

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ және ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ӘОЖ 669.194

Қолжазба құқығында

## **ҚОЙШИНА ГҮЛЗАДА МЫНҒЫШҚЫЗЫ**

**Көпкомпонентті оксидтік жүйеде металдардың тікелей  
редукциялану кинетикасын зерттеу және легіріленген болат алу  
технологиясын жасақтау**

6D070900 – Metallургия  
Философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер  
техника ғылымдарының докторы,  
профессор, ҚР ҰИА академигі  
Тлеугабұлов С.М.

техника ғылымдарының докторы,  
профессор, РЖҒА академигі  
Рыжонков Д.И.

Қазақстан Республикасы  
Алматы, 2017

## МАЗМҰНЫ

<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР</b>	3
<b>АНЫҚТАМАЛАР МЕН АУДАРМАЛАР</b>	4
<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b>	6
<b>КІРІСПЕ</b>	9
<b>1 ТИТАН-МАГНЕТИТТІ ТЕМІР КЕНІ ШИКІЗАТЫН МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІНІҢ КҮЙІНЕ ШОЛУ</b>	14
1.1 Титан-магнетит темір кені шикізатының ресурсы	14
1.2 Кешенді титанмагнетит темір кені шикізатын өңдеу технологиясының заманауи күйі	15
Бірінші тарау бойынша тұжырым, зерттеулердің мақсаты мен міндеттер	27
<b>2. ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР ӘДІСТЕМЕСІ</b>	28
2.1 Пайдаланылған шихта компоненттерінің сипаттамасы	28
2.2 Тәжірибе жүргізуге шихта дайындау реті	30
2.3 Пайдаланылған зертханалық қондырғылар мен жабдықтар	30
2.4 Тәжірибелік зерттеулер көрсеткіштерін өлшеу және анықтау әдістемесі	32
Екінші тарау бойынша тұжырым	34
<b>3. ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ</b>	36
3.1 Металдарды қатты көміртегімен тікелей редукциялау кезінде болатын физика-химиялық процесстер	36
3.2 Шихта дайындаудың теориялық негізі	41
3.3 Металдардың көміртегімен редукциясының механизмі және кинетикасы	48
3.3.1 Қиын редукцияланатын металдарды көміртегімен редукциялау механизмі жөнінде	53
3.3.2 Қатты көміртегімен металл редукциясының кинетикасы	56
Үшінші тарау бойынша тұжырым	62
<b>4. ЭКСПЕРИМЕТТІК ЗЕРТТЕУ</b>	63
4.1 Тәжірибелік зерттеулер нәтижелерін талдау	71
Төртінші тарау бойынша тұжырым	89
<b>5 ТИТАН-МАГНЕТИТ ЖӘНЕ ИЛЬМЕНИТ КОНЦЕНТРАТТАРЫН ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАҚТАУ</b>	90
Бесінші тарау бойынша тұжырым	98
<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>	99
<b>ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b>	100
<b>ҚОСЫМША А</b> – Ғылыми нәтижелерінің оқу процесіне енгізілгендігі туралы акт	108
<b>ҚОСЫМША Б</b> – Ғылыми жұмысқа қатысқаны туралы құжат	110
<b>ҚОСЫМША В</b> – Халықаралық конференциялардан алынған дипломдар	112
<b>ҚОСЫМША Г</b> – Мақалаға қатысты анықтама	114

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер қолданылған:

МЕСТ 6.38-90 – Құжаттаманың сәйкестендірілген жүйелері. Ұйымдастырушылық-жарлықтық құжаттама жүйесі. Құжаттарды ресімдеуге қойылатын талаптар

МЕСТ 7.32-2001 – Ақпарат, кітапхана және баспа істері жөніндегі стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысы жөніндегі есеп. Ресімдеу құрылымы мен ережелері

МЕСТ 8.417-81 – Мемлекеттік өлшемдер біртұтастығын қамтамасыз ету жүйесі. Физикалық шамалардың бірліктері

ҚР СТ МЕСТ 15.011-2005 – Патенттік зерттеулер

## АНЫҚТАМАЛАР МЕН АУДАРМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар мен аудармалар қолданылған:

**Редукция** – Металдарды химиялық қосылыстардан металды күйіне қайтару процесі бірінші рет *«редукция»* деп, әрі қарай ол орыстың арнаулы әдебиетінде «восстановление» (қалпына келтіру) деп аталды. Бұл халықаралық термин (орыс тіліндегі «восстановление» процесі, ағылшын тілінде - «reduction», неміс тілінде - «reduktion», француз тілінде – «réduction» деп аталады.) Осы терминді бірінші нұсқасында қалдыра отырып, металлургиялық процестер тұрғысынан, табиғи ресурстарды құрамында металл бар шикізат және редукциялық материалдар деп бөлуге болады. Сондықтан бұл жұмыста харықаралық термин қолданылды;

**Металдандыру** (plating) сыртқы түрін және ұзақ сақталуын арттыру мақсатында металды немесе басқа да материалдарды, берік, тұзу металлды қабатпен қаптау;

**Балқыту** – сұйық күйдегі ақырғы өнімді алу үшін балқыту пештерінде материалдарды (кен, металл, т.б.) өңдеу процесі (мысалы, домналық оттектік-конвертерлік балқыту);

**Легірлеу** - негізгі материалдың физикалық және / немесе химиялық қасиеттерін өзгерту (жетілдіру) үшін материалдардың құрамына қоспаларды қосу. Легірлеу - бұл көлемді (металлургиялық) және бетінің (иондық, диффузды және т.б.) легірлеуі арасындағы айырмашылықты айқындайтын бірқатар технологиялық процедураларды қорыту;

**Болат** – темірдің көміртегі (2%-ке дейін) және басқа элементтермен қорытпасы; темірдің көміртегі және басқа элементтермен қосылып жасалған деформацияланатын қорытпасы;

**Диссоциация** – диссоциация, еру, молекулалық массасы аз кристалдың, молекуланың, радикалдың немесе ионның фрагменттерге ыдырауы;

**Расплав** – балқыма, сұйық күйге дейін қыздырылған зат;

**Шлак** – қож, көпкомпонентті металл емес балқыма, сұйық металдың бетін балқыту процесінде жабатын (қатайған соң, тас немесе шыны тәрізді зат);

**Моношихта** – моношихта, моно – біреу, шихта – металлургиялық процеске түсетін компоненттердің қоспасы;

**Вюстит** – темірдің бір (моно) оксиді, неміс ғалымы Ф. Вюсттің құрметіне аталған, құрамында 23÷25,5 % оттегі болатын, темірдегі оттегінің қатты ерітіндісі;

**Стехиометрия** – элемент өлшеу, реагенттердің қажетті массасын және көлемін теориялық тұрғыдан өлшеу;

**Шпинель** – құрамында кем дегенде бір өтпелі топқа тиесілі, оттегі бар екі металдың күрделі химиялық құрамы;

**Колошник** – домна пештің жоғарғы цилиндр бөлігі;

**Шихта** – бастапқы материалдардың араласқан қоспасы;

**Конверсия** – металлургиялық өндеудегі тотықтыру процесі;

**Дефект** – ақау;

**Вакансия** – бос орын;

**В оболочке** – қауызында;

**Конвекция** – жылу әкелу, жылу жеткізу;

**Окатыш** – жентек;

**Фазово-последовательное восстановление** – фазалық тізбектей  
редукциялау.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста белгілеулер мен қысқартулар қолданылған:

ААКМ – адсорбция-автокатализаторлық механизм;

МЕСТ – мемлекеттік стандарт;

ГСБ-400 – шыққан газдың мөлшерін тіркегіштің қысқаша сипаттамасы;

ДАМ – диссоциация-адсорбциялық механизм;

ЫРГ – ыстық редукциялаушы газ;

ЫГТ – ыстық газ тасымалдағыш;

ДБП – доғалы болат балқыту пеші;

АК – ағаш көмір;

К – редукциялаушы қатты көміртегінің шығыны;

MeO – металл тотығы;

ПЛ – тікелей легірілеу;

ММ – металданған материал;

РҚ – реакцияға түсу қабылеттілігі;

СУОЛ – лабораториялық құбырлы пеш;

ТЖ – техникалық жағдай;

МТЛ – металды тікелей легірілеу;

НТМК - Нижнетагиль металлургиялық комбинаты;

МЕҚ – металл емес қосындылар;

$C_{ак}$  – ағаш көмірінің құрамындағы көміртегі;

$Fe_{мет}$  – алғашқы материалдағы металдық темірдің мөлшері, %

$Fe_{общ}$  – жалпы темір;

$g$  – еркін түсу үдеуі,  $m/c^2$ ;

$g_c$  – барлық металдарды редукциялау үшін жұмсалатын көміртегінің

жалпы шығыны, кг/кг шихты;

$R$  – редукциялану дәрежесі, бірлік үлесі немесе %;

$t$  – температура,  $C^\circ$ ;

$T, K$  — абсолюттік температура, Кельвин;

КШ – колошникті шаң;

$A^c$  – қатты редукционер күлдің мөлшері, %;

$B$  – шлақтың негізділігі;

$C_m$  – металдың жалпы жылу сыйымдылығы;

$Fe_r$  – гематит фазасындағы темірдің мөлшері, %;

