие бария до 11,9 % (таблица 24) [32, с. 78]. Данный спектр по химическому составу соответствует фазе Ba(SiAl)<sub>4</sub>. Спектр 2 представлен светло-серым цветом, занимает около 20 % площади, по внешним признакам и химическим данным соответствует силициду марганца (SiMn). В спектре 3, на котором матрицей светло-серого цвета, по видны эвтектики с ланным металлографического исследования и химическому анализу атомного 65,2 и 33,1 % соответственно (таблица 24), которые соответствуют фазе дисилициду кальция (CaSi<sub>2</sub>). Спектр 4 занимает около 40-50 % площади в микроструктуре данной фазы. Помимо свободного кремния и дисилицида железа наблюдается тонкодифференцированная эвтектика, по комплексному методу исследования рентгеноструктурного, микроструктурного электронного И анализов расшифрована как фаза CaAl<sub>2</sub>Si<sub>1.5</sub>. Спектр 5 представлен темно-серым цветом, отличительным характером данной фазы является наличием в нем чистого кремния 98,8 % атомной соответственно, что идентифицировано как структурно-свободный кремний (Si) [99; 14, с. 66].

Номер	Споктри	Содержания элементов в атомных, %							
образца	Спектры	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Ba		
1	Спектр 1	22	63,6	10,5	-	3,5	-		
2	Спектр 1	22	62,9	12,6	-	2,8	-		
3	Спектр 1	12	72,9	6,6	-	5,5	-		
4	Спектр 1	18,9	65,0	3,2	0,1	0,1	11,9		
	Спектр 2	1,3	61,9	0,0	32,1	4,8	0,1		
	Спектр 3	1,1	65,2	33,1	0,1	0,0	0,11		
	Спектр 4	39,2	40,2	20,3	0,11	0,11	0,1		
	Спектр 5	0,1	98,8	0,0	0,1	0,1	0,0		

Таблица 24 – Состав спектров кальцийсодержащих ферросплавов

Среди наиболее важных физико-химических характеристик сплавов особое место занимает плотность ферросплава, которая оказывает

существенное влияние не только на процесс его получения, но и на степень и стабильность усвоения ведущих элементов, скорость его растворения и равномерность распределения в объеме металла. Оптимальная величина плотности ферросплавов имеет конкретные пределы, связанные с движением его кусков в ковше [100].

Плотность определяли пикнометрическим методом, который основан на измерении массы жидкости с порошком металла. Плотность новых видов ферросплавов составляет 3,5-4,5  $\Gamma/cM^3$ . кальцийсодержащих Согласно ГОСТу 4762-71, плотность самого распространенного модификатора и составляет 2,5-2,9 г/см<sup>3</sup>, плотность раскислителя стали силикокальция алюминия 2,7 г/см<sup>3</sup>. Поэтому для повышения раскислительной способности элементов кальция, алюминия и кремния, использование их виле В кальцийсодержащих ферросплавов намного эффективнее, к тому же он может полностью или частично заменить механическую смесь алюминия силикокальция [89, с. 21; 100, с. 23].

Известно, что кальций является одним из перспективных направлений получения стали с более прочной структурой, обладающих специальными свойствами. Одним из перспективных направлений применения полученного опытного кальцийсодержащего ферросплава является обработка металла сплавом.

Лабораторией «Металлургия стали и материаловедение» на базе Химикометаллургического института им. Ж. Абишева была проведена серия опытов по кальцийсодержащего ферросплава применению опытного для выплавки высоколегированных марок сталей. Часть опытной партии кальцийсодержащего ферросплава была отправлена для промышленного испытания в условиях ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» для модификации стали 110Г13Л в дуговой сталеплавильной печи ДС-6НТ садкой в 6 тонн. Результаты их исследований указывают на то, что даже малое содержание кальция (0,005-0,008 %) оказывается достаточным для модификации строения и свойств неметаллических включений, что в разы снижает риск получения первичных дефектов на стадии литья и последующих стадиях обработки. Результаты работы указывают также на возможность повышения качества литья через сокращение горячих термических трещин и дефектов газоусадочного характера, через обеспечение более глубокого раскисления стали и повышения степени полезной работы подаваемых элементов раскислителей - алюминия и кремния, подаваемых в комплексе с модификатором - кальцием.

# 4.5 Выводы по четвертому разделу

1. Отработана технология окускования угольных шламов с гранулированным доменным шлаком методом брикетирования. В результате наработана опытная партия брикетов в количестве 0,5 тонн. Установлено что, брикеты, изготовленные из угольного шлама и гранулированного шлака при

соотношении 80/20, обладают высокой прочностью и отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам для рудно-термических печей.

2. В рудно-термической печи 200 кВА 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 Наработаны  $(O_{\text{III} \text{III} \text{IXTE}}/C_{\text{TB}})$ 1,04-1,16). опытные партии сплава объемом более 0,55 тонн. Сплав с использованием доменного шлака, со средним химическим составом, %: Са - 11,74; Si - 46,41; Al - 18,01; Fe - 16,18; С - 0,93. Сплав с использованием шлака ферромарганца, со средним химическим составом, %: Са - 6,81; Si - 36,50; Al - 29,53; Mn - 14,51; Fe - 12,61; С - 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.

3. 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 4. анализа изучены основные характеристики нового кальцийсодержащего ферросплава. Рентгенограмма опытных образцов свидетельствует, что фазовый состав сплава представлен в CaAl<sub>2</sub>Si<sub>15</sub> и свободного кремния Si. Плотность новых виле видов кальцийсодержащих ферросплавов составляет 3,5-4,5 г/см<sup>3</sup>. 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.

5. Опытная партия кальцийсодержащего ферросплава была направлена в ТОО «Құрылысмет» при АО «АрселорМиттал Темиртау» для опытнопромышленных испытаний для модификации стали 110Г13Л в дуговой сталеплавильной печи ДС-6НТ садкой в 6 тонн. Исследовательской работой в лаборатория «Металлургия направлении занимается ЭТОМ стали И материаловедение» ХМИ им. Ж. Абишева. Также коммерческий интерес проявил литейный цех TOO «QazQarbon». Часть опытной партии была добавки серый чугун. Ha отправлена для В технологию выплавки кальцийсодержащего ферросплава с использованием доменного шлака проявил TOO интерес «АлбаСтройДор». Основные результаты, полученные В

диссертационной работе, внедрены в учебный процесс КарТУ для бакалавриата специальности 6D070900 – «Металлургия» по дисциплинам «Общая металлургия» и «Перспективные металлургические процессы». Разработано техническое условие и технологический регламент, где определен марочный состав кальцийсодержащего ферросплава и условия поставки.

научно-исследовательской Результаты работы обсуждены 6. на международных научно-практических конференциях (РФ г. Москва И Екатеринбург) личным участием докторанта. Также результаты с опубликованы в журналах, входящих в базу данных Scopus. По результатам эксперимента получен патент на изобретение № 35075 «Шихта для получения комплексных ферросплавов с кальцием в рудно-термической печи».

# 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 °C, 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<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, CaSi, CaSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si и Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>. 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 «ACTPA-4». Также была проведена серия лабораторных экспериментов по выплавке кальцийсодержащего ферросплава на печи Таммана, в ходе чего был установлен оптимальный расход твердого углерода  $(O/C_{\text{тв}} = 1,04-1,16)$  и характер восстановительных процессов.

5 Отработан брикетирования режим угольных шламов И гранулированных шлаков. Установлено оптимальное соотношение восстановителя к рудной части шихты - 80/20. В результате наработана брикетов, механическая прочность опытная партия 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, %: Са - 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 (Приложение А).

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<sub>2</sub>Si<sub>1,5</sub> и свободного кремния Si. Плотность новых видов

кальцийсодержащих ферросплавов составляет 3,5-4,5 г/см<sup>3</sup>.

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 (Приложение Б). Часть опытной партии была отправлена для добавки в серый чугун в ТОО QazQarbon (Приложение В). На технологию выплавки кальцийсодержащего ферросплава с использованием доменного шлака проявил интерес ТОО «АлбаСтройДор» (Приложение Г).

9 Основные результаты, полученные в диссертационной работе, в учебный процесс КарТУ: для бакалавриата специальности внедрены 6D070900 «Металлургия» дисциплинам «Общая металлургия» по И «Перспективные металлургические процессы» (Приложение Д). Разработано условие (Приложение Е) технологический техническое регламент И (Приложение Ж), 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» (Приложение И).

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», пригодности выплавки на предмет ДЛЯ кальцийсодержащего ферросплава. С целью определения оптимальной фазовой кальцийсодержащего области ферросплава выплавки 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 (О/С<sub>тв</sub> = 1,04-1,16) и характер восстановительных процессов. рудно-термической печи 200 кВА опытным путем установлена В принципиальная возможность получения кальцийсодержащего ферросплава из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей. Наработана опытная партия сплава объемом более 0,55 тонн. Проведены опытнопромышленные испытания условиях TOO «Құрылысмет» В при АО «АрселорМиттал Темиртау» для модификации стали кальцийсодержащим Опубликовано 14 научных трудов, ферросплавом. 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 ферросплава кальцийсодержащего ИЗ металлургических шлаков И высокозольных углей, который может заменить импортируемый И силикокальций. себестоимость дорогостоящий Ориентировочная 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 «Кұрылысмет» TOO «АрселорМиттал Темиртау» «OazOarbon». AO И 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. диссертационной работе предложена В данной 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.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Гизатулин Р.А., Валуев Д.В., Едешева Ч.В. Технология комплексной обработки металла на выпуске кальцием и алюминием // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 32-35.

2 Шульга В. О. Об эффективности комплексного раскисления стали // Технологический аудит и резервы производства. – 2012. – № 2. – С. 15-16.

3 Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D. et al. Development of resource-saving technologies of steel direct alloying on the basis of thermodynamic modeling of metals recovery processes in elementary systems // Izvestiya Ferrous Metallurgy. – 2017. – Vol. 60, No. 2. – P. 91-98.

4 Ryabchikov I., Kovalev V. Prospects of barium-containing ferroalloys production and application for non-furnace treatment of steel and cast iron // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2016. – Vol. 51, No. 4. – P. 465-472.

5 Appolonov A.A. Effects of alkaline and rare-earth metals on the ductile properties of 35GTRL steel // Litejnoe Proizvodstvo. – 2004. – No. 1. – P. 11-12.

6 Lozovaya E.Yu., Sheshukov O.Yu., Zhuchkov V.I., Vinogradov S.V. Metallurgy of steel and ferroalloys melting of silicocalcium introduced in liquid steel // Steel in Translation. – 2005. – Vol. 35, No. 12. – P. 16-19.

7 Grigorovich K.V., Demin K.Y., Arsenkin A.M., Garber A.K. Prospects of the application of barium-bearing master alloys for the deoxidation and modification of a railroad metal // Russian Metallurgy (Metally). -2011. - No. 9. - P. 912-920.

8 Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Yarovoi K.I. et al. Effectiveness of barium-bearing ferroalloys in steel smelting // Steel in Translation. -2013. -Vol. 43, No. 8. -P. 511-514.

9 Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Лякишев Н.П., Дубровин А.С. Ферросплавы с редко - и щелочноземельными металлами. – М.: Металлургия, 1983. – 272 с.

10 Deryabin A.A., Pavlov V.V., Mogilnyi V.V. et al. Nanomodification of rail steel with barium // Steel in Translation. – 2007. – Vol. 37, No. 11. – P. 966-973.

11 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Исагулов А.З. и др. Получение комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей // Сталь. – 2019. – № 10. – С. 18-21.

12 Пат. 30665 РК. Способ переработки отвальных марганцевых шлаков / М.Ж. Толымбеков, С.О. Байсанов и др.; опубл. 15.12.15, Бюл. № 12. – 3 с.

13 Baisanov A.S., Kopabaev A.S., Baisanov S.O. et al. Theoretical and practical aspects of the smelting of new complex alloy - alumosilikomanganese with calcium // Proceed. of the 13-th internat. ferroalloys congress INFAKON XIII. – Almaty, 2013. – P. 775-780.

14 Копабаев А.С. Исследование возможности выплавки кальцийсодержащих сплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей: дис. ... .магистра металлургии: 6М070900. – Темиртау, 2014. – 80 с.

15 Mukhambetgaliev E.K., Baisanov S.O., Baisanov A.S. Improving the process of making alumosilicomanganese // Metally. – 2013. – No. 11. – P. 816-819.

16 Samuratov Ye., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore central Kazakhstan // Proceed of the 12th internat. ferroalloys congress «Sustainable future». – Helsinki, 2010. – P. 517-520.

17 Нурумгалиев А.Х., Рахимбеков С.С., Копабаев А.С. Крупнолабораторные испытания по выплавлению нового сплава // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2018. – № 5. – С. 97-101

18 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Байсанов С.О., Оспанов Н.И. Исследование термических свойств угля месторождения «Сарыадыр» при нагревании // Вестник КГИУ. – 2014. – № 4. – С. 24-27.

19 Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., и др. Изучение металлургических свойств шихты для выплавки новых видов комплексных ферросплавов. // Труды 3-й междунар. казахстан. металлур. конф. «Казахстанской Магнитке 50 лет». – Темиртау, 2010. – С. 12-15.

20 Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. Разработка технологии получения нового вида комплексного сплава из Казахстанского сырья // Труды междунар. научно-практ. конф. «Наука. Развитие. Прогресс». – Киев, 2011. – Ч. 1. – С. 105-108.

21 Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Бектурганов Н.С. и др. Чистые угольные технологии: теория и практика. – Караганда: TENGRI Ltd, 2013. – 276 с.

22 Перзадаев М.А., Квон С.С., Роот Э.Г. Угольные ресурсы Казахстана и основные направления их разработки и использования // Труды междунар. научно-практ. конф. «Научно-технический прогресс - основа развития рыночной экономики». – Караганда, 1997. – С. 128-130.

23 Алшанов Р. Экономика Казахстана за 20 лет: минерально-сырьевой комплекс // Казахстанская правда. – 2011, октябрь – 14.

24 Казахстанский уголь не особо нужен ни России, ни Китаю, ни ЕС [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://zonakz.net, свободный. – Загл. с экрана. - (Дата обращения 20.09.2019).

25 Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Такенов Т.Д., Ахметов А.Б. Освоение технологии электротермической выплавки ферросиликоалюминия из углеотходов // Сталь. – 2000. – № 7. – С. 28-31.

26 Байсанов С.О., Нурумгалиев А.Х., Толымбеков М.Ж. Электротермическая выплавка ферросиликоалюминия из золы углей и отходов углеобогащения // В кн.: Проблемы научно-техн. прогресса электротермии неорганических материалов. – Днепропетровск, 1989. – С. 84-85.

27 Baisanov S.O., Abishev J.N., Tolymbekob M.J. et al. The organization of ferrosilicoaluminium production from Carbonoceous vocks of ecibastuz region in the republic of Kazakstan // Новости науки Казахстана. – 1999. – № 5. – С. 39-41.

28 Медведев Г.В., Такенов Т.Д. Сплав АМС. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 140 с.

29 Мухамбетгалиев Е.К. Теоретические и технологические основы получения алюмосиликомарганца из высококремнистой марганцевой руды и высокозольных углей: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Челябинск, 2017. – 187 с.

30 Медведев Г.В., Свадковская Е.Ф., Лаппо С.И. др. Полупромышленные опытные плавки сплава АХС (алюминий-хром-кремний) из бедной хромовой руды и Экибастузского угля // Труды химикометаллургического института. – 1969. – Т. 10. – С. 139-143.

31 Толымбеков, М.Ж., Байсанов С.О., Мусина И.Б. и др. Разработка технологии выплавки комплексного сплава АХС (алюминий-хром-кремний) // Теория и практика ферросплавного производства: сб. науч. трудов междунар. конф., посв. 50-летию ОАО «Серовский завод ферросплавов». – Нижний Тагил: Кн. изд-во, 2008. – С. 122-129.

32 Шабанов Е.Ж. Разработка технологии выплавки алюмосиликохрома из высокозольных углей карагандинского бассейна и отсевов высокоуглеродистого феррохрома: дис. ... док. PhD: 6D070900. – Караганда, 2016. – 117 с.

33 Байсанов С.О., Шабанов Е.Ж., Байсанов А.С. Вовлечение в металлургический передел отходов угольной и ферросплавной промышленности с получением лигатуры с хромом // Труды Университета. – 2017. – № 4. – С. 24-26.

34 Бородаенко Л.Н. Разработка технологии получения комплексных кальций- и барийсодержащих сплавов с использованием доменного шлака и некондиционных материалов: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1990. – 24 с.

35 Бородаенко Л.Н., Такенов Т.Д., Габдуллин Т.Г. Электротермия комплексных сплавов с активными элементами. – Алма-Ата: Ғылым, 1990. – 120 с.

36 Толымбеков М.Ж., Габдуллин С.Т. Получение комплексного кальцийсодержащего ферросплава // Труды университета. – 2017. – № 4. – С. 33-37.

37 Сарыадырское каменноугольное месторождение [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://kursiv.kz, свободный. – Загл. с экрана. - (Дата обращения 14.10.2017).

38 Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.

39 Кайралапов Е.Т. Исследование и разработка технологии пирогидрометаллургической переработки продуктов обогащения забалансовых медных руд Жезказганского региона: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Москва, 2014. – 138 с.

40 Развитие и усовершенствование оборудования, принципов и методов проведения и обработки результатов термического анализа применительно к пирометаллургическим процессам: отчет о НИР (заключительный) / РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет»; рук.

Нурумгалиев А.Х. исполн. Байсанов А.С. и др. – Темиртау, 2014. – 58 с. – № ГР 0112РК02876.

41 Махамбетов Е.Н., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Оспанов Н.И. Исследование термических свойств угля месторождения «Сарыадыр» при нагревании // Вестник КГИУ. – 2014. – № 4. – С. 24-26.

42 Исагулов А.З., Байсанов А.С., Исагулова Д.А., Махамбетов Е.Н. и др. Исследование физико-химических свойств шихтовых материалов для выплавки кремнеалюминиевого восстановителя // Труды университета. – 2018. – № 2. – С. 38-40.

43 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Исагулов А.З., и др. Исследование термических свойств высокозольных углей при нагреве // Промышленность Казахстана. – 2019. – № 3. – С. 87-90.

44 Агроскин А.А. Физика угля. – М.: Недра, 1965. – 352 с.

45 Жучков В.И., Микулинский А.С. Методика определения электрического сопротивления кусковых материалов и шихт // Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений: Сб. ст. – М.: Наука, 1966. – С. 43-46.

46 Исагулов А.З., Орлов А.С., Ким С.В., и др. Исследование физикохимических и технологических свойств высокозольного угля борлинского месторождения // Труды университета. – 2018. – № 3. – С. 55-58.

47 Агроскин А.А. Физические свойства угля. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 311 с.

48 Исагулов А.З., Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., и др. Исследование электрофизических свойств шихтовых материалов для выплавки кальцийсодержащих ферросплавов // Труды Университета. – 2020. – № 1. – С. 33-37.

49 Махамбетов Е.Н. Байсанов С.О. Байсанов А.С. и др. Исследование удельного электросопротивления шихтовых материалов для выплавки марганцевых ферросплавов и лигатур // Труды Университета. – 2015. – № 1. – С. 48-51.

50 Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов за 2015 год [Электронный ресурс] // – URL: http://doklad.ecogosfond.kz. свободный. – Загл. с экрана. (дата обращения 15.07.2018 г.)

51 Асматулаев Б.А. Применение местных некондиционных каменных материалов, укрепленных шлаковым вяжущим, в дорожном строительстве // Тр. СоюздорНИИ. – М.: ТОО «Три ветра», 1982. – С. 44-50.

52 Асматулаев Б.А., Асматулаев Р.Б., Абдрасулова А.С. и др. Дорожные строительство – магистральное направление использования доменных шлаков // Сталь. – 2007. – №8. – С. 119-123.

53 Разработка технологии выплавки новых видов кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных марганцевых шлаков и высокозольных углей: отчет о НИР (заключительный) / Филиал РГП на ПХВ «НЦ КПМС РК»; рук.

Байсанов А.С.; исполн.: Махамбетов Е.Н. и др. – Караганда, 2014. – 50 с. – № ГР. 0112РК02829. – Инв. №0214РК00757.

54 Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. – М.: Академия Наук СССР, 1974. – № 7, ч. 1. – 343 с.

55 Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. – М.: Академия Наук СССР, 1972. – № 6, ч. 1. – 370 с.

56 Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. – М.: Академия Наук СССР. - 1970. - Ч. 1, Вып. IV. - 510 с.

57 Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. – М.: Академия Наук СССР. - 1971. - Вып. VII. - 530 с.

58 Морачаевский А.С., Сладков И.В. Термодинамические расчеты в металлургии. – Справочник. – М.: Металлургия, 1985. - 137 с.

59 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 2. – 1188 с.

60 Баранных О.А., Дриц М.Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. – М.: Металлургия, 1986. – 258 с.

61 Кузьмин М.П. Исследование и совершенствование процесса кристаллизационного рафинирования технического алюминия: дис. ... .канд. техн. наук: 05.16.02. – Иркутск, 2015. – 189 с.

62 Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.

63 Акбердин А.А., Карбаев М.К., Султангазиев Р.Б. Диаграмма равновесного фазового состава системы Fe-Si-Ba-B // Синергия. – 2018. – № 1. – С. 80-87.

64 Макаев Т.С. Исследование и разработка технологии выплавки ферросиликоалюминия из сырья Куу-Чекинского угольного меторождения: дис. ... док. PhD: 6D070900. – Караганда, 2021. – 135 с.

65 Gnatko M., Friedrich B., Arnold A. Refining of Al-Si-melts by intermetallic iron precipitation - a phase equilibrium investigation // Proceedings - European Metallurgical Conference. – Aachen, 2005. – P. 1549-1562.