$Fe_{мет}$  – бастапқы материалдағы металл темірдің мөлшері, %;

$Fe_{общ}$  – жалпы темір;

$g'_{CO_2}$  –  $CO_2$  газының массалық мөлшері;

$g'_{Ci}$  – процестің  $i$ -ші сатысындағы көміртектің жалпы шығыны, кг/кг

шихта;

$g'_{C,Mn}$  – марганецті редукциялау үшін жұмсалатын көміртегінің шығыны,

кг/кг шихта;

$g'_{C,Cr}$  – хромды редуциялау үшін жұмсалатын көміртегінің шығыны, кг/кг шихта;

$g'_{C,Si}$  – кремнияді редуциялау үшін жұмсалатын көміртегінің шығыны, кг/кг шихта;

$g_{Fe}$  – бастапқы массадан металданған темірдің мөлшері, %;

$g'_{Fe}$  – процестің барлық кезеңдерінде жұмсалатын көміртектің шығыны, кг/кг шихта;

$g'_{H_2O}$  –  $H_2O$  массалық мөлшері;

$g_{yt.k.}$  – көміртекті компоненттердің шығыны, кг/кг шихта;

$g'_V$  – шихта құрамындағы ұшатын заттардың нақты саны, кг/кг шихта;

$g_{O,Fe}$  – темірдің редуциялануы кезінде шихтадан газдандырылған оттегінің шығымы, кг/кг ММ;

$g_{O,Mn}$  – марганецтің редуциялануы кезінде шихтадан газдандырылған оттегінің шығымы, кг/кг ММ;

$O_{Fe_2O_3}$  –  $Fe_2O_3$ -мен байланыстырылған оттегінің мөлшері, кг/кг Fe;

$O_{Fe_3O_4}$  –  $Fe_3O_4$ -мен байланыстырылған оттегінің мөлшері, кг/кг Fe;

$O_{FeO}$  –  $FeO$ -мен байланыстырылған оттегінің мөлшері, кг/кг Fe;

$Q_{\Sigma}$  – жалпы жылу;

$R$  – редуция дәрежесі, бірлік үлесі немесе %;

$V$  – ұшқыш заттардың мөлшері, кг/кг шихта;

$V_{CO}$  – металдардың редуциясы кезінде бөлініп шығатын  $CO$  газының жалпы мөлшері, м<sup>3</sup>/кг ММ;

$V_{CO_2}$  – металдардың редуциясы кезінде бөлініп шығатын  $CO_2$  газының жалпы мөлшері, м<sup>3</sup>/кг ММ;

$V'_{CO_2}$  –  $CO_2$  газының көлемі, м<sup>3</sup>/кг ММ;

$V_r$  – газдың жалпы шыққан көлемі, м<sup>3</sup>/кг ММ;

$\omega_B$  – редуция жылдамдығы, мин<sup>-1</sup>;

$\eta_{Cr}$  – хромды редуциялау процесіндегі бөліп алу дәрежесі;

$\eta_{Fe}$  – темірді редуциялау процесіндегі бөліп алу дәрежесі;

$\eta_{Mn}$  – марганецті хромды редуциялау процесіндегі бөліп алу дәрежесі;

$\eta_{мет}$  – металдандыру дәрежесі, бірлік үлесі немесе %;

$\gamma_{O_1}$  –  $CO_2$  түрінде газдандырылған оттегінің үлесі;

$\gamma_{O_2}$  –  $CO$  түрінде газдандырылған оттегінің үлесі;

$\Delta G^{\circ}$  – Гиббс энергиясының стандартты өзгерісі, кДж/моль;

$\Delta g_{Fe}$  – толығымен редуцияланбаған темір мөлшері, %;

$\Delta H^{\circ}$  – энтальпия стандартты өзгерісі, кДж/моль;

$\Delta O$  –  $CO_2$  және  $CO$  түрінде газдандырылған оттегінің жалпы мөлшері, кг/кг шихта;

$\Sigma O_{III}$  – шихтадан газдандырылған оттегі жалпы мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O'_{Fe}$  – темірді редуциялау кезінде газдалған оттегінің барлық мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O'_{Mn}$  –  $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$  бойынша фазалық өзгеру сатыларында марганецті редуциялау кезінде газдалған оттегінің барлық мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O'_{Cr}$  –  $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4 \rightarrow CrO \rightarrow Cr$  бойынша фазалық өзгеру сатыларында хромды редуциялау кезінде газдалған оттегінің барлық мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O'_{Si}$  – кремнийді редуциялау кезінде газдалған оттегінің барлық мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O_1 - Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O_2 - Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O'_3 - FeO \rightarrow Fe_{мет}$  бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O''_3$  – конверсияның үшінші сатысында газдандырылған оттегінің массалық үлесі, соның ішінде вюститтің редуциялануы кезінде газдандыратын оттегінің мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O'''_3$  –  $FeO$  түріндегі толық редуцияланбаған темірдің көлемімен байланысты оттегінің қалдық мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta O_{(CO_2)}$  –  $CO_2$  түрінде шихтадан газдандырылған оттегі;

$\Delta O_{(CO)}$  –  $CO$  түрінде шихтадан газдандырылған оттегі;

$\Delta O_{1Mn} - MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ , бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O_{2Mn} - Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$  бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O_{3Mn} - Mn_3O_4 \rightarrow MnO$  бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O_{4Mn} - MnO \rightarrow Mn$  бойынша фазалық өзгеру кезеңінде газдалған оттегінің массалық үлесі, кг/кг шихта;

$\Delta O_{Mn}$  – марганец оксидтерінен газдалған оттегінің жалпы мөлшері, кг/кг шихта;

$\Delta Q$  – процесті жылумен қамтамасыз ету;

$\Delta S^0$  – стандартты энтропия өзгерісі, Дж/моль·К;

$\Delta t$  – уақыт айырмашылығы, мин;

Осы мақалада келтірілген физикалық мөлшердің өлшемдері МЕСТ 8.417-81 «Өлшеудің әр түрлі аймақтарындағы қондырғыларды қолдану» сәйкес қабылданады. Бір рет немесе аз қолданылған анықтамалар, белгілер мен қысқартулар жұмыс мәтінінде түсіндіріледі.

## КІРІСПЕ

**Шешілетін ғылыми немесе ғылыми-технологиялық мәселелердің заманауи жәй-күйін бағалау.** Индустрияның көзі - конструкциялық болат өндіру, темір және болат металлургиясын іргелі ғылымдар саласына қосады. Гематитті, магнетитті және кешенді теміркендік болып бөлінетін шикізаттардың химиялық және минерологиялық құрамы күрделі болуы, оларды өндеген кезде әртүрлі маркалы болат алынуына басты себеп. Кешенді темір рудасын өңдеу шикізаттан тек қана темір ғана емес, сондай-ақ легірлеуші металдарды бөліп алу қажеттілігіне және мүмкіндігіне байланысты үлкен практикалық маңызға ие.

Кешенді темір-кендік шикізаттарының арасында титан-магнетит пен ильменит кендері құрамында ванадий, титан, аздап марганец және хром сияқты бағалы металдар кездесетіндіктен ерекше орын алады.

Титан, темір тәрізді, жер қыртысында кең таралған және  $TiO_2$  оксиді түрінде кездесетін металл. Бірақ темір оксидтерінен айырмашылығы титан диоксидінің химиялық беріктігі бірнеше есе жоғары. Сондықтан титан оксидін редуциялау және металдық титанды немесе титанды қорытпаны өндіруде үлкен кедергі болып табылады.

### **Тақырыптың өзектілігі.**

Қазақстан аумағында өңделетін ильменит және зерттелген, бірақ өңделмейтін титан-магнетит кендері кездеседі. Ресей аумағында (Орал ауданында) титан-магнетиттің ірі кен орны зерттелген және өңделеді, құрамы 56,0-62,0% темір; 4,0-5,0%  $TiO_2$ , 0,50-0,6%  $V_2O_5$  және 0,12-0,15% Mn-тен тұратын титан-магнетит концентратын Качканар ТБК-ты және Евраз «НТМК» ірі металлургиялық комбинат өндіреді. Титан-магнетит шикізатын өңдеу технологиясы ванадий шойынын балқытып алу және ванадий шойынынан ванадийді бөліп алуға бағытталған. Бұл жағдайда титанның редуциялануы және титан карбидтерінің пайда болуы елеулі қиыншылықтар туындатады. Сондықтан темір, ванадий, титанды тізбектей редуциялау процесін ғылыми зерттеу, титан-магнетит пен ильменит концентраттарын өңдеу технологиясын жасақтау *өзекті мәселе* болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты:** көпкомпоненті оксидті жүйеден металдардың тізбектей редуциялануы бойынша эксперименттік зерттеулердің нәтижесін алу, темір, ванадий, марганец, хром, титан металдарының тікелей редуциялану кинетикалық сипаттамаларын және бағалы легірлеуші металдармен табиғи легірленген болат үлгілерін алу болып табылады.