66 Белов, Н. А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем : учебное пособие. – Москва : МИСИС, 2007. – 360 с.

67 Scientific Group Thermodata Europe 2017 [Электронный ресурс] – URL: https://www.factsage.com/. свободный. – Загл. с экрана. (дата обращения 04.06.2018)

68 Бердников В.И., Гудим Ю.А. Анализ термодинамических свойств расплава кальций-кремний-железо // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62, № 12. – С. 957- 963.

69 Назаров Х.М. Легкие алюминиевые сплавы, содержащие щелочноземельные металлы: дис. ... док. хим. наук: 02.00.01 / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан. – Душанбе, 2003. – 55 с.

70 Келаманов Б.С., Сариев О.Р., Әбдірашит А.М., и др. Термодинамически-диаграммный анализ четырехкомпонентной системы Fe-Mo-Si-Al // Вестник КазНИТУ. – 2020. – № 6. – С. 826-830.

71 Ильных Н.И., Моисеев Г.К., Куликов Т.В., и др. Термодинамические характеристики расплавов Fe – Al // Известия Челябинского научного центра. – 2003. – № 3. – С.32-36

72 Шевко В.М., Каратаева Г.Е., Бадикова А.Д., и др. Термодинамическая модель влияния температуры и углерода на получение ферросплава и карбида кальция из базальта месторождения Дуберсай // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 3. – С. 86-94.

73 Исагулов А.З., Байсанов С.О., Байсанов А.С. и др. Аналитические выражения системы Fe-Al-Si-Cr и фазовый состав комплексного сплава алюмосиликохрома // Труды Университета. – 2016. – № 2. – С. 18-22.

74 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Тимирбаева Н.Р., Исагулов А.З. Термодинамически-диаграммный анализ фазового состава кальцийсодержащего ферросплава на основе системы Mn-Ca-Si-Al // Промышленность Казахстана. – 2020. – № 3. – С. 52-55.

75 Makhambetov Ye., Timirbayeva N., Baisanov S., Baisanov A. et al. Thermodynamic modeling of phase composition for Fe-Ca-Si-Al system // Metalurgija. – 2020. – Vol. 60, Issue 1-2. – P. 117-120.

76 Акбердин А.А. Балансовый метод расчета равновесного фазового состава многокомпонентных систем // КИМС. – 1995. – № 3. – С. 92-93.

77 Махамбетов E.H., Тимирбаева Н.Р., Байсанов A.C. И др. восстановительных Термодинамический анализ процессов выплавки техногенных отходов угольной ферросплавов ИЗ и металлургической промышленности // Труды конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. ТЕХНОГЕН-2019». – Екатеринбург, 2019. – С. 288-290.

78 Трусов В.Г. Астра. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: руководство по эксплуатации. – М.: Наука, 1989. – 31 с.

79 Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неогранических системах: программный комплекс АСТРА-3. – Свердловск: УрГУ, 1989. – 51 с.

80 Синяров Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 264 с.

81 Трусов Б.Г., Ватолин Н.А. Метод, универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета многокомпонентных гетерогенных систем // Труды МВТУ. – 1978. – № 268. – С. 113-116.

82 Чернобровин В.П. Физико-химические основы технологии выплавки углеродистого феррохрома из Уральского региона: дис. ... док. техн. наук: 05.16.02. – Челябинск, 2005. – 477 с.

83 Самуратов Е.К., Абиков С.Б., Акуов А.М. и др. Полный термодинамический анализ фазовых равновесий при плавке ферромарганца // American Scientific journal. – 2017. – № 15. – С. 13-17.

84 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Набиев М.А. и др. Переработка и использование твердых техногенных отходов отвальных металлургических шлаков для получения кальцийсодержащих ферросплавов // Труды конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. ТЕХНОГЕН-2017». – Екатеринбург, 2017. – С. 144-146.

85 Махамбетов Е., Байсанов А., Исагулов А. и др. Исследование термических свойств высокозольного угля при нагреве // Промышленность Казахстана. – 2019. – № 3. – С. 87-90.

86 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Оспанов Н.И. и др. Оценка возможности переработки пентаоксида ванадия с получением ванадиевой лигатуры // Материалы междунар. науч. конф. «Переработка промышленных отходов, как залог экологической безопасности». – Павлодар. 2016. – С. 148-152.

87 Опыты выплавке комплексных ферросплавов с ЩЗМ карботермическим способом в полупромышленных условиях. Отчет о НИР (промежуточный) / Филиал РГП на ПХВ «НЦ КПМС РК» «Химикометаллургический институт им. Ж.Абишева»; рук. Байсанов А.С.; исполн.: Махамбетов Е.Н. и др. – Караганда, 2019. – 49 с. – № ГР 0118РК00699. – Инв. № 0219РК00253.

88 Разработка технологии выплавки кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей. отчет о НИР (заключительный) / Филиал РГП на ПХВ «НЦ КПМС РК» «Химикометаллургический институт им.Ж.Абишева»; рук. Байсанов А.С.; исполн.: Махамбетов Е.Н. и др. – Караганда, 2017. – 82 с. – № ГР 0118РК01633. – Инв. 0216РК00240.

89 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Исагулов А.З. и др. Получение комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей // Сталь. – 2019. – № 10. – С. 18-21.

90 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Никурашина Е.В. и др. Отработка режимов брикетирования техногенных отходов угольной и металлургической промышленности // Материалы междунар. научно-практ. конф. «Новые технологи металлургической переработке минерального сырья». – Караганда, 2018. – С. 110-113.

91 Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 208 с.

92 Байсанов А.С., Байсанов С.О., Махамбетов Е.Н., и др. Выплавка кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков // Сборник трудов междунар. научн. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов». – Москва, 2017. – С. 65-66.

93 Исагулов А.З., Байсанов А.С., Махамбетов Е.Н. и др. Переработка и использование твердых техногенных отходов – отвальных металлургических

шлаков для получения кальцийсодержащих ферросплавов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации – 2017. – № 9. – С. 95-97.

94 Махамбетов Е.Н., Байсанов А.С., Шабанов Е.Ж. и др. Использование отвальных металлургических шлаков при выплавке кальцийсодержащих лигатур // Сборник трудов междунар. научно-практ. конф. «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса». – Алматы, 2017. – С. 412-414.

95 Махамбетов Е.Н., Тимирбаева Н.Р., Байсанов А.С., Исагулов А.З. и др. Вовлечение техногенных отходов металлургической и угольной промышленности в выплавку комплексных ферросплавов // Промышленность Казахстана. – 2018. – № 2. – С. 24-27.

96 Makhambetov E.N., Baisanov A.S., Isagulov A.Z. et al. Production of Complex Calcium-Containing Ferrous Alloys of Waste Smelter Slags and High-Ash Coals // Steel in Translation. – 2019. – Vol. 49, No. 10. – P. 698-702.

97 Прушковский И.В. Агрегация и электрические свойства дисперсий углеродных веществ в карбонатах щелочноземельных металлов: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11. – Белгород, 2014. – 167 с.

98 Самуратов Е.К., Абиков С.Б., Акуов А.М. и др. Изучение физикохимических превращений кокса и углей в неизотермических условиях // Новый университет. – 2016. – Т. 54-55, № 8-9. – С. 45-49.

99 Makhambetov Ye.N., Timirbayeva N.R., Baisanov S.O., Baisanov A.S. Research of physical and chemical characteristics of the new complex calcium-containing ferroalloy // CIS Iron & Steel Review. – 2020. – Vol. 19. – P. 18-22.

100 Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Особенности усвоения кальция из порошковой проволоки с комплексным наполнителем СК40 // Металл и литье украины. – 2009. – № 1-2. – С. 20-23.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## АКТ

# о проведении испытаний по выплавке комплексных кальцийсодержащих ферросплавов в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА

# «УТВЕРЖДАЮ» Директор филиала РГП «НЦ КНМС РК» Химикометаллургический институт им. Ж. Абишева С. Байсанов

#### AKT

### о проведении испытаний по выплавке комплексных кальцийсодержащих ферросплавов в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники Химико-металлургического института им. Ж.Абишева, к.т.н., ассоц. профессор Байсанов А.С., д.т.н. Ким А.С., доктор PhD Шабанов Е.Ж. и докторант Махамбетов Е.Н., составили иастоящий акт, подтверждающий то, что были проведены опытные испытания по выплавке кальцийсодержащих ферросплавов в руднотермической печи с мощностью трансформатора 200 кВА в условиях ХМИ им. Ж. Абишева.

Во время проведения испытаний основная задача - осуществление полного восстановления всех оксидов шихты, состоящей из отвальных металлургических шлаков и высокозольного угля при непрерывном устойчивом легко регулируемом бесшлаковом процессе. Технология выплавки основана на совместном восстановлении кальция, кремния, алюминия и марганца углеродом. После 12 часового разогрева и коксование ванны печи начали загрузку первой колоши шихты. Шихтовую смесь загружали вокруг электрода постепенно поднимая колошник до заполнении ванны печи, без каких либо скачков. Плавку вели непрерывным способом, с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника, с периодическим выпуском металла через каждые 2 часа в чугунные изложницы. Открытие летки производили железным прутом. Металл каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробы на химический анализ.

Были использованы три варианта состава шихтовых смесей. Состав шихтовой смеси рассчитывали с учетом избытка углерода на 10-15 % от стехиометрии. В первом варианте шихты были использованы доменный шлак АО «АрселорМиталл Темиртау» фракцией 20-40 мм и высокозольный уголь Сарыадыр. Технический состав высокозольного угля характеризуется следующими показателями: зольность в пределах 40-45%, содержание летучих веществ до 20% и содержание влаги до 2% от массы угля. Вторую серию продолжили с использованием шлака от рафинированного

ферромарганца. Далее продолжили на шихтовке с ипользованием партии брикетированной угольной мелочи (фракцией -10 мм) с гранулированным доменным шлаком (фракцией - 10 мм). Навеска одной колоши состояла из брикетов - 20 кг, доменного шлака - 2 кг и угля - 5 кг.

Процесс выплавки характеризовался стабильным токовым режимом. В целом технологический процесс был удовлетворительным. По результатам испытаний наработана партия ферросплава с кальцием объемом более 0,5 тони со средним химическим составом, сплав с использованием доменного шлака, %: Са -11,74; Si - 46,41; Al - 18,01; Fe - 16,18; С -0,93; сплав с использованием шлака ферромарганца, %: Са - 6,81; Si - 36,50; Al - 29,53; Mn - 14,51; Fe - 12,61; C - 0,9; сплав с использованием брикетированной моношихты, %: Са - 13,11; Si - 47,51; Al - 14,97; Fe - 23,54; C - 0,79.

Зав. лабораторией «Пирометаллургических процессов», к.т.н., ассоц. профессор

Главный научный сотрудник лаб. «Бор», д.т.н.