### **Негізгі зерттеу міндеттері:**

- ильменит және титан-магнетит концентраттары сияқты көпкомпоненті оксидтік материалдардан лабораториялық шихта үлгілерін дайындау жұмыстары;

- әр металдың оксидтерінің химиялық байланыстарының термодинамикалық көрсеткіштері негізінде металл оксидтерінің беріктік

сипаттамаларын бағалау және редукциялық реакциялардың нәтижесінде металл оксидтерінен газдалатын оттегінің мөлшерін анықтау;

- өңделетін металдарды толығымен редукциялау үшін жұмсалатын қатты көміртегінің стехиометриялық шығынын есептеу, металдарды тікелей редукциялау процестерін жүргізу үшін кен-көмір қоспасының үлгілерін дайындау және металданған материалдар алу;

- күрделі және қиын міндет – редукциялап-балқыту процесін ұйымдастыру, материалдың лабораториялық үлгілерін дайындауды, сонымен қатар лабораториялық балқыту қондырғыларын дайындау және сынау, олардың температуралық және жылу жағдайын реттеу жұмыстарын қамтиды. Алынған нәтижелерді талдау және оларды ғылыми басылымдарда жариялау.

### **Ғылыми зерттеулердің теориялық негіздері.**

Ильменит және титан-магнетит концентраттары сияқты қиын өңделетін концентраттардан металдарды редукциялау процесінің ғылыми зерттеулерін ұйымдастыру, біріншіден, қатты көміртекті редукциялаушы реагент ретінде пайдалануға негізделген, сондықтан теориялық зерттеу негіздері металды редукциялаудың белгілі механизмдерін талдау арқылы анықталады. Екіншіден, ұсынылған механизмдер арасындағы қайшылықтар оларды іргелі ғылыми ережелердің негізінде терең талдауды қажет етеді.

Белгілі адсорбция-автокатализаторлық механизмі (ААКМ) газ түріндегі редукциялаушы реагенттердің адсорбциясына негізделген және редукциялаушы реагент ретінде СО, Н<sub>2</sub> газдарынан тұратын ыстық редукциялаушы газды (ЫРГ) пайдалануды ұсынады. Осы механизмді негізінен шахта пештерінде ЫРГ бен шихтаның қарама-қарсы ағындық қозғалысын ұйымдастыру қажеттілігіне байланысты пайдаланады. Бұл процесті іске асыру үшін темір кенін жентектеу және оларды ірілігіне байланысты сұрыптау процестеріне техникалық шарттар (ТШ) ұсынылды, нәтижесінде шихтаның ұнтақ қалдықтары жинақталды.

Осы механизмде редукциялаушы реагент ретінде қатты көміртекті пайдалансақ, қатты көміртегі бөлшектерінің металл оксидтерімен арасындағы байланыс - диффузиялық өзара әрекеттесуімен шектеледі, сондықтан нақты нәтиже бермейді.

Қарастырылып отырған механизм бойынша кесектелген шикізаттар қабатында ЫРГ ағыны арқылы металдарды редукциялау процесін тәжірибелік зерттеген кезде процесс диффузиялық режимде ірі кесектің сыртқы бетінен ішкі орталық бөлігіне қарай жүретіндігі байқалады. Бұл практикада шахталық пештерде кендік шикізаттарды металдандыру және домна пешінде редукциялап-балқыту процестерін шамамен 6-7 сағат жүргізу қажет екендігінен анық байқалады.

Металдарды металдандырудың белгілі механизмдеріне жаппай шолу барысында іргелі ғылым жаңалығына негізделген және әрекеттесуші реагенттердің молекулалық қозғалысына емес, электрондық ағын деңгейіне негізделген жаңа «диссоциация-адсорбциялық механизмі» (ДАМ) туындайды. Оксид және редукциялаушы реагенттердің әрекеттесуі ең алдымен редукционер реагент – донор ретінде, ал металл оксиді – акцептор ретінде қызмет ететін

іргелі ғылым «донор-акцептор механизмі» принципіне негізделген электрон ағынының тасымалдануымен басталады. Осыған байланысты БРГ-ң және қатты көміртегінің валенттілік мәніне және бос электрондар санына байланысты редуциялаушы потенциалының бағасы анықталады. БРГ, СО және  $H_2$  компонентерін бұлай бағаласақ, олар екі валентті электронға ие, ал қатты көміртегінің атомы төрт валентті электронға ие және де кристалл торының аралық қашықтықтарындағы бос электрондар саны өте көп. Бұл жерде редуциялық реакцияларда молекула қозғалысы емес электрондар ағынының қозғалысы негізгі рөлге ие. Сондықтан қатты көміртегінің жанасу-диффузиялық әрекеті қарапайым көріністі береді.

Қазіргі уақытта жаңа механизм (ДАМ) негізінде металдарды тікелей редуциялау және жоғары сапалы болаттар мен қорытпаларды өндіру процестері дамып келеді.

#### **Эксперименттік зерттеу әдістемесі:**

- металды редуциялау процестерінің механизмі мен кинетикасы туралы заманауи теориялық ережелерді талдау негізінде эксперименттік зерттеулерді тізбектей ұйымдастыру әдістемесі жасақталды;

- титан-магнетит, ильменит концентраттарынан және көміртекті редуциялаушы реагенттен құралған кен-көмір шихтасын дайындау әдістемесі жасақталды;

- электр-вибрациялық ұнтақтағышта фракциясы 1,0 мм төмен дисперсті кен-көмір шихтасын алу әдістемесі;

- шихтаның оксид бөлігінің бір бірлігіне жұмсалатын көміртекті редуциялаушы реагенттің шығынын анықтау әдістемесі;

- металдың қатты фазада редуциялану процесінің температуралық-жылулық режимін реттеу, бос және еріген көміртегі арқылы металдарды тікелей редуциялау процестерін ұйымдастыру әдістемесі.

#### **Зерттеудің ғылыми жаңалығы:**

- темір, ванадий, марганец, хром және титанның сәйкес металл оксидтерінің химиялық беріктігіне және жүйенің температурасына байланысты тізбектей редуциялану заңдылықтары анықталды;

- әрбір жоғары тотықтан металға дейін қатты көміртегімен тізбектей-фазалық өзгеріс арқылы редуцияланған металдың редуциялану процесінің кинетикалық көрсеткіштері алынды;

- реакция өнімі-газдың құрамы ( $CO$ ,  $CO_2$ ) оксидтердің фазалық түрленуіне тәуелді түрде тізбектей өзгеретіндігі анықталды, оның мәні шихта құрамын және балқытылып алынған металдағы фазаларды реттеу кезінде маңызды болып табылады;

- алынған нәтижелердің негізінде қиын өңделетін кешенді титан-магнетиттік және ильменит концентраттарынан тікелей легіріленген болат алу технологиясы жасақталды.

#### **Қорғауға ұсынылатын жаңалықтар:**

- металдарды қатты көміртегімен тікелей редуциялау үшін көпкомпонентті оксидті шикізатты тандау;

- көпкомпонентті оксидті жүйелерден металдарды тікелей редуциялаудың теориялық зерттеулерінің нәтижелері;

- эксперименттік зерттеулер жүргізу үшін көпкомпонентті оксидті жүйелер мен редуциялаушы реагенттерден лабораториялық үлгілер дайындау;

- ильменит пен титан-магнетит концентраттарынан бос көміртегі арқылы металдарды тікелей редуциялау процесінің эксперименттік зерттеулерінің нәтижелері;

- ильменит пен титан-магнетит концентраттарынан еріген көмір арқылы металдарды тікелей редуциялау эксперименттік зерттеулерінің нәтижелері;

- редуциялап балқыту процесі және хром, марганец, титан, ванадиймен легіріленген болат алу процесінің нәтижелері;

- титан-магнетит концентратын өңдеу технологиясы және табиғи легіріленген болат алуға арналған редуциялап-балқыту процесін ұйымдастыру.

**Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелердің ғылыми маңыздылығы:**

- әлемдік практикада алғаш рет темір және құнды металдар мен титанның аз мөлшерінің тікелей редуциялануы жүретін, титан-магнетит, ильменит концентраттары мен көміртекті редуциялаушы реагенттің стехиометриялық есептелген қоспасынан көмір-кен дисперсті шихтасын дайындау ұйымдастырылды, нәтижесінде титан көміртектеніп карбидтерді түзбейтіндігі анықталды.

Тікелей редуциялау процесінің кинетикасын зерттеу нәтижелері бойынша титанның қосымша редуциялануы және оның металдағы концентрациясын 0,3-5,0% аралығында реттеу мүмкіндіктері белгіленді.

**Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелердің практикалық маңыздылығы.**

Эксперименттік зерттеулердің нәтижелерін сараптау негізінде титан-магнетит пен ильменит концентраттарын тікелей үздіксіз редуциялап-балқыту процесі бойынша өңдеу және марганец, хром, титан, ванадиймен табиғи легіріленген болат алу технологиясы жасақталды.

Әлемдік тәжірибеде алғаш рет құрамында ванадийдің концентрациясы  $[V] = 0,06-0,13\%$  болаттың үлгісі алынды. Сараптау әдістері арқылы оттекті-конвертер әдісімен алынған болат құрамымен салыстырған кезде редуциялап-балқыту әдісімен алынған табиғи легіріленген болаттың құрамында тотық қосылыстары болмайтындығы анықталды, бұл көрсеткіш алынған болат өнімнің негізгі практикалық маңызы.

**Ғылыми даму деңгейі.** Ильменит және титан-магнетит концентраттарын пайдаланып көпкомпонентті оксидті жүйеде металдардың тікелей редуциялану кинетикасын ғылыми зерттеу, осы салада жарияланған халықаралық баспа сөздерде заманауи ғылыми даму күйіне және артықшылықтары мен кемшіліктеріне негізделген соңғы нәтижелерге бағытталды.

Күрделі оксидті жүйеде металдарды редуциялау процесінің кинетикалық заңдылықтарын анықтау және легіріленген болат үлгілерін алу үшін ұйымдастырылған теориялық және эксперименттік зерттеулер ғылыми-техникалық әдістеменің жоғары деңгейін растайды және осы мақсатқа жетуді қамтамасыз етеді.

#### **Диссертация тақырыбы бойынша еңбектер:**

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 13 баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде 3 ғылыми мақала Web of Science Core Collection (Scientific and Production Technical Journal Metallurgist (Russia) **IF-0.243**) және Scopus (Steel in Translation (United Kingdom) (**IF-0.232**) - International Journal of Chemical Sciences (**IF-0.229**)) базасына кіретін журналдарда, 4 мақала ҚР БЖҒМ мен Білім саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда («Основы и перспектива развития восстановительной плавки стали» мақаласы Металлы ж., 2018ж, №2 санына басылымға қабылданды. Баспадан анықтама алынған – Қосымша Г) жарияланды. Диссертациялық жұмыстың негізгі жаңалықтары мен нәтижелері Халықаралық ғылыми конференцияларда:

- XIV International scientific Congress Machines. Technologies. Materials: Year I, Issue 4(4), Vol. IV, Technologies. Varna, Bulgaria. 13-16.09.2017;

- Наука и инновация в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: V Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында МЦНС «Наука и Просвещение» -5 тамыз 2017; Пемза қ., Мәскеу;

- Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса». 27-28 сәуір, 2017, Алматы, Қазақстан;

- VII Халықаралық ғылыми-практикалық конференция «Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации». 15 қараша 2017, Пенза қ., Ресей жарияланды.

Жұмыста зерттеу барысында алынған:

- металл оксидтерін қатты көміртегімен редуциялау процесінің «Диссоциация - адсорбция механизмінің» жаңа ғылыми нәтижелері;

- қиын өңделетін титан-магнетит концентраттарын кешенді өңдеуге арналған жаңа жоғары тиімді технологияның ғылыми негіздері;

- легіріленген болатты тікелей алу процесінің жаңа нәтижелері

«Қара және түсті металлургияның шикізат ресурстарын өңдеудің заманауи және перспективті технологиялары», «Конструкциялық материалдарды модификациялау және легірілеу» пәндерін оқыған кезде «Металлургия» және «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандықтары бойынша студенттер, магистранттар, докторанттар дайындауда қолданылады.

# 1 ТИТАН-МАГНЕТИТТІ ТЕМІР КЕНІ ШИКІЗАТЫН МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІНІҢ КҮЙІНЕ ШОЛУ

## 1.1 Титан-магнетит темір кені шикізатының ресурсы

Титан-магнетиттер темір кені шикізаттар арасында көп таралған түрі болып табылады, олардың барланған қоры барлық темір кені шикізатының 65 % алады. Химиялық және минералдық құрамы бойынша олар кешенді кен қатарына жатады, құрамында келесі минералдар болады [1]:

ильменит  $\text{FeTiO}_3$  (36,8 % Fe, 31,6 % Ti; 36,6 % O) ~ 30 %;

магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  немесе  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (74,4 % Fe; 27,6 % O) ~ 50 %;

гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (70 % Fe; 30 % O) ~ 15 %;

титан-магнетит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  (бай кендерде 10-17%  $\text{TiO}_2$ , кедей кендерде 5-8%  $\text{TiO}_2$ ).

Ильменит әдетте магнетит шикізатының құрамында кездесетін минерал.

Титан-магнетитті кешенді темір кені шикізатының құрамында темір тотықтарынан басқа, 4-18 % дейін  $\text{TiO}_2$  және 0,1-0,8 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  болады. Бұл кендерде ванадийдің кездесуі, жер қыртысында ванадийдің біріншілік тотық күйі - үштотығы  $\text{V}_2\text{O}_3$ -не байланысты, ол көптеген негізгі жер жарып шыққан жанартау жыныстарының құрамына кіреді [2], амфиболаларда –  $(\text{Me}^{1+,2+})_2(\text{Me}^{2+,3+})_5[(\text{OH},\text{F})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$  – (0,03 – 0,06 %), пироксендерде –  $(\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$  – (0,07 – 0,08 %) және биотиттерде –  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3[(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}]$  – (0,07 – 0,127 %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Дифференциациялау кезінде магмаларда  $\text{V}_2\text{O}_3$  түрінде кездесетін ванадийдің бір бөлігі магнетитте  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  тотығын изоморфты алмастыра отырып немесе темірмен электрондық қабықшасының құрылысы мен иондық радиус өлшемдерінің (Fe үшін – 0,67 Å, V үшін – 0,65 Å) өте ұқсастығы салдарынан торына кіре отырып, кен аймақтарына бөлінеді.

*Ильменит* – темір титанаты  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ , аса кеңінен таралған минерал. Алғаш рет ол Уралда, Ильмен тауында байқалды, түсі қоңыр немесе қара-қоңыр, тығыздығы 4,56-5,21 г/см<sup>3</sup>. Желге ұзақ мұзілуі кезінде ильменит аризонит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ) пен лейкоксенге ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) өзгереді. Бұл кейбір ильмениттерде  $\text{TiO}_2$  аса жоғары мөлшерімен түсіндіріледі (52,66 %  $\text{TiO}_2$ ) [1]. Ильменит концентраттары әдетте шамамен 60% титан қостотығынан, 23%-тен көп емес темір (II) тотығынан және 2 %-тен көп емес кремний қостотығынан тұрады [2].

Ильменит құмдарының ірі кенорындары Үндістанда, Австралияда, Индонезияда, Африкада, Оңтүстік Америкада, АҚШ пен ТМД-да табылған. Әдетте ильменит магнетитпен тығыз байланыста болады және *титан-магнетит шикізатын* құрайды.

Титан-магнетит кендері – темір, ванадий мен титанның маңызды өнеркәсіптік көзі. Темір, ванадий және титанмен қатар, бұл кендер кейбір түсті, сирек және асыл металдардың жоғары мөлшерімен ерекшеленеді [3].

**Ұқсас шикізат ресурстары Қазақстан мен Ресейде кездеседі.** Қазақстан жер қойнауында табылған темір-титан кені салыстырмалы өзгешелігімен сипатталады және бірқатар құнарлы шашыранды кенорындарымен бірге кездеседі: Сәтбаев (ШҚО), Шоқаш (Ақтөбе обл.) және Обухов (СҚО). Барланған кенорындары концентрат алу үшін игерілуде, ал олардың қорлары өңдеу кәсіпорындарын жүз жыл бойы шикізатпен қамтамасыз етуге қабілетті [4, 5]. Ильменит концентраттарын Өскемен титан-магний комбинаты («ӨТМК» АҚ) мен Ақтөбе ферроқорытпалар зауыты (АқтФЗ, «ТНК«Казхром» АҚ) кәсіпорындарында өңдейді.

Ақтөбе облысының минералды-шикізат базасы өте кең. Оның аймағында хромның, 55% никель, 40% титан, 4,7% мырыш, 3,6% мыс және 2% алюминийдің айтарлықтай барлық қоры жиналған [6].

Сонымен қатар Қазақстанда зерттелген, бірақ өңделметін жаңа титан-магнетиттік шикізат базасы – Тымлан кен аймағы бар, бұл кенорнындағы концентраттың құрамы: 53,03 % темір, 16,43% титан оксиді, 0,22% ванадий оксидінен тұрады [7].

Осы кендердің қоры Ресейде де көп (Урал, Сібір, Қиыр Шығыс, Карелия, Кольск). Титанмагнетиттің ірі кенорындары Уралда бұрыннан белгілі (Гусевогорск, Қашқанар және т.б.). 1963 ж. бастап Гусевогорск кенорнының негізінде Қашқанар ТБК-ы жұмыс істейді. Гусевогорск кенорнында жылдық кен алу көлемі соңғы он жылда 32-45 млн.т. құрайды [8].

Титан-магнетит пен ильменит темір кенінен негізгі металдар темір, ванадий, титан мен қоспа металдар - марганец, хром бөлініп алынады. Оларды өңдеу технологиясы аталған металдардың редуциялануына байланысты [9].

## **1.2 Кешенді титанмагнетит темір кені шикізатын өңдеу технологиясының заманауи күйі**

Титанмагнетит кен орындарының зерттелуі және олардың металлургиялық сипаттамалары оларды домнада балқытып шойын алу үшін пайдалануға болатындығы өткен ғасырдың бірінші жартысында Америка мен Швецияда, кейіннен Ұлыбританияда көрсетілді [10]. Осы сатыда домна шихтасына титанмагнетиттерді қарапайым теміркені шикізатының қоспасымен енгізеді, нәтижесінде титан оксиді аз домна шлактарын алынады және балқыту процесі кедергісіз жүреді [11].