Зав. лабораторией «Ферросплавов и процессов восстановления», PhD доктор

Докторант КарГТУ

А.С. Байсанов

А.С. Ким

20

Е.Ж. Шабанов

Е.Н. Махамбетов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## АКТ

# Промышленных испытаний по оптимизации технологии плавки сталей с легированием комплексными лигатурами в условиях ТОО «Құрылысмет» АО «АрселорМиттал Темиртау»



«АрселорМиттал Темиртау»

Испытания проводились в соответствии с Программой научно-технического сотрудничества АО «АрселорМиттал Темиртау» и Химико-металлургического института им. Ж. Абншева НЦ КПМС РК, (срок действия 2015-2020 гг.) пункт 3.1- Разработка технологии плавки, модифицирования и термообработки сталей на ТОО «Құрылысмет».

Для проведения испытания в ФЛЦ было поставлено три опытных модифицирующих лигатуры: ферроалюмосиликокальций, алюмосиликохром, ферробор.

Выплавка стали производилась в дуговой печи ДС-6НТ садкой в 6 тони, с учетом технологического регламента легирования разработанного в ХМИ им. Ж.Абишева и утвержденного в 2017 году.

Сплавы ФАСК, АХС и Ферробор подавались в печь и на струю стали при ее выпуске в ковш. Количество подаваемых лигатур по каждой марке стали согласно установленным ранее эффективным расходам.

Химический состав полученных марок стали удовлетворял требованиям ГОСТ представленным в таблице:

Таблица – Химический состав сталей марки 110Г13Л, 70ХЛ и 30Х13Л ГОСТ, %.

Марка	С	Cr	Si	Mn	S	p
110Г13Л	0,9-1,5	≤1,0	0,3 - 1,0	11,5-15,0	≤ 0.05	<0.12
70XЛ	0,65-0,75	0,8-1,0	0.25-0,45	0,55-0,85	≤0,025	<0,030
30Х13Л	0,26-0,35	12,0-14,0	≤0,8	≤0.8	≤0,025	<0,030

С каждой плавки отбирались пробы стали для исследований и определения зависимостей усвоения марганца и хрома от температуры, определялись составы и морфология неметаллических включений.

Установлено, что, при использовании опытных лигатур ФАСК и АХС с повышением температуры выпуска стали растет полезное усвоение марганца в самоупрочняющейся стали 110Г13Л, в жаропрочных и жаростойких сталях 70ХЛ, 30Х13Л. Значительно улучшается состав образующихся неметаллических включений – вместо неблагоприятного корунда, образующегося из оксида металлического алюминия, образуются комплексные оксидные включения глобулярной формы.

С увелечением температуры высокомарганцовистой стали увеличивается содержание марганца, а его оптимальное значение приходится на 1600°С. Это происходит на фоне увеличения активности углерода и кремния, которые востанавливают оксиды марганца из шлака в сталь. Определена зависимость содержания марганца в стали от окисленности металла (выраженное через содержание [O]). Как видно, эта зависимость представлена линией с крутым углом наклона в районе 0,002%-0,01% [O]. В целом основные потери марганца в нераскисленном металле в реальных условиях ограничены следующими пределами 0,002%-0,008% [O] и составляет порядка 3%. Содержание марганца существенно увеличивается при повышении основности до 2,0, т.е. до полной нейтрализации SiO<sub>2</sub> оксидом кальция. Однако и при увеличении основности больше 2.0 имеет место некоторое снижение усвоения марганца.

Изучалась морфология неметаллических включений от их состава, температуры плавления образуемой фаны и температуры стали. Установлено, что кальций в составе сплава ФАСК способствует модификации неметаллических включений, придавая им посредством своего оксила CaO легкоплавкость и обеспечивая низкую загрязненность металла продуктами сго раскисления и легирования.

Установлен оптимальный температурный интервал 1540-1600°С легирования стали, соответствующий высокому усвоению хрома.

При легирования и молафицаровании неметаллических включений в стали сплавом АХС образуется твердый раствор муллита + жидкость, который имеет температуру плавления выше температуры обрабатывания стали, тем не менее образует более благоприятную форму, чем корупл. Кроме того присутствие в одном сплаве с хромом алюминия и кремник повышает усвоение хрома, воспрепятствуюя его окислению.

При легировании и модифицировании стали опытный ферробор хорошо растворяется в стали, с образованием микрочастиц карбида бора, которые служат центрами кристаллизации и тем самым, способствуют уменьшению зерна.

От «ХМИ им. Ж. Аблицева» Зам. директора по научной работе, Зав. лаб. Металлургии стали и материаловедения

материаловедения к.т.н. А.Б. Ахметов М.Н.с. лаб. Металлургия стали и материаловедения

материановедения А.Э. Ильясов М.н.с. лаб. Металлургия стали и материаловедения

\_\_\_\_\_\_С.Н. Шаркаен С.н.с. лаб. Металлургин стали и материаловеления

Дурож Г.Д. Кусаннова Инженор 2 категории лаб. Мегаллургии стали и материаловеления "Идо К.М. Мускенова

От АО «АрселорМиттал Темиртау» Начальник управления не производству запасных частей ФЛП ТОО «Курылысмет» 51 Элл канов Науклишк итейцой лаборатории 4 СПИС У А. Абикснов Инженер технолог литейцой лаборатории 1.1. Вышнородько

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

# Письмо запроса на кальцийсодержащий ферросплав от TOO «QazQarbon»

Z CARBON

«Qaz Carbon» (Каз Карбон)» жауапкершілігі шектеулі серіктестігі Караганды обл, Караганды қ. Октябрь ауданы, Октябрь Өнеркәсіп аймағы, 100018 тел. +7(7212) 92 29 38, 46 00 26 факс +7(7212) 46 16 50 етаіl: <u>info-ktz@qazcarbon.kz</u>

Исх. № 1-1. P 2019г.

Товарищество с ограниченной ответственностью «Qaz Carbon» (Каз Карбон)»

100018 Карагандинская обл., г. Караганда, Октябрьский район, Октябрьская промзона тел. +7(7212) 92 29 38, 46 00 26 факс +7(7212) 46 16 50 email: <u>info-klz@qazcarbon.kz</u>

Директору «ХМИ им. Ж.Абишева» Байсанову С.О.

# Уважаемый Сайлаубай Омарович!

Просим Вас предоставить опытную партию нового вида кальцийсодержащего кремний-алюминиевого ферросплава, содержащего не менее 1% магния и 1% бария, близкого по химическому составу силикокальцию марки СК15 в количестве 100 кг. При положительных результатах в испытаниях предоставленного вами ферросплава, возможно составление договора на его поставку на регулярной основе.

\*Qaz Carbon\* (Kaz Kepfon)+ :

С уважением,

И.о. генерального директора

В.А.Плужников

Исп. Бименов А.А. Тел: +7 701 442 75 49 e-mail: <u>a.bimenov@gazcarbon.kz</u>

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Письмо поддержки от ТОО «АлбаСтройДор»

Жауапкершілігі шектеулі серіктестік <u>«АлбаСтройДор»</u> 100008, Караганды қаласы,

100008, Қарағанды қаласы, 41/1, Бұқар-Жырау даңғылы, офис 4 БСН 100 940 013 817



Товарищество с ограниченной ответственностью <u>«АлбаСтройДор»</u> 100008, город Караганда, пр. Бухар-Жырау дом 41/1, офис 4 БИН 100 940 013 817

Ucx.№ 795

"19" 09 2016 z.

Директору ХМИ им. Ж. Абишева Толымбекову М.Ж.

#### Письмо поддержки к проекту «Разработка технологии выплавки кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей»

В 2015 году между ТОО «АлбаСтройДор» и АО «АрселорМиттал Темиртау» подписан контракт аутсорсинга на управление участка ШПУ АО «АМТ». На сегодняшний день ТОО «АлбаСтройДор» занимается переработкой отходов доменного производства. В настоящий момент компания производит и реализует гранулированный шлак и доменный щебень фракции: 0-10 мм, 10-20 мм, 20-40 мм, 40-70 мм. Поэтому, ТОО «АлбаСтройДор» занитересовано в разработке технологий выплавки новых видов кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков, переработкой которых занимается наше предприятие.

Известно, что часть металлургических шлаков перерабатывается на стройматериалы, а часть складируется в отвалы. Путем подбора углеродистого восстановителя и оптимальных шихтовых смесей, можно осуществить повторную переработку данных шлаков в рудно-термических печах. Металлургические шлаки могут служить дешевым сырьем для получения соответственно кальция, кремния и алюминия в металлической форме в составе одного сплава. Сырьевой базой для разрабатываемой технологии также являются высокозольные угли, которые используются в качестве углеродистого восстановителя при выплавке кремнеалюминиевых сплавов.

В целом реализация данного проекта позволит расширить сферу применения доменных шлаков, а полученные результаты могут послужить исходными данными для организации производства новых комплексных сплавов на основе кальция, кремния и алюминия.

С Уважением, Директор



Ким С.Г.

+7 (7213) 996 368, +7 (7212) 912 999, +7 701 512 63 77, albast888@gmail.com

# приложение д

#### Акт

# о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс КарТУ

Акт о внедрении результатов научно- исследовательской работы в учебный процесс КарТУ



#### AKT

## о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс Карагандинского технического университета

Основные теоретические положения и результаты исследований. связанные с решением научной проблемы, решаемой в диссертационной работе соискателя Карагандинского технического университета, кафелры «Нанотехнологии и металлургия» (НТМ) Махамбетова Е.Н. «Разработка технологии выплавки комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных vracito представленной на соискание степени доктора PhD по специальности 6D070900 «Металлургия», внедрены в учебный процесс бакалаарныта специальности 6В07204 «Металлургия» по дисциплинам «Общая металлургия», «Перспективные металлургические процессы».

Заведующий кафедрой «Напотехнологии и металлургия»

Brual

В.Ю. Куликов

Соискатель

Е.Н. Махамбетов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Техническое условие

#### СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

Министерство индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан

ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Ж.АБИШЕВА

MKC 77.100

КП ВЭД 24.10.12

КОМПЛЕКСНЫЙ ФЕРРОСПЛАВ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНИК МЕТАЛЛАМИ Техническое условие

> СТ ТОО 120941015505 - 02 - 2020 (Вводится впервые)

Срок действия: с « 9 » антября 2020 г. AO al so acmados 2025r.

#### Держатель подлинника:

«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» 100009, г. Караганда, ул. Ермекова, 63 тел.8(7212) 43-31-61

#### **РАЗРАБОТАН**

«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» Зав. лаб. пирометаллургических процессов А.С. Байсанов

9 » DRMADAA a 2020 r.

н.с. лаб. лирометаллургических пренессов

Стевен. Махамбетов 9 ORMADOR 2020 r. 11

г. Караганда

## CT TOO 120941015505 - 02 - 2020

## СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

## Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами Технические условия

#### 1 Область применения

Настоящий стандарт организации (далее - стандарт) распространяется на комплексный ферросплав (далее-ферросплав) с щелочноземельными металлами (далее - ЩЗМ) который предназначен для раскисления и модифицирования стали, металлотермических процессов выплавки лигатур и рафинированных марок ферросплавов, и устанавливает требования к его химическому составу.