Домна пешінде титанмагнетиттердің алғашқы тәжірибелік балқытылуы 1897 ж. Видлицк зауытында жүргізілді. Балқыту нәтижесінде құрамында 7-8%  $TiO_2$  бар шлактар алынды және балқыту процесінде қиындықтар байқалмаған [11]. 1900 ж. Уралда Юбрышка титанмагнетит кенорнының негізінде домнада шойынды балқыту зауыты құрылды. Бірақ домнада балқытуда қиын балқытын юбрыш кенін пайдаланылғандықтан зауыт жұмысын тоқтатты [12]. Кейін осындай титан-магнетит кендерін тәжірибелік және өнеркәсіптік өңдеу нәтижесінде құрамында 2-8 %  $TiO_2$  бар шлак алуға болатындығы анықталды.

Кусинск кенорнының ильменит концентратын пигментті титан қостотығын алу үшін қолданады, ал магнетит концентратын Первоурал кенорнының титан

мөлшері төмен титан-магнетит концентратымен бірге Чусовой металлургиялық зауытының домна пештерінде алынған шойыннан ванадийді қайта балқытады [10]. 50-ші жылдары көптеген титан-магнетит кенорындарының бағалануы мен барлануы жүргізілді. Бірақ титан мөлшері төмен Гусевогор кенорнының кендері өндеуге арналған Қашқанар ТБК ғана іске қосылды, бұл ванадий тапшылығын толтыруға және теміркені базасын кеңейтуге мүмкіндік берді [13].

Жоғарыда аталған металдардың ішінде аса қызығушылық тудыратыны, титанмагнетит концентраттарында оның мөлшері (0,30-0,50 %) аз болғандығына қарамастан, ванадий болып табылады,

Ванадийдің өнеркәсіптік қолданылуы жетекші орындардың бірін алады. Ерекше мәнге ол микролегірлеуші элемент ретінде ие болды, оның тіпті аз мөлшерде (0,03-0,15 %) қосылуы болат пен шойындардың эксплуатациялық қасиетін арттырады [14, 15]. Титан негізіндегі қорытпаларда ванадий мөлшері кейде 17 % дейін жетеді. Ракета, космос пен атомдық техникада қолданылатындықтан бұл қорытпалардың келешегі зор [16].

Осыған байланысты титан-магнетит темір кені шикізатының өңделуі домналы балқытуда кеңінен таралған [17-23]. Алайда титан-магнетиттердің домнада балқыту процессі қарапайым темір кені шикізатын балқыту технологиясынан титан қостотығының мөлшері жоғары болуымен ерекшеленеді, бұл шлак түзілу мен титанды тікелей редуциялау процесіне қосымша кедергілер тудырады.

Домна пешінің температуралық шарттарында титан тотықтарының гаммасы ( $TiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ ) түзіледі, олар қиын балқытын қосылыстар – карбонитридтердің түзілуіне себепші болады. Соңғылары фазааралық шекараларда және кокс бетінде жиналады, металл тамшыларының коагуляциясын қиындатады [19]. Мұның салдары шойынның шлакпен ауқымды жоғалуына, ошақтың дренаждық қасиетінің нашарлауына себеп болады [20], нәтижесінде ошақта жылжымалылығы аз қиын балқытын массаның қалыптасу шарттарын тудырады. Сондықтан домна өндірісінің әлемдік тәжірибесінде шихтада  $TiO_2$ -нің рұқсат етілген мөлшерін 10 кг/т шойын шамасымен шектеледі [21].

Бастапқы кенде титан қостотығының мөлшерінің жоғарылауы, сондай-ақ өндірістік ақаулар (шығарудың кідіруі, баяу жүрістер, тұрып қалулар мен бітелу түрінде) ошақта титан карбонитридтерінің өсу процестерін күшейтеді және жылдамдатады, домна пешінің жұмысы тұрақсыз болады және ошақтың тұтқырлы балқыма массасымен жиі бітеліп қалуымен сипатталады. Сондықтан титанмагнетиттерді өндеу тиімділігінің қоры негізінен шлак режимінің жетілдірілуіне байланысты.

Титанды темір кені материалдарының құрамында кездесетін титан қостотығы ( $TiO_2$ ) домна пешінде келесі реакциялар бойынша ретпен редуцияланады:



Келтірілген реакциялардың термодинамикалық талдауының көрсетуі бойынша титан тотықтарының редукциясы 1300 °С температурада айқын жылдамдықпен басталады.

Алынатын металдық титан көміртегімен, сондай-ақ азотпен әрекеттесіп титан карбидтерін (TiC), карбонитридтері (TiCN) мен нитридтері (TiN) түзеді:



TiC түзілгенде үлкен жылу бөлінеді (239,694 кДж/моль). Оның түзілуіне көміртегінің TiO<sub>2</sub>-н әрекеттесуі жағымды әсер етеді. Түзілетін қосылыстардың балку температуралары аса жоғары – 3000 °С астам болып келеді (мысалы, TiC – 3420 °С). Домнада балқыту кезінде шойын мен шлак температурасын 1450 – 1500 °С деңгейінде ұстап тұратындықтан, аталған титан карбидтері мен карбонитридтері балқымаларда қатты фазалар түрінде болады.

Пештегі қалыпты процестің жүру барысында шамамен 7 – 10 % титан қос тотығы редукцияланады және металдық фазаға өте алады, бірақ металдың көміртектенуі мен кремнийдің қосымша редукциялануы артқан сайын, шойында титан ерігіштігі төмендейді және титанның артық мөлшері металдың шлакқа және шлақтың коксқа адгезиясын (жабысуын) арттыра отырып, металл-шлак, шлак-кокс жанасу беттерінде (қайта түзілушілермен бірге) концентрациялана отырып бөлінеді. Бұл кокс қабаты арқылы шлақтың нашар дренаждалуының себебі болады.

Пеш ошағында температура мен балқыманы ұстап тұру уақыты жоғарылаған сайын, TiC және TiCN түзілуі прогрессивті артады, нәтижесінде олар домна пешінің ошағында жиналалады. Титанның карбидті және карбонитридті қосылыстарының тығыздығы шойын тығыздығынан төмен (титан карбидінің тығыздығы 4,93 г/см<sup>3</sup>, ал шойын тығыздығы 6,9 г/см<sup>3</sup>), бірақ шлак тығыздығынан жоғары (шлак тығыздығы 2,8 г/см<sup>3</sup>). Қарастырылып отырған қосылыстар шойын мен шлакта ерімейтін үшінші фаза – греналь түзеді, ол шойынды шығару кезінде шлак тасымалдағышпен (яғни шлакпен жоғалады) және шойын тасымалдағышпен жоғалады, соңғысының футеровкасына бөлінеді. Бұл 1 т тауарлы шойын алу үшін жұмсалатын меншікті темір шығынының ұлғаюына себепші болады [24].

Шойын мен шлак балқымаларында титан карбидтері мен карбонитридтерінің қатты фазасы пайда болуының тағы бір кемшілігі бар. Бұл жағдайда түзілетін TiC және TiCN қабыршықтары шойын тамшыларының үлкеюіне кедергі жасайды, пеш ошағынан шойынды шығару кезінде басты тарату науасынан әкетілетін шойынның жоғалуының мәнін арттырады.

Шлак тұтқырлығының ұлғаюы мен шойын тамшыларының өлшемі кіші болғанда шлакпен металдың жоғалуының мәні артуы шлакта шойын

тамшыларының тұнуының жылдамдығының аздығына байланысты, ол Стокс теңдеуімен сипатталады (1.6-шы теңдеу):

$$W = (2/9)\{[g \cdot r^2 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{шл}})]/\eta\}, \quad (1.6)$$

мұндағы,  $W$  – шлакта шойын тамшыларының тұну жылдамдығы;

$g$  – еркін түсу үдеуі;

$r$  – шойын тамшысының радиусы;

$\rho_{\text{ч}}$  – шойын тығыздығы;

$\rho_{\text{шл}}$  – шлак тығыздығы;

$\eta$  – шлак тұтқырлығы.

Титан-магнетит шикізатын домна пешінде редуциялап балқыту технологиясы, ең бастысы ванадийлі шойын балқытуға бағытталған [23]. Ванадийлі шойын алу өндірісі Қашқанар титан-магнетит темір кені шикізатының негізінде НТМК-да игерілген.

Қашқанар типті кендерді магниттік сепарация тәсілімен байытады [13, 25, 26]. Кен байытудың технологиялық сұлбасы: үйінді қалдықтарды бөліп алу арқылы ірі фракциялы (15-10 мм) кендерді құрғақ магниттік сепарациялаудан, концентраттың екі түрін: темір мөлшері шамамен 60,6 % болатын ірі агломерациялық концентраттар (0,074-0 мм класының 75-80 %) және жентектер алу үшін темір мөлшері шамамен 62,7 % болатын ұнтақ (0,044-0 мм класының 85-90 %) концентраттар алу үшін екі немесе үш сатыда ұсақтау және ылғал магниттік сепарациялаудан тұрады. Қашқанар концентратының химиялық құрамы 2.1 кестеде көрсетілген.

Уралмеханобр зерттеулерінің көрсетуі бойынша, Қашқанар ТБК-да қолданылатын технологиялық байыту сұлбасында, титан, магниттік сепарацияның екінші және үшінші сатыларындағы қалдықтарда, ильменит түрінде шоғырланады. Осы қалдықтардан бөліп алу дәрежесі 4,42%, құрамында титан қосоксидінің мөлшері 41,92-43,96% болатын ильменит концентратын бөліп алу сұлбасы жасалды. Бір уақытта домнада балқыту үшін құрамы 26-27 % Fe, 7,5 % TiO<sub>2</sub> болатын титан-магнетит өнімі алынуы мүмкін (кеннен титан қос тотығының бөлінуі 0,46 % дейін). Алайда, есептеулердің көрсетуі бойынша бұл өнімдердің алынуы экономикалық тиімсіз.

Титан-магнетитін домнада балқыту процесін зерттеу барысында, шойын құрамында кремнийдің 0,2 – 0,4 % мөлшеріне сәйкес келетін оңтайлы жылулық режим орнатылды. Титан-магнетиттерді балқыту кезінде өтетін физика-химиялық процестер мен жылулық күйінің тұрақтылығы жоғары болғанда домна пешінің жұмысы тиімді жүреді. Бұл кезде пештің жылулық күйінің деңгейі, шихтада титан концентрациясы жоғары болған сайын, төмен болуы қажет [18]. Берілген жұмыс режимі карбидтің түзілуін тежейді. Дегенмен, процестің жүру уақыты ұзарған сайын гарнисаждың біртіндеп ұлғаюына, дренаждау қабілеттілігінің төмендеуіне және ошақтың бітелуіне әкеледі.

Соңғы уақытқа дейін НТМК-да, жоғарыда аталған жағымсыз сәттерді жоюға мүмкіндік беретін ванадийлі шойын балқытудан қарапайым қолданбалы

шойын алуға периодты өту тәжірибеленді [27]. Бұл алты домна пешінің жұмысы мен темір кенінің аса жеткілікті базасында мүмкін болды. Келешекте домна цехында 3 пеш қалады, ал қолданбалы темір кенінің агломератын өндіру мүмкіндігі қазіргі уақытта 2,5 есе төмендеді.

Дала шпаты мен сілтілі қосылыстар тәрізді шлакты сұйылтатын қоспалардың қолданылуы, тәжірибелік балқытуларда жоғары тиімділікті көрсетті [23, 28]. Алайда, олардың жоғары құны, қамту күрделілігі, алдын-ала дайындалуы мен шихтаға енгізілуі, сонымен қатар домна пешінің футеровкасына кері әсері, берілген технологияны өндіруге мүмкіндік берген жоқ.

Титан карбидінің түзілуімен күресудің (нақтырақ айтқанда, карбидті қосылыстарды ыдыратудың) жеткілікті тиімді құралы - домна пешінің жоғары температуралық зонасына қатты тотықтырғыштар енгізу болып табылады. Мұндай тотықтырғыштарға қиын редуцияланатын материалдар, мысалы, дәнекерлеу шлактары жатады. Дәнекерлеу шлактары домна пешінің шихтасына енгізілген және енгізілуде [27]. Аз кеуекті макроқұрылымының, сонымен қатар онда қиын редуцияланатын фаялит мөлшері жоғары болғандықтан, темір шала тотығының көп мөлшері ошаққа түседі, алайда шлак тұтқырлығының төмендеуін қамтамасыз ететіндей, титан карбидіне ешбір әсер еткен жоқ:



Комбинатта қысу цехтары жабылғаннан кейін, мұндай материалдардың пайдаланылуы, тек сырттан сатып алу жолымен мүмкін болды, бұл қиынға түсті.

Титан-магнетиттерді домнада балқыту процесінде қызықтыратыны, титан карбидінің түзілуін алдын-алу (немесе минимизациялау) арқылы, ванадийді шойынға аса толық бөліп алу болып табылады. Ванадийдің шойынға өту дәрежесі - шлак негізділігі, оның мөлшері, шойын температурасы мен т.б. сияқты көптеген факторларға тәуелді.

Шет елдерде титан-магнетит кендерін электрлі балқыту, олардан ванадийді гидрометаллургиялық бөліп алу, ары қарай титан мөлшері жоғары болатын концентраттар алу үшін күйдіру, кейіннен электрлі балқыту арқылы редуциялап күйдіру және кеннен ильменит пен магнетитті жеке концентраттарға механикалық бөлу процестері сыналды [10]. Сол жылдары Уралдың темір-титан кендерін металлургиялық бағалау мен өңдеу бойынша зерттеулер басталды. Бұл жұмыстар үш бағытта жүрді [12, 29]: домнада балқыту, электрлі балқыту және темірді тікелей алу. Аса толық зерттеулер, Кусинск ильменит-магнетит кенорнының байытылмаған кендерін домнада балқыту [29, 30], сонымен қатар жеке ильменит пен магнетит концентраттарын алу және оларды домнада балқыту үшін пайдалану мақсатында өңдеу бойынша зерттеулер жүргізілді.

Титан мөлшері аса төмен болатын титан-магнетит концентраттары үшін қазіргі уақытта өнеркәсіптік масштабта өңдеудің біршама өзге әдістерін

қолданады: 1 – домнада өңдеу; 2 - бір сатылы электрлі балқыту; 3 – құбырлы пеш-электрлі пеш сұлбасы бойынша екі сатылы әдіспен балқыту; 4 – темірді тікелей алу әдісі - Крупп-Ренн-процесі; 5 – ванадий бөліп алудың гидрометаллургиялық әдісі.

Темір-титан кендерін домнада балқытудың принципіалды мүмкіндігі бұрын орнатылды [29, 30, 31-34]. Алайда, титан мөлшері жоғары (> 50 %  $TiO_2$ ) болатын шлактардың алынуын қамтамасыз ететін,  $TiO_2$  жоғары мөлшерімен титан-магнетиттерді домна пешінде өңдеу процесін тәжірибеде жүзеге асыру жетістікке әкелген жоқ. Өнеркәсіптік деңгейде Нижний Тагиль металлургия комбинатында, жентектер мен агломерат түрінде кесектелген, Қашқанар ТБК-ның титан-магнетит концентраттарын ( $TiO_2$  мөлшері 2-3%) домнада балқыту жүзеге асырылады.

Концентраттар мен соңғы шлактарда  $TiO_2$  мөлшері, өзіндік өнімге бөліп алу тұрғысынан өнеркәсіптік қызығушылық көрсетпейтіндігіне қарамастан, титан тоғының кездесуінің өзі кесектеу өнімінің қасиеттеріне де, домнада балқыту технологиясына да белгілі бір із қалдырады. Мысалы, Нижний Тагиль металлургия комбинатының шлактарында  $TiO_2$  мөлшері 8-12 % деңгейінде болған кезде, балқыту өнімдерін шығаруға байланысты қиындықтар байқалды. Бұл қиындықтар, домна пешінде титан қостотығының редуциялануына және балқыманың гетерогенділігі мен «греналь» түзілуіне әкелетін, шойын мен шлакта аз еритін, қиын балқытын титан карбидтері мен карбонитридтерінің түзілуіне байланысты болады [35, 36]. Осы себептен ошақтың үйілуі болады, балқыту өнімдерінің шығарылуы, шлак фурмаларының күйімі күрделенеді. Пештің жылулық күйін реттеу бойынша тек арнайы шаралардың жүргізілуі [37], шойын мен шлақтың қалыпты шығарылуын дұрыстауға мүмкіндік берді. Бастапқы материалдарда титан қостотығының мөлшері жоғарылаған кезде, домнада балқыту жүргізу қиындықтары артады.

Шикізатты тікелей бір сатыда электрлі балқыту тәсілі, кеннен компоненттерді аса толық кешенді бөліп алуға мүмкіндік береді. Ол үшін темір-титан кендері мен концентраттарының кез келген түрлері, және ең бастысы титан мөлшері жоғары болатын концентраттар жарамды болады. Электр пешінде балқыту кезінде түзілетін шлактар құрамында титанның кез келген мөлшерде болуы, домна процесімен салыстырғанда, оның жұмысына жағымсыз әсерін тигізбейді. Концентраттарда титан мөлшері жоғары болған сайын, шлактарда титан мөлшері соншалықты жоғары және олардан титан бөлінуі тиімдірек болады. Ванадий, балқыту кезінде шойынға өтеді, одан ол жеңіл бөлінеді. Тікелей электрлі балқыту әдісі жеткілікті қымбат тұратын және қуатты көп қажет ететін болып келеді, сондықтан кейіннен шлактардан металды титан алу үшін, оларға тек ильменит концентраттарын өңдеу экономикалық тұрғыдан тиімді. Пигментті титан қос тотығын өндіру үшін біздің елде оны пайдаланбайды.