Стандарт пригоден для целей подтверждения соответствия,

Условное обозначение ферросплава с ЩЗМ при заказе или записи в других документах:

Ферросплав с ЩЗМ ФСК15А20Mg СТ ТОО120941015505 - 02 – 2020
Ферросплав с ЩЗМ с химическим составом, %:Са не менее 15%, Аlнеменее 20% и Мдпо стандарту организации СТ ТОО 12094101550 - 02 – 2020;

- Ферросплав с ШЗМ ФСК15А20Ва СТ ТОО 120941015505 - 02 – 2020
Ферросплав с ШЗМ с химическим составом, %: Са не менее 15%, А1 не менее
· 20% и Ва по стандарту организации СТ ТОО 12094101550 - 02 – 2020;

Кальцийсодержащий ферросплав ФСК15А20

СТ ТОО 120941015505-02-2020 Кальцийсодержащий ферросплав с химическим составом, %: Са не менее 15%, Аl не менее 20% по стандарту организации СТ ТОО 12094101550 - 02 - 2020;

Кальцийсодержащий ферросплав ФСК15А20М10

СТ ТОО 120941015505-02-2020 Кальцийсодержащий ферросплав с химическим составом, %: Са не менее 15%, АІ не менее 20% и М не менее 10%, по стандарту организации СТ ТОО 12094101550 - 02 - 2020;

Стандарт не может быть полностью или частично воспроизведён, тиражирован и распространён в качестве официального издания без разрешения филиала РГП «НЦ КПМС РК» КП «ХМИ им. Ж. Абищева»

#### 2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие

требования безопасности.

ГОСТ 12.1.010 -76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.044-2018 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

ГОСТ 4762-71 Силикокальций. Технические условия.

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов.

ГОСТ 17260-2009(ИСО3713:1987)Ферросплавы, хром и марганец металлические. Общие требования к отбору и подготовке проб.

ГОСТ 22310-93 (ИСО 4551-87) Ферросплавы. Метод определения • гранулометрического состава

ГОСТ 24991-81 Феррохром, ферросиликохром, ферросилиций, ферросиликомарганец, ферромарганец. Методы отбора и подготовки проб для химического и физико-химического анализов.

ГОСТ 25207-85 Ферровольфрам, силикокальций и ферробор. Методы отбора и подготовки проб для химического и физико-химического анализов.

ГОСТ 26590-85 Ферросплавы. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.

ГОСТ 27041-86 Ферросплавы, хром и марганец металлические. Методы определения серы.

ГОСТ 27069-86 Ферроспланы, хром и марганец металлические. Методы определения углерода.

ГОСТ 30975-2002 (ИСО 7087:1984) Ферросплавы. Экспериментальные методы оценки вариации качества и методы контроля точности отбора проб.

ГОСТ 14858.3-81 Силикокальций. Метод определения содержания фосфора.

ГОСТ 14858.4-91 Силикокальций. Метод определения кремния

ГОСТ 14858.5-81 Силикокальций. Метод определения содержания железа.

ГОСТ 14858.6-91Силикокальций. Метод определения кальция.

ГОСТ 14858.7-91Силикокальций. Методы определения алюминия.

ГОСТ 16591.3-87 (ИСО 4158-78) Ферросиликомарганец. Метод

определения марганца.

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов по ежегодно издаваемому каталогу «Документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим периодически издаваемым информационным указателем, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим етандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него. применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### CT TOO 120941015505 - 02 - 2020

#### 3 Определения и обозначения

В стандарте применяются термины и определения в соответствии с ГОСТ 17260

### 4 Классификация

Ферросплавы с щелочноземельными металлами подразделяются: - по химическому составу;

tto Ananticexomy coctaby,

по классу крупности;

по методу составления партии.

#### 5 Технические требования

5.1 Кальцийсодержащий ферросплав представляет собой комплексный сплав с кальцием, барием и магнием со следующим химическим составом, %: Ca – 11-15, Si – 50-55, Al – 12-20, P – 0,06, S – 0,02, Mg – 0,9-1,2, Ba – 0,8-1,3 и остальное железо. Сплав получен одностадийным карботермическим

инееобом-на-отвальных-металлургических-шлаков-и-высокозольных-мелей-

5.2 Составление партии

Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами поставляется партиями, составленными одним из трех методов.

5.2.1 Поплавочный метод

Партия, составленная поплавочным методом, состоит из массы кальцийсодержащего ферросплава одной плавки (или одной части непрерывной плавки).

5.2.2 Помарочный метод

Партия, составленная помарочным методом, состоит из нескольких плавок (или частей непрерывных плавок) одной марки ферросплава.

Содержание кальция в плавках (или частях непрерывных плавок), составляющих партию, не должно отличаться друг от друга более чем на 2 %, массовая доля кремния - на 10 %, массовая доля алюминия - на 7 %,

5.2.3 Смешанный метод

Партия, составленная смешанным методом, состоит из нескольких плавок (или частей непрерывных плавок) ферросплавов одной марки, которая измельчена до требуемой крупности и тщательно перемещана.

Содержание основного элемента в плавках (или частях непрерывных плавок), составляющих партию, может колебаться между минимальным и максимальным пределами, установленными для данной марки кальцийсодержащего ферросплава.

По требованию покупателя и при согласии поставщика устанавливаются более узкие интервалы массовой доли основных элементов и (или) пределы неустановленных элементов. Химический состав приведен с точностью методов опробования и анализа кальцийсодержащего ферросплава в разделе 7 стандарта.

5.3 Химический состав

5.3.1 Химический состав ферросплавов по диапазону размеров частиц должен соответствовать значениям, указанных в таблицах 1 и 2.

Кальций- содержащий ферросплав	Массовая доля,%									
	Кальций не менее	Кремний	Алюминий	Сера Фосфор не более 5						
1	2	3	4							
ФСК10А10	10 -	40-55	10	0.02	0,02					
ФСК10А15	10	40-55	15	0.02	0,02					
ФСК10А20	10	40-55	20	0.02	0,02					
ФСК10А25	10	40-55	25	0,02	0,02					
ФСК15А10	15	40-55	10	0,02	0,02					
ФСК15А15	15	40-55	1.5	0,02	0,02					
ФСК15А20	15	40-55	20	0,02	0,02					
ФСК15А25	15	40-55	25	0,02	0,02					

к	1.2	-5	τ.	-			Sec. 1	
L	-21	4	ĸ	1	и	z	13	
~	- 11		-			-	4-4	

# Таблица 2

	Массовая доля,%									
Ферросплав с ЩЗМ	Кальций	Кремний	Алюминий	Магний (не	Сера Фосфор неболее					
	ne menee			более)						
ФСК5A15Mg	5	30-45	15	2	0,02	0,02				
ΦCK5A15 Mg	5	30-45	15	2	0.02	0,02				
ΦCK5A20 Mg	5	30-45	20	2	0,02	0.02				
ΦCK5A20 Mg	5	30-45	20	2	0,02	0.02				
ФСК5А25 Mg	5	30-45	25	2	0.02	0.02				
ΦCK5A25 Mg	5	30-45	25	2	0.02	0,02				
ФСК10А20 Mg	10	30-45	20	2	0.02	. 0.02				
ΦCK10A25 Mg	10	30-45	25	2	0,02	0.02				
ΦCK10A25 Mg	10	30-45	20	2	0.02	0,02				
ФСК10А20 Mg	10	30-45	20	2	0.02	0.02				
ФСК15А20 Мg	15	30-45	20	2	0,02	0.02				
ΦCK15A25 Mg	15	30-45	25	2	0.02	0,02				
ФСК15А20 Mg	15	30-45	20	2	0,02	0.02				
ΦCK15A20 Mg	15	30-45	25	2	0,02	0,02				

## CT TOO 120941015505 - 02 - 2020

discourse and the second	Массовая доля,%								
ЩЗМ	Кальций не менее	Кремний	Алюминий	Барий (не более)	Сера не	Фосфор более			
ФСК5A15Ba	5	30-45	15	2	0,02	0,02			
ФСК5А15 Ва	5	30-45	15	2	0,02	0,02			
ФСК5А20 Ва	5	30-45	20	2	0,02	0,02			
ФСК5А20 Ва	5	30-45	20	2	0,02	0,02			
ФСК5А25 Ва	.5	30-45	25	2	0,02	0.02			
ФСК5А25 Ва	5	30-45	25	2	0,02	0.02			
ФСК10А20 Ва	10	30-45	20	2	0,02	0.02			
ФСК10А25 Ва	10	30-45	25	2	0.02	0.02			
ФСК10А25 Ва	10	30-45	25	2	0,02	0.02			
ФСК10А20 Ва	10	30-45	20	2	0,02	0.02			
ФСК15А20 Ва	15	30-45	20	2	0,02	0,02			
ФСК15А20 Ba	15	30-45	20	2	0,02	0,02			
ФСК15А20 Ва	15	30-45	20	2	0.02	0,02			
ФСК15А20 Ва	15	30-45	20	2	0,02	0,02			

#### Таблица 3

5.3.2 Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами поставляется в кусках массой не более 20 кг или в виде дробленых и просеянных частиц, а также может быть в зависимости от состава в соответствии с требованиями [1],[2],[3],[4]

5.3.3 При изготовлении ферросплава в кусках количество мелочи, проходящей через сито с отверстиями 10х10 мм, не должно превышать 10 % массы партии.

Допускается наличие кусков массой более 20 кг в количестве не превышающем 5 % массы партии.

Иной химический состав и фракционность готовой продукции допускается по договоренности с потребителем.

5.4 Поверхностные загрязнения

Поверхность кусков ферросплавов не должна иметь инородных материалов. Допускаются следы противопригарных материалов (извести, песка), шлаковая пленка, единичные включения шлака. Масса включений не должна превышать 0,5 % массы партии.

#### 5.4 Упаковка

5.4.1 Упаковка осуществляется по ГОСТ 26590 в соответствии с требованиями [5].

5.4.2 Может поставляться без упаковки в соответствии с грузоподьемностью автотранспорта и требованиями заказчика.

107

# CT TOO 120941015505 - 02 - 2020

#### 5.5 Маркировка

5.5.1 Маркировка должна соответствовать требованиям [6], ГОСТ 14192 5.5.2 Маркировка тары должна иметь четкую и нестираемую идентификационную надпись или должен быть прикреплён ярлык с информацией на государственном или русском языках:

наименование предприятия-изготовителя или товарный знак (при налични);

марка ферросплава и класс крупности;

- химический состав;

- номер партии;

массу брутто и нетто;

формирование партии;

- дата изготовления;

пітамп технического контроля;

манипуляционные знаки;

обозначение стандарта;

- сроки хранения.

При поставке продукции за пределы Республики Казахстан на упаковке • должна быть надпись «Сделано в Республике Казахстан».

5.5.3 Изображение места нанесения и способ выполнения маркировки по ГОСТ 14192.

### 6 Требования безопасности

6.1 Комплексный ферросплавс щелочноземельным металлами в нормальных условиях исторюч, взрыво-пожаробезопасен. Методы определения показателей пожаро-взрывоопасности ферросплава по ГОСТ 12.1.044

6.2 Общие санитарно-гигиспические требования к воздуху рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005, требования обеспечения промышленной безопасности в соответствии [7], требования эмиссий в окружающую среду для процессов в соответствии [8].

6.3 При хранении и транспортировании кальцийсодержащих ферросплавов должны соблюдать требования ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.010.

### 7 Правила приемки

7.1 Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами принимают партиями. Партия должна быть оформлена документом о качестве с информацией:

товарный знак предприятия-изготовителя; марка ферросплава и класс крупности; химический состав;
## CT TOO 120941015505 - 02 - 2020

номер партии;

количество грузовых мест;

массу брутто и нетто;

формирование партии;

дата изготовления;

номер вагона;

штамп технического контроля;

обозначение стандарта.

7.2 Объем выборок для определения химического состава и проверки отсутствия загрязнений на поверхности кусков — по ГОСТ 24991.

 7.3 Объем выборки для определения гранулометрического состава - по ГОСТ 22310.

Проверку гранулометрического состава партии кальцийсодержащего ферросплава изготовитель проводит периодически не реже одного раза от 50 плавок,

Экспериментальные методы оценки вариации качества и методы контроля точности отбора проб – по ГОСТ 30975

7.4 В каждой партии ферросплава всех марок определяют содержание кальция, марганца, алюминия, кремния, бария, магния и фосфора ГОСТ 4762. Массовую долю серы и углерода поставщик определяет на каждой 20-й плавке. По требованию потребителя в каждой партии определяют массовую долю серы и углерода.

7.5 При получении неудовлетворительных результатов испытаний от партии отбирают удвоенное количество точечных проб и испытания повторяют. При повторном получении неудовлетворительных результатов хотя бы по одному из показателей партию бракуют.

#### 8 Методы испытаний

8.1 Пробоотбор для химического и ситового анализов.

8.1.1 Общие требования к отбору, подготовке проб и химическому анализу регламентируется методами, установленными ГОСТ 25207, а также другими методами, разрешенными для применения в Республике Казахстан.

8.1.2 Пробоотбор обычно проводится на складе поставшика, если нет какой-либо другой договоренности. При проведении пробоотбора допускается присутствие представителей поставщика и покупателя.

8.2 Химический анализ комплексного ферросплава с ЩЗМ проводится

- массовой доли кальция по ГОСТ 14858.6;
- массовой доли алюминия по ГОСТ 14858.7;
- массовой доли кремния по ГОСТ 14858.4;
- массовой доли фосфора по ГОСТ 14858.3;
- массовой доли марганца по ГОСТ 16591.3;
- массовой доли серы по 27041;

гранулометрический состав - по ГОСТ 22310;

- метод определения углерода - ГОСТ 27069;

- метод определения железа - ГОСТ 14858.5.

Химический анализ ферросплавов может производиться и по иным документам по стандартизации.

8.3 Чистоту поверхности куска оцепивают визуально.

8.4 Максимальную массу куска определяют взвешиванием.

#### 9 Транспортировка и хранение

9.1 Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение осуществляется по ГОСТ 26590

9.2 Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами транспортируют всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозок грузов, действующих на данном виде транспорта.

9.3 Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами упаковывают, транспортируют и хранят согласно международным правилам.

9.4 Комплексный ферросплав с щелочноземельными металлами хранится под навесом или в закрытых проветриваемых помещениях в соответствии с ГОСТ 26590.

Не допускается засорение комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами, а также смешивание с другими материалами.

#### 10 Гарантин изготовителя

10.1 Поставщиќ (изготовитель) гарантирует соответствие качества кальцийсодержащего ферросплава требованиям стандарта, договора (соглашения) на поставку, при соблюдении потребителем условий транспортирования и хранения.

10.2 Гарантийный срок хранения комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами1 год с момента изготовления.

110

#### CT TOO 120941015505 - 02 - 2020

#### Библиография

 [1] ТУ 14-5-160-84 (ТУ 14-5-160-2006)Графитизирующие модификаторы (ферросиликобарий)

[2] ТУ 14-5-160-01Ферросилиций с барием ФС65Ба4

[3] СТП-9014-00196546-2-3-6-199-10 Алюминиево-бариевая лигатура

[4] ТУ 48-4-479-86 и ТУ 48-4-271-91 Лигатуры с магнием

[5] Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки», утвержденный Решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011г. № 769 (005/2011)

[6] Технический регламент «Требования к маркировке продукции», утвержденный Приказом Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 15 октября 2016 года № 724

[7] Приказ Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 декабря 2014 года № 346, «Об утверждении Правил обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов по производству расплавов черных, пветных, драгоценных металлов и сплавов на основе этих металлов»

[8] Технический регламент «Требования к эмиссиям в окружающую среду при производстве ферросплавов", утвержденныйпостановлением ПравительстваРеспублики Казахстан» от 26 января 2009 года № 46

## приложение ж

#### Технологический регламент

Министерство индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан

ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Ж.АБИШЕВА



Технологический регламент

Срок введения « г» Сеатор 2020 г.

УТВЕРЖДАЮ Заместители-директора

по научное рабо

ù

Разработан: зав. лабораторией пирометаллургических процессов, к.т.н., ассоц. проф.

А.С. Байсанов

н.с. лаборатории пирометаллургических

процессов, м.т.н. heals Е.Н. Махамбетов

м.н.с. лаборатории пирометаллургических процессов, м.т.н.

Н.Р. Тимирб. сва tun

Караганда 2020

#### Общие положения и рекомендации

Настоящий временный технологический регламент распространяется на опытно-экспериментальную выплавку комплексного ферросплава с шелочноземельными металлами карботермическим бесшлаковым способом в рудно-термической электропечи с мощностью трансформатора 0,2 MBA.

Комплексный ферросплав с щелочноземельным металлами, полученный из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей, применяется как раскислитель и модификатор стали и чугуна, а также в качестве восстановителя при производстве рафинировочных марок ферросплавов металлотермическим способом.

### 2 Требования к исходному сырью

Для производства комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами применяются следующие шихтовые материалы: высокозольные угли зольностью 50-65 %, угольные шламы, высокоосновные отвальные металлургические шлаки.

2.1 Угольные шламы должны быть фракционированными 20-100 мм, соответственно их следует подвергать брикетированию с металлургическими шлаками.

2.1.1 Брикеты по своему сырьевому составу, размерам (крупности) и прочности должны отвечать требованиям и особенностям технологического процесса выплавки ферросплавов в рудно-термических печах мощностью 0,2 МВА:

 выдерживать без разрушения ударные, раздавливающие и истирающие нагрузки;

выдерживать давление свыше 7 кг на 1 см<sup>2</sup>;

высокий показатель механической прочности;

- крупность более 60-100 мм.

2.1.2 В минеральной части угольного шлама содержится в сумме до 10 % оксидов кальция и магния

2.2 Высокозольный уголь должен быть фракционированным 20-100 мм, содержание мелочи класса (-10 мм) не более 10 %.

2.2.1 Технический состав высокозольного угля характеризуется следующими показателями: зольность в пределах 50-65 %, содержание летучих веществ до 20 % и содержание влаги до 2 % от массы угля. Содержание оксида кремния и алюминия в зольной части в сумме составляет 90 % (65 % и 25 % соответственно).

2.2 Отвальный металлургический шлак должен быть кусковым.

содержание CaO, не менее 30 %;

- фракционный состав 20-40 мм и 50-100 мм.

#### 3 Опробование шихтовых материалов

Пробы шихтовых материалов отбирают при поступлении в шихтовый двор с каждой партии. После чего пробы отправляют в аналитическую лабораторию. В пробах угля определяют технический состав и химический состав золы, в пробах отвального металлургического шлака - содержание CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, S и P.

#### 4 Краткая характеристика оборудования

Основное оборудование.

4.1 Однофазная рудно-термическая печь с графитовым электродом и проводящей подиной мощностью 0,2 MBA. Электропечь двухэлектродная причем один электрод закоксован в подине подовой массой, то есть электропечь имеет строение подобное электропечи типа «Миге». Трансформатор запитан напряжением 380 В.

Питание электропечи осуществлялось от двух трансформаторов ОСУ-100/0,5 соединенных параллельно. Температура дугового разряда 2500-4500 °C обеспечивалась графитовым электродом диаметром 150 мм.

Печь футерована шамотным кирпичом. Ванна печи выполнена в виде эллипса с осями 50-60 см, вытянутого в сторону летки. Расстояние от электрода до леточного блока 17-18 см, до задней стенки печи 27-28 см. Глубина ванны 30-35 см.

Подина печи выполнена из набивной подовой массы, подвергшейся коксованию в течение 8-12 часов под током с периодическим отключением печи. Трансформатор печи имеет четыре ступени напряжения: 18,4; 24,5; 36,8 и 49,0 В.

4.1.1 Основные электрические характеристики и технические параметры рудно-термической электропечи с мощностью трансформатора 0,2 MBA (XMM им. Ж.Абишева филиал РГП «НЦ КПМС РК») приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Номинальные электрические характеристики трансформатора ОСУ-100/0,5х2 общей мощностью 0,2 MBA

Мощно <b>сть,</b> МВА	Сторона высокого напряжения				Сторона низкого напряжения			
	Выво- ды	Напря- жение, В	Сила тока, А	Соеди- нения	Выво- ды	Напря- жение, В	Сила тока, А	Соединения
0,2	AX	380	526	x-a <sub>1</sub> , x-a	x3=a	49,0	4070	
0,15	AX	380	395	x-a, x <sub>2</sub> -a	x3-a	36,8	4070	ng+X4
0,1	AX	380	263	a <sub>1</sub> -x <sub>1</sub>	x3-a	24,5	4070	X1592
0,075	AX	380	197,6	a2+X2	X3-8	18,4	4070	$a_{47782}$

Таблица 2 – Основные технические параметры электропечи, снабженной трансформатором мощностью 0,2 MBA

0,2
380
18,4-49,0
150
600
300-350
1200
1190

Вспомогательное оборудование

4.2 Брикетирование осуществляли на валковой брикетировочной мащине модели ZZXM-4, которая позволяет выпускать до 1-2 т окускованных материалов в час. Технические характеристики брикетировочной машины представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Технические характеристики брикетировочной машины

Модель	ZZXM-4		
Мощность	· 11кВт		
Производительность	3-4 т/ч		
Габаритные размеры	1400×1180×1960 MM		
Bec	1500 кг		
Ширина вала	250 мм		
Диаметр вала	360 мм		
Общее давление	15 т		
Скорость вращения шпинделя	18 об/мин		
Тип давления	Клин мотыльковый (тип пружины		
Материал валов	65 Mn		
Структурная форма	Два ролика		
Форма брикета	Сплюснутый		
Размер брикета	60 мм		

4.2.1 Брикетировочная машина предназначена для брикетирования сыпучих материалов фракции до 10 мм с использованием связующих веществ.