ВНИИЦветмет зерттеулерімен [38], «Қараөткел», «Бектемір» (Сатпаев), «Песчанка» және «Тобол» кенорындарының ильменит кенін байыту технологиясын жасау бойынша ауқымды көлемде жұмыс жасалды. Аталған

кенорындар кенінің сипатты ерекшелігі - фосфор мен хром тотығының төмен мөлшері болып табылады. Кенде каолин сазбалшығының мөлшері жоғары (50%-дан астам) және  $1\text{м}^3$ -қа 20-50кг ильмениттің салыстырмалы мөлшері аз болғандықтан, Қараөткел мен Бектемір кенорындарының титан шикізатын өңдеу күрделі болады. ВНИИЦветмет операцияның тұрақты көрсеткіштерін қамтамасыз ететін, кенді уату мен шаю технологиясын жасады және жартылай өнеркәсіптік шарттарда сынақтан өткізді. Қараөткел кенін байытудың ілеспе өнімдері каолин сазбалшығы, ильменит, циркон, слюда, дала шпаты мен кварц концентраттары болып табылады. Бастапқы кеннен 55% немесе шайылған құмнан 82% бөлінуі кезінде, ильменит концентратының құрамында 50%  $\text{TiO}_2$  болады. Бұл кезде орнатылғандай, «Бектемір» (Сәтбаев) кенорнының кендерінде  $\text{TiO}_2$  мөлшері 1,87-4,28%, ал шаймаланған құмда 5,36-8,71% құрайды. Кен байытудың технологиялық сұлбасы: уатуды, ірілік класы 40 мкм бойынша шламсыздандыруды, ильменит (49,4-52,8%  $\text{TiO}_2$ ) пен коллективті концентраттарды бөлу арқылы гравитациялық және магниттік сепарацияны қамтиды [38]. Сәтбаев кенорнының ильменит концентраты темір тотығының жоғары мөлшерімен және ванадийдің 0,6% дейін мөлшерімен сипатталады. Сәтбаев кенорнының ильменит концентраттарының физика-химиялық және металлургиялық қасиеттерін зерттеуге отандық авторлардың көптеген жұмыстары арналған [39-41].

Ильменит концентраттарын пештен тыс алюминотермиялық редукциялау технологиясы, жинамалы металлургиялық ошақта жылу келтіруінсіз ферротитанды балқытуға негізделген. Процестің қалыпты жүрісін қамтамасыз ету үшін шихта термиялылығы 71-92 кДж/г-атом аралығында болу керек. [42] жұмыс деректері бойынша, ферротитан өндірісінің көлемі, алюминотермиялық қорытпалардың жалпы шығарылуының 64%-ын құрайды. Ильменит концентратын алюминиймен редукциялау  $\text{TiO}$  тотығының түзілуімен сатылап өтеді. Титан монототығы айқын көрінетін негізгі қасиеттерге ие және әктас жетіспеген жағдайда ол глиноземмен бірге  $\text{TiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  типті қосылыс түзе алады. Шихтада негіздік тотықтың  $\text{CaO}$  кездесуі  $\text{TiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ыдырауына және  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  түзілуіне әсер етеді. Керісінше, әктастың артық мөлшері,  $\text{TiO}_2$  белсенді қышқыл тотық болғандықтан, перовскит ( $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ) түзілуіне әкеледі. Осы себептен, балқымада  $\text{TiO}_2$  активтілігі төмендейді және титанның редукциялану дәрежесі азаяды. Шихтада әктастың оңтайлы мөлшері, берілетін алюминий массасының 20%-ы болып табылады [4, 39, 40]. Негізінен соңғы шлак үш тотықтан  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  және  $\text{CaO}$  тұрады (олардың қосындысы 95-99% дейін жетеді).

[43] жұмыста ильменит концентраттарын алюминотермиялық редукциялау бойынша зертханалық зерттеулер жүргізілді. Балқытуларды кедергі пешінде және екі электродты доғалы электр пешінде жүргізеді. Балқыту нәтижелері бойынша оттегінің 2-3% және алюминийдің 5-7% мөлшерімен ферротитан Fe-(40-70)%Ti құймалары алынды. Титанның қорытпаға бөлінуі 75-87% құрайды, ал шлактарда титан тотығының қалдық мөлшері 5-15% аралығында болады.

[44] авторларымен ильмениттен жоғары пайыздық ферротитан алудың екі сатылы электрлі пеште өңдеу тәсілі жасалды. Бірінші сатыда титан тотығының жоғары мөлшерімен және темір тотығының аз мөлшерімен титан шлактарын алады. Процестің екінші сатысында, бірінші сатыда алынған ұнтақталған шлактан және алюминий ұнтағынан тұратын шихтаны дайындайды. Дайын қоспаны металды қабықшаға тиейді және кейіннен оны шлакты электрлі қайта балқыту қондырғысында шығындалатын электрод ретінде пайдаланады. Шығындалатын электрод, жоғарыда көрсетілген шихтадан жасалған толтырғышпен толтырылған металды қабықша болып келеді. Оны тоқ көзінің оң полюсіне қосады және тоқ көзінің теріс полюсіне қосылған табанына жанасқанға дейін, балқыту тигелінің астында орналасқан флюс өлшендісіне түсіреді. Электродтың тигель табанымен жанасуын жүзеге асырғаннан кейін, кернеу береді және оңтайлы электрлік көрсеткіштерімен (тұрақты жануымен) электр доғасы түзілгенге дейін шығындалатын электродты жоғары көтереді. Флюстің электркедергісі мен экзотермиялық редуциялау реакцияларынан жылу бөліну нәтижесінде, шығындалатын электродтың балқуы жүреді. Редуцияланған титан, түзілетін сұйық шлак қабаты арқылы өте отырып, тигель табанында жиналады. Шығындалатын электрод толық балқығаннан кейін, пештің электр қуатын өшіреді және балқыту өнімдерін суытады. Түзілген ферротитан құймасын шлактан босатады және алдыңғы балқытулардан кейін алынған басқа құймалармен бірге индукциялық пеште қайта балқытады. Алынатын құймалардың орташаланған химиялық құрамы, мас. %: 68,0-78,7 Ti; 19,3-30,0 Fe; 1,98 дейін Al, Si, Mn, V, S қоспалар болады.

Қазіргі уақытта титан магнетит кендері мен концентраттарын екі сатылы әдіспен балқыту тәсілі кеңінен таралуда, мысалы құбырлы пеш- электрлі пеш сұлбасы бойынша: концентраттың редуционермен қоспасын алдымен қыздырады және оның бір бөлігі көлбеу айналмалы пеште редуцияланады, ал кейіннен электр пешінде балқытылады [45]. Майда ұсақталған концентраттардың редуционермен қоспасын, айналмалы пешке тиеу алдында брикеттейді. Күйдіру процесінде титан қостотығының  $Ti_2O_3$  дейін редуциялануынсыз, темір тотықтарының редуциясы жүреді. Екінші сатыда, металл мен шлакты бөліп алу мақсатында, брикеттерді күйдіру кезінде алынған пісірінділерді доғалы электр пешінде редуционерсіз балқытады. Мұндай шарттарда балқу температурасы  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  болатын шлактар түзіледі.

Әдіс ильменит концентраттары үшін зертханалық шарттарда [46] және Пудожгор мен Медведев кенорнының титан-магнетит пен коллективті концентраттары үшін тәжірибелі-өнеркәсіптік шарттарында [47, 46] зерттелді. Редуциялау сатысы үшін айналмалы пештерді [48-51], қайнау немесе аспалы қабатты аппараттарды [52-54] пайдалана отырып, темір-титан кен материалдарын өңдеу және кейіннен кез-келген электр пештерінде бөліп балқыту сұлбаларының мұндай нұсқалары шетелде де зерттелген. Мұндай өңдеу өнімдері - шойын немесе болат және шлак (60-75 %  $TiO_2$ ) болып табылады, одан химиялық әдістермен титан қос тотығы бөлініп алынады. Екі сатылы сұлба бойынша, ильменит концентратынан аталмыш «Сорель-металлы»

мен титан шлактарын алатын, Сорель қаласында (Канада) орналасқан әлемдегі ірі зауыт жұмыс істейді. Зауыт тәулігіне шамамен 500 т металл мен құрамында 75 %  $TiO_2$  болатын 600 т титан шлактарын өндіреді.

Қазіргі уақытта екі сатылы процеспен ОАР-да Бушвельд массивінің темір-титан кендерін [55, 56], сонымен қатар Жаңа Зеландияда темір құмдарының темір-титан концентраттарын өңдейді [57-59]. "Хайвелд" фирмасы (ЮАР) темір мен ванадий бойынша салыстырмалы бай темір-титан кенін өңдейді. Тазартылған кесекті кен құрамында (масс. %):  $Fe_{общ}$  54;  $V_2O_5$  1,7;  $TiO_2$  13,2;  $SiO_2$  2,1 болады. Кенді алдын-ала редуциялау үшін өлшемі (4x60) м СЛ-РН типті он құбырлы айналмалы пештерді пайдаланады [60, 61]. Айналмалы пешке кенмен қатар, көмір, доломит және кварц тиейді:

Кесте 1.1 – Айналмалы пешке тиелетін компоненттер

Материалдардың атаулары	Шығыны, кг/т кенге	Ірілігі, мм
Көмір (күлділігі 16 %)	430	60-6
Доломит (30 % $CaO$ , 20 % $MgO$ )	220	32-6
Кварц (98 % $SiO_2$ )	40	32-6

Доломит кварц қоспалары, электр пештерінде түзілетін титан шлактарын сұйылту үшін қажет. Күйдіру пештерінде темір тотықтарының алдын-ала редуциялану дәрежесі 50-70 % құрайды. Кентермиялық пештерде ыстық шихта пайдаланылатындықтан, олардың өнімділігін арттыруға және электр қуатын ауқымды үнемдеуге қол жеткізіледі. Шойынның химиялық құрамы, %: С 3,5; V 1,2; Ti 0,2; Si 0,2; Cr 0,3; Mn 0,25; S 0,07; P 0,08. Шлактың химиялық құрамы, %:  $TiO_2$  32;  $SiO_2$  22;  $CaO$  17;  $MgO$  15;  $Al_2O_3$  14;  $V_2O_5$  0,9. Шлакта темір тотығының мөлшерін 1,0-1,5 % аралығында ұстап тұруға ұмтылады.  $FeO < 1,0$  % мөлшерінде, шлақтың сұйықтай қозғалғыштығы нашарлайды, ал  $FeO > 1,5$  % кезінде онымен ванадий жоғалымы ұлғаяды. Титан шлактары үйіндіге жіберіледі [60].