4.2.2 Данное оборудование оснащено двигателем, который через ремень передает движение на редуктор, муфту, пару шестерней открытой передачи, обеспечивая синхронизацию двух роликов (равномерную скорость).

Материал через дозирующее устройство равномерно поступает в загрузочный бункер, сначала материал прессуется предварительным нажимным

роликом, затем основным роликом, спрессованный шар попадает на конвейер в нижней части для транспортировки.

Давление двух роликов — это увеличение давления путем регулировки указанного объема двумя подающими винтами, соединяющими велущий ролик с гнездом подшипника ведомого ролика.

4.2.3 Ширина и диаметр валков равны 250 мм и 360 мм, соответственно. Общее давление брикет-пресса согласно техническому паспорту составляет 15 т.

4.2.4 Принцип действия валкового пресса основан на брикетировании при одновременном сжатии материала между вращающимися с равной скоростью навстречу друг другу валками. Валковый пресс является изделием непрерывного действия, т.е. характеристикой его производительности является количество материала, проходящего между валками за единицу времени.

#### 5 Общие принципы построения технологического процесса

5.1 Процесс выплавки комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами основан на высокотемпературном совместном восстановлении кальция, кремния, алюминия и марганца твердым углеродом. Сырьем для процесса являются отвальные металлургические шлаки и высокозольные угли, при этом зола угля является дополнительным источником поступления в металл кремния, алюминия и железа, а углистая масса - восстановителем.

5.2 При восстановлении протекают следующие реакции:

5.2.1 В верхних горизонтах печи в интервале температур 1200-1600 °C

$$\begin{split} {\rm SiO}_{2,{\rm TB}} + {\rm C}_{{\rm TB}} &= {\rm SiO}_{{\rm TB}} + {\rm CO}; & {\rm SiO}_2 + {\rm C}_{{\rm TB}} + {\rm Fe} = [{\rm Si}]_{{\rm Fe}} + {\rm CO}; \\ [{\rm Si}]_{{\rm Fe}} + {\rm C}_{{\rm TB}} &= {\rm SiC}_{{\rm TB}}; & {\rm SiO}_{{\rm 2TB}} + 3{\rm C}_{{\rm TB}} = {\rm SiC}_{{\rm TB}} + 2{\rm CO}; \end{split}$$

$$s:0 + 2C = s:C + 2CO; s:0 = s:0 + 1/2O;$$

$$S_{1O_{ras}} + 2C_{ras} = S_{1C_{ras}} + 2CO;$$
  $S_{1O_{2ras}} = S_{1O_{ras}} + 1/2O_2.$ 

5.2.2 В средних горизонтах в интервале температур 1600-2000 °С

$$SiO_{2,TB} + [Si] = 2SiO_{TBG};$$
  $SiO_{TBG} + 2C = SiC_{TB} + CO;$ 

 $SiO_{2,ras} + SiC_{rs} = 2[Si] + CO;$ 

 $Al_2O_{rm} + 3/2SiC_{rm} = 1/2Al_4C_{3,rm} + SiO_{rm} + 1/2[Si];$ 

$$Al_2O_3 + SiC_{78} = 2[Al] + CO + Si;$$

$$Al_2O_3 + 3SiC_{TB} + Fe = 2[A1]_{Fe} + 3[Si]_{Fe} + 3CO;$$

$$4[A1] + 3C = Al_4C_{3,TB};$$

$$2Al_2O_3 + 9C_{TB} = Al_4C_{3,TB} + 6CO;$$

 $2Al_4C_{3,rs} + 3SiO_2 = 8[Al] + 3[Si] + 6CO;$ 

CaO + C = Ca + CO.

5.2.3 В зоне дуги при температуре выше 2000 °С

$$Al_{2}O_{3} + SiC_{ra} = Al_{2}O_{ran} + SiO_{ras} + CO;$$
  

$$2Al_{4}C_{3,ra} + 3SiO_{2} = 8[Al] + 3[Si] + 6CO;$$
  

$$Al_{2}O_{3} + 3SiC_{ra} = 2[Al] + 3[Si] + 3CO;$$
  

$$[Al] = Al_{ras},$$

Эти реакции особенно развиваются в интервале 2300-2600 °C

5.3 Восстановление алюминия и кремния преимущественно протеклет в нижней части печи с образованием субоксидов. Субоксид задерживается и довосстанавливается во второй зоне, а газообразный алюминий и кальций также задерживаются в этой зоне либо с образованием карбида с последующим его расходованием, либо конденсацией в жидком сплаве.

5.4 Стабилизация состава металла и процесса достигается при определенном содержании углерода в шихте, с избытком на 10-15 % к стехиометрическому содержанию. При этом процесс сопровождается без образования конечного шлака. Образование шлака свидетельствует о нарушении оптимального соотношения углерода к оксидам в шихте.

# 6 Краткий обзор технологического процесса производства

6.1 Подготовка и дозирование шихтовых материалов

6.1.1 Подготовка шихтовых материалов заключается в их дроблении и рассеве до фракции и брикетированию согласно пункту 2.

6.1.2 Брикеты получены из гранулированного шлака и угольного шлама на валковом брикетировочном прессе при соотношение шлака к шламу 30/70 %. В качестве связующей добавки использовалась вода в количестве 10 % от массы шлама.

6.1.2 Дозирование шихтовых материалов производится путем взвешивания угля, отвального металлургического шлака на крупнолабораторных платформенных весах. Относительная погрешность дозирования должна быть не более 0,5 %.

6.1.3 Во избежание выбросов из печи и спекания верхнего слоя шихты на колошнике высокозольный уголь отсеивается от фракции - 10 мм.

Содержание влаги в угле должно быть не более 8 %. Фракция угля

подаваемой в печь не должна превышать 100 мм. Содержание фракции 0-10 мм в угле должно быть не более 10 %.

6.1.4 Отвальный шлак подается в печь фракцией - 80+20 мм. Наличие фракции более 100 мм в шлаке не допускается.

6.1.5 Оборотные отходы перед подачей в печь дробятся до 80 мм. Оборотные отходы не должны быть загрязнены посторонними материалами, а также не должны содержать воду, снег, лед, масло или иные вещества, способные при нагревании выделять значительное количество газообразных продуктов.

6.1.6 Если содержание фракции -10 мм в шихтовых материалах превышает 20 %, она должна отсеваться.

6.1.7 Соотношение компонентов шихты устанавливается на основании расчета шихты в зависимости от содержания золы и влаги в угле и анализов сплава. При отклонениях от нормального хода печи соотношение компонентов корректируется.

6.1.8 Примерный состав и соотношение компоненто	в шихты, кг:
Высокозольный уголь	187,32
Доменный шлак	65,82
Брикеты из гран.шлака, мелочи угля и шлама	256,1

При использовании шлаков доменного производства и высокозольного угля, соотношение расхода доменного шлака к высокозольному углю составляет 76/24 %.

6.1.9 Навеска высокозольного угля в колоше является постоянной.

Изменение количества отвального шлака в шихте производится при изменениях зольности угля.

6.1.10 Все изменения шихтовки должны быть объяснены записью в плавильном журнале.

6.2 Ведение плавки

6.2.1 Выплавка ферросплава производится в открытой стационарной электропечи с установленной мощностью трансформатора 200 кВА. Диаметр графитового электрода 150 мм. Ванна печи футерована углеродной массой с теплоизоляцией стен и подины шамотным кирпичом.

6.2.2 Для нормального хода технологического процесса на печи должна поддерживаться мощность 110-120 кВт, что обеспечивается работой на 3-ей ступени напряжения при номинальной токовой нагрузке 280-320 А.

6.2.3 При отклонениях от нормального хода печи (ухудшение посадки электродов, «шлакование» у электродов, раскрытие колошника, разогрев печи, задержка выпуска расплава, набивка арки летки, отсутствие шихты) допускается снижение мощности переводом на более низкую ступень напряжения.

6.2.4 Мощность на печи поддерживается вручную по заданной токовой нагрузке или заданному активному сопротивлению под электродами. Подаваемая мощность и глубина посадки электродов может регулироваться переключением ступеней напряжения.

6.2.5 Печь работает непрерывным процессом с закрытым колошником и

периодическим выпуском расплава.

6.2.6 Шихта по мере необходимости вручную загружается вокруг электродов. Для равномерного распределения шихты по колошнику необходимо своевременно устранять зависание шихты в трубах и настыли на колошнике, препятствующие сходу шихты.

6.2.7 Технологический режим плавки должен соответствовать следующим параметрам:

Используемая мощность, кВт-час	110-130
Количество выпусков в сутки	12
Скорость схода шихты, кВт-час/колошу	120-140
Удельный перепуск электродов, мм/кВт-ч	0,09-0,1
Длина рабочего конца электрода, м	0,8-1,0
Рабочая ступень трансформатора	2-3

Оптимальная глубина посадки электродов соответствует расстоянию от торца электрода до подины 50-100 мм, что обеспечивается указанной в таблице длиной электродов 300-400 мм.

6.2.8 Сплав с повышенным количеством железа и низким кремпия, алюминия, кальция, а также шлак с повышенным количеством корольков сплава должен быть отнесен к оборотным отходам. К оборотным отходам также относится сплав мелких фракций 0-8 мм. Оборотные отходы после подготовки методом дробления и удаления явных кусков шлака рекомендуется добавлять в шихту совместно с отвальным шлаком.

6.2.9 Навеска оборотных отходов устанавливается в зависимости от их наличия в шихтовом дворе и устойчивости посадки электродов, но не более 10 % от навески высокозольного угля.

6.2.10 Пробы сплава на полный анализ отбираются от каждого выпуска.

6.2.11 Нормальная работа печи характеризуется:

 равномерным выделением пламени по всей поверхности колошника печи, отсутствием «свищей»;

наличием конусов свежей шихты вокруг электрода;

устойчивой токовой нагрузкой и посадкой электрода;

отсутствием «шлакования» шихты вокруг электрода, зависаний и обвалов шихты;

равномерным сходом шихты;

своевременным и равномерным выпуском металла.

6.2.12 При выпуске необходимо добиваться наиболее полного выхода расплава из печи.

6.2.13 Задержка выпуска приводит к накапливанию излишнего количества расплава в ванне печи. При этом уменьшается глубина посадки электродов, неустойчивая токовая нагрузка, раскрытие колошника и разгар футеровки, а также повышаются потери с улетом марганца, кальция, кремния и алюминия.

6.2.14 В случае работы печи по каким-либо причинам на пониженной мощности вне зависимости от съема электроэнергии выпуск должен производиться не позднее, чем через 2,5 часа работы печи. В случае отключения печи на аварийный простой более 2 часов выпуск расплава производится на отключенной печи.

6.3 Основные нарушения нормального хода печи:

6.3.1 Нарушения нормального хода печи могут быть вызваны следующими нарушениями:

 отклонение гранулометрического и компонентного состава шихты от оптимального;

нарушение оптимального электрического режима;

нарушение режима перепуска электрода;

нарушение режима выпуска расплава.

6.3.2 Нарушения в шихтовке могут вызвать недостаток или избыток восстановителя.

6.3.3 Избыток восстановителя в проплавляемой шихте характеризуется высокой посадкой электродов в связи с карбидообразованием, обвалами шихты, образованием локальных высокотемпературных газовых выбросов - «свищей». Длительная работа с высокой посадкой электродов и избыточным количеством восстановителя в ванне печи создает условия для скопления сплава в печи, тугоплавкого 3a образования счет ложной подины образованию шлакокарбидного настыля под слоем сплава, затруднению выпуска. Поэтому для стабилизации хода процесса, электрического режима и создания условий для глубокой посадки электродов задается кварцит в количестве необходимом для выправления процесса.

Признаки, которые указывают на избыток восстановителя:

работа печи в режиме сопротивления с высокой посадкой электродов;

повышенный расход электроэнергии;

низкая используемая мощность при перегрузке по току;

выход их печи холодного металла;

затруднения при разделке летки и выпуске сплава.

6.3.4 Недостаток восстановителя характеризуется «шлакованием» шихты у электродов, чрезмерно глубоким погружением их в шихту и потерей или нестабильностью токовой нагрузки, захолоданием хода печи.

Для исправления хода печи необходимо увеличить навеску высокозольного угля в колоше и дать в печь единовременно расчетное количество высокозольного угля.

6.3.5 Нарушения электрического режима.

Нарушение нормального хода печи может быть также вызвано изменением длины электродов. Нормальный перепуск электродов должен составлять 200-250 мм в сутки или 90-100 мм/1000 кВт-ч электроэнергии.

Перепуск электродов производится после выпуска расплава.

Короткие электроды приводят к повышению уровня реакционной зоны, повышенному улету Ca, Al и Si, снижению мощности, захолаживанию поднны и затруднениям в разделе летки, т.е. ход процесса даже при оптимальном составе шихтовых материалов идет как при небольшом избытке количества восстановителя.

Для удлинения электродов нужно увеличить перепуск до 200-250 мм в

смену, но не более 2-х смен подряд. Повышенный перепуск электролов («длинные» электроды) приводит к перегрузу по току и связанному с этим повышенному улету Ca, Al и Si, работе на низших ступенях напряжения, а также может косвенно свидетельствовать о недостатке восстановителя в ванне печи (повышенный расход электродов). В этом случае нужно сократить перепуск электродов (если они длинные), а при нормальной длине - увеличить навеску восстановителя.

При работе на коротких электродах (после облома, разогреве печы) недопустима их высокая посадка.

В этом случае необходимо переместить электрод до нижнего ограничителя, произвести его нормальный перепуск (до 250 мм) и шунтировать дачей кокса, снижая по необходимости ступени напряжения.

Если изменение глубины и посадки электродов связано с нарушением фракционного состава или изменением напряжения с высокой стороны, допускается перевод печи на другие ступени напряжения одновременно с принятием мер по восстановлению фракционного состава высокозольного угля.

6.3.6. Во всех случаях отклонений хода печи от нормального необходимо:

 обратить особое внимание на влажность и зольность высокозольного угля, т.к. печь очень чутко реагирует на содержание твердого углерода, и откорректировать навеску восстановителя в соответствии с фактическим содержанием в нем влаги и золы;

 проверить соответствие фракционного состава шихтовых материалов установленным нормам;

правильность работы дозировочных узлов и взвешивания компонентов.

6.4 Выпуск сплава

6.4.1. Выпуск сплава производится в чугунную изложницу.

6.4.2 Под летку устанавливается полностью просушенная изложница, что определяется по температуре более 100 °С и отсутствию выделений пара.

6.4.3 Для обеспечения нормальной работы летки необходима тщательная подготовка ее к работе и уход за леткой в течение смены и своевременный качественный ремонт выпускного отверстия передней стенки и лотка.

6.4.4 Лоток летки заправляется массой, которая после размягчения формируется желобом и спекается, а поверх заправляется песком или отсевами кварцита. Перед каждой разделкой летки лоток летки должен быть очищен от настылей и вновь заправлен песком или отсевами.

6.4.5 В процессе работы канал летки разгорается, что создает трудности с ее закрытием, поэтому при увеличении диаметра канала более 120 мм он должен быть набит электродной массой на максимальную глубину.

6.4.6 Летка открывается стальным прутом или электрической дугой через электрод прожигового аппарата. Канал летки должен разжигаться широко, чтобы обеспечить беспрепятственный выход расплава.

6.4.7 В процессе выпуска должна поддерживаться интенсивность выхода расплава из печи. При его снижении или прекращении выхода расплава в результате обвалов шихты или забивании канала должны приниматься меры для полного выхода расплава (прошуровывание или прожиг дугой). Нормальная продолжительность выпуска - 3-5 минут.

6.4.8 Перед закрытием прошуровывать летку не рекомендуется, чтобы не забить канал непрореагировавшей шихтой, что затрудняет глубокое закрытие летки и разделку ее в следующем выпуске.

6.4.9 Летка закрывается на максимально возможную глубину конусом из электродной массы или глины в смеси с коксовыми отсевами, мелочью электродной массы.

6.4.10 Металл выпускается в чугунную изложницу. Слитки комплексного кальцийсодержащего ферросплава в изложницах должны охлаждаться до затвердевания. Слитки извлекаются из изложниц в горячем состоянии, пока они не растрескались, специальными крюковыми захватами и складируются в банки или сварные короба поплавочно.

6.4.11 Годный сплав взвешивают на платформенных весах с пределами взвешивания до 1 %. Качество металла определяется по маркировочной пробе, отобранной в соответствии с инструкцией, утвержденной в установленном порядке.

7 Включение печи в работу после ремонта или простоя

7.1 После простоя печи продолжительностью менее 24 часов.

7.1.1 Если величина простоя не превышает 45 минут, то перед включением печи электроды поднимают на 100-150 мм и печь включают на низкой ступени напряжения с выходом на рабочую ступень.

7.1.2 Если величина простоя составляет больше 45 минут или обнаружено значительное попадание воды в районе электрода, то подъем электрода не разрешается, печь включают с предварительным переводом трансформатора на последнюю ступень напряжения.

7.1.3 Перед каждым включением печи обязательна проверка систем газоочистки и охлаждения.

7.2 После планово-предупредительного ремонта.

7.2.1 Печь включают на низкой ступени напряжения, электроды не регулируют.

7.2.2 Для поддержания нагрузки на электродах разрешается переключение ступеней напряжения.

7.2.3 При нагрузке в 100-150 А (на высокой стороне) производят постепенную загрузку шихты.

7.2.4 При появлении на электродах рабочего напряжения электроды разрешается регулировать, предварительно проверив их регулируемость на спуск.

8 Метрологическое обеспечение технологического процесса производства кальцийсодержащего ферросплава

Основными задачами метрологического обеспечения являются:

 обеспечение достоверности учета измеряемых технологических параметров и качества готовой продукции;

- установление рациональной номенклатуры измеряемых параметров и оптимальных норм точности измерений.

9 Обеспечение безопасности труда и экологии при производстве комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами

9.1 Технологический процесс и выплавки комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами должен соответствовать требованиям «Правил утвержденным ферросплавном производстве», безопасности в 24 апреля 2003 г., «Общим правилам безопасности для предприятий и утвержденным металлургической промышленности», организаций 19 лекабря 1986 г. и «Требования к безопасности углей и производственных процессов их добычи, переработки, хранения и транспортировною. утвержденным 17 июля 2010 г., а также требованиям ГОСТа 12.3.002-75 «Процессы производственные. Общие требования безопасности».

9.2 Экологические параметры производства ферросплава с ЩЗМ из высокозольных углей, угольных шламов и металлургических шлаков должны соответсвовать требованиям, установленным в техническом регламенте «Требования к эмиссиям в окружающую среду при производстве ферросплавов» (разработан в соответствии с Экологическим кодексом Республики Казахстан от 9 января 2007 года и Законом Республики Казахстан от 9 ноября 2004 года «О техническом регулировании» и устанавливает технические удельные нормативы эмиссий в окружающую среду для процессов, применяемых при металлургическом производстве ферросплавов (феррохрома, ферросилиция, ферросиликохрома и ферросиликомарганца), независимо от типа используемого сырья (обогащенное, необогащенное).

При выплавке ферросплава с ЩЗМ на всех стадиях процесса необходимо соблюдать правила по технике безопасности для работающих в плавильном цехе.

9.2 Рабочий персонал на ферросплавных печах обязан вести технологический процесс с соблюдением «Правил безопасности в газовом хозяйстве», в соответствии с данной технологической инструкцией, хорошо знать схему газоочистки, правила пользования газозащитной аппаратурой, состав и свойства колошникового газа, признаки отравления и правила оказания доврачебной помощи при отравлении колошниковым газом.

9.3 Старший по смене при приеме смены должен проверить показания приборов, установленных на пульте печи, контролировать температуру воды в системе охлаждения.

9.4 При обслуживании работающей электропечи обслуживающий персонал должен быть одет в спецодежду, защищающую от теплового излучения, брызг расплава.

9.5 Запрещается во время работы электропечи:

перекрывать вентили в системе водоохлаждения;

находиться на зонте печи во время работы;

- производить ремонтные работы в узлах, находящихся под напряжением;

- находиться в зоне установки устройства для перепуска электродов;

производить работы под гибкими кабелями короткой сети;

забрасывать в печь на горячий колошник мокрые шихтовые материалы.

9.6 Остановка электропечи и газоочистки производится по распоряжению старшего по смене. Перед остановкой печи необходимо поставить и известность главного энергетика.

9.7 Включение и выключение печи разрешается производить только старшему по смене или в его присутствии.

9.8 Площадка у горна печи должна быть чистой, незагроможденной и перед выпуском металла обязательно сухой. Запрещается производить разделку и ремонт летки, стоя на ковше, изложнице или другой посуде.

9.9 Изложницы под выпуск должны быть просушены и прогреты. Песок, кварцитовые отсевы и все прочие материалы, применяемые для заправки лотков и желобов, должны быть тщательно просушенными и не содержать кусков глины.

9.10 Разливка металла должна производиться только в хорошо просушенные и заправленные изложницы.

9.11 Все работы по разливке металла в изложницы, разбивание плаковой корки и вывалка «козлов» должны производиться с соблюдением правил ношения спецодежды и защитных средств.

9.12 Нормальные экологические условия работы печей, выплавляющих кальцийсодержащие ферросплавы должны обеспечиваться строгим соблюдением технологии подготовки шихты и выплавки сплава, соблюдением правил технической эксплуатации оборудования и полной его исправностью.

9.13 При соблюдении требований данного технологического регламента и инструкций по ТБ для рабочих, работающих на печи, и правил технической эксплуатации, технологический процесс производства комплексного ферросплава с щелочноземельными металлами не пожароопасен, не взрывоопасен и не токсичен.

## приложение и

## Патент на изобретение