Ванадийлі шойынды, қағып соғылатын шөміштерде, шамамен 1400 °С температурада, болат сынықтары мен антрацитті сәйкесінше 14 және 3 т мөлшерінде қосу арқылы, оттегімен тазалауға ұшыратады. Түзілетін ванадийлі шлак құрамы, %:  $V_2O_5$  24,5;  $FeO$  26;  $SiO_2$  17;  $Fe_{мет}$  10;  $Cr_2O_3$  5;  $TiO_2$  4,5;  $Al_2O_3$  4;  $MnO$  4;  $MgO$  3;  $CaO$  2. Суыту мен 32-0 мм ірілігіне дейін ұсақтаудан кейін, темір королектарын бөліп алу үшін, шлақты магниттік сепарацияға ұшыратады және Еуропа, АҚШ, Жапония елдеріне феррованадий өндірісі үшін экспортталады.

Сипатталған технологияға ұқсас, ванадий шлактарын өндіру технологиясы Жаңа Зеландияның Гленбрук қаласында "Нью Зилэнд стил" фирмасында да пайдаланылады [61]. Титан-магнетит темір құмын байыту концентратының құрамы, %:  $Fe_{общ}$  58;  $V_2O_5$  0,6;  $TiO_2$  8;  $SiO_2$  3,4 и ( $CaO + MgO$ ) 3,8. Жергілікті суббитуминозды көмір (ұшқыштардың жоғары мөлшерімен) қоспасымен, ірілігі 0,06-0,02 мм болатын бастапқы концентратты, қыздыру мен көмірді

жартылай кокстеу үшін, диаметрі 7,2 м көп табанды қайнау қабаты пешіне тиеді. Пештің төменгі табандарында орналасқан шүмектер (сопло) арқылы үрленетін ауада көмір ұшқыштарын жағу арқылы пешті қыздырады. Шихтаны 600-650 °С дейін қыздырады, ал жартылай кокста шамамен 10 % ұшқыштар қалады. Кейіннен шихтаны ыстық күйінде диаметрі 4 м және ұзындығы 75 м болатын СЛ-РН типті құбырлы пешке береді. Қосымша отынды бермей, жартылай кокс құрамындағы қалдық ұшқыштарды жағып бітіру арқылы пешті жылытады. Пештің 1200 °С максималды температурасында 85-90 %—ға металданған өнімді алады, оның құрамында 0,7 %  $V_2O_5$ ; 0,03 % дейін S; 0,08 % P және 0,6 % C болады. Бұл өнімді, 100 °С дейін суытылған күйдірілген материалды елеу мен магниттік сепарациялаудан кейін алады. Кейін осы металданған өнімді доғалы электр пештерінде болат балқыту үшін пайдаланады, бұл кезде шихтаға құбырлы айналмалы пештен кейін бөлінетін қайтымды жартылай кокс қосылады.

Темір-титан кен материалдарын екі сатыда өңдеудің ұқсас әдісін Швецияда қолданады [10], мұнда алдын-ала металдандыру үшін айналмалы құбырлы пештердің орнына шахталы пеште редуциялау арқылы Виберг-Седерфорс процесін пайдаланады [62].

Күйдіру-магниттік байыту, қожтемір-кенді байыту қағидаларын және тікелей темір алу әдістерін, мәселен Крупп-Ренн-процесін пайдалана отырып, титан жыныстарынан темірді бөліп алу тәсілдері де мәлім. Крупп-Ренн-процесін Германияда шведтік темір-титан кендері [10, 63] мен Танганьикада Лиганда кенорнының кендерін балқыту үшін пайдаланады [64]. Процестің мәні, бір бөлігі редуцияланған темір жентектері алынатын, көлденең құбырлы айналмалы пеште кенді редуциялау болып табылады. Кейіннен ұсақтау мен магниттік сепарация процестерінде осы жентектерден темір бөлінеді, ал сепарация қалдықтарында титан мөлшері жоғары өнім қалады.

Бұл сұлбаларда темірді селективті редуциялау орны ерекше маңызды және қалыпты температураларда редуциялау процестерінің тиімділігіне сұлбаның жалпы нәтижелілігі тәуелді болады. Редуциялау үшін айналмалы пештер [65-67], қайнау қабаты пештері [68, 69] немесе шахталы пештер жиі пайдаланылады [70, 71]. Редуциялау сатысында шахталы тигельдер [72] мен индукциялық пештерді [73] пайдалану нұсқалары да мәлім.

Шлак фазаларынан редуцияланған темірді бөліп алу шарттарын жақсарту мақсатында, металл түйіршіктерін үлкейтуге әсерін тигізе отырып, шлак түзушілердің жұмсару температурасын төмендететін, сода немесе дала шпатының шихтаға енгізілуі кеңінен пайдаланылады [65, 66, 70, 72, 74, 75]. Сілтілі және сілтілі-жер металдар тұздарының қосылуы редуциялау процесін қарқындылатуға әсер етеді.

Процестің температуралық деңгейіне, шихта дайындау әдісіне, аппаратуралық рәсімделуіне байланысты, өнімі - кеуекті темір немесе қож темір болуы мүмкін; шлак фазаларын (магниттік сепарация қалдықтары) бағалы компоненттерді, ең бастысы титан қос тотығын бөліп алу үшін өңдейді. Берілген байыту тәсілдерімен темір мен титан қос тотығын бөліп алу тиімділігі

өте жоғары және бөліп балқыту тәсілдерінің тиімділігіне жақын. Мысалы, [72] жұмыста ұсынылған технология бойынша 93 % дейін бөлінуімен 93,3 % Fe болатын магниттік фракция алу мүмкіндігі бар; магниттік емес фракцияда 4,8 % Fe, 84,2 %  $TiO_2$  кездеседі. Араласпайтын қабаттар әдісі бойынша, үлкейтілген масштабта, авторлармен жүргізілген сынақтарда 97 % темір концентраты мен 80 %  $TiO_2$  болатын қалдықтар алынды.

Айта кету керек, жоғарыда сипатталған көптеген әдістерде сілтілі металл қосылыстарының пайдаланылуы технологияны күрделендіреді және қымбаттатады. Процестердің өнімділігі де төмен. Мәселен, [72] тәсілде араласпайтын қабаттар әдісі бойынша редуциялау ұзақтығы 16 сағ, ал тигельдік әдісте – 150 сағ.

Көрініп тұрғандай, редуциялаудан кейін темірді магниттік бөліп алу тиімділігі, ауқымды дәрежеде түзілетін металдық фаза түйіршіктерінің ірілігімен анықталады. Осыған байланысты темір-титан кендерін сфероидтау бойынша [76, 77] жұмыстарына көңіл аударған жөн. Оларда көрсетілгендей, 1300 °C температурада көміртегінің артық мөлшерімен бос жыныс тотықтарынан еркін, жеткілікті ірі сфералы темір бөлшектері түзіледі. Көміртегімен қаныққан кезде, темірдің балқу температурасы төмендегендіктен, сфероидталу жүреді. Азот металдың сфероидталуын тежейді.

Кешенді кеннен, оның ішінде титанқұрамды кеннен темір бөліп алудың қызық идеясы австралиялық патентте пайдаланылды [78]. Оған сәйкес, құрамында титан болатын кешенді кендерден жасалған жентектерді 1000-1400 °C температурада, олардың бастапқы пішінін сақтау мен балқытпау шарттарында, қажетті металданған қабатты түзе отырып, редуцияланған темір бөлшектерінің коагуляциялануына дейін редуциялайды. Бұл кезде құрамында титан тотықтары болатын бос жыныс тотықтары балқытылмаған күйде коагуляцияланады және ішкі ядроны құрайды. Металды темір мен титан жынысының бөлінуіне ұнтақтау және магниттік сепарациялау арқылы қол жеткізеді.

Айналмалы пештерде редуциялап балқыту тәсілі – Штюрсельберг тәсілі [79] темір-сазбалшық шикізатын өңдеу үшін қолданылған. Бұл тәсілде, редуциялау зонасының салыстырмалы төмен температурасы мен пеш газдарының тотықтырғыш сипатына байланысты, титан тотықтарының редуциясы қиындатылған. Оған қоса, шлактардың қатты күйде алынуы мен шығарылуы мүмкін. Мұның бәрі Штюрсельберг типті айналмалы пештерде титан-магнетиттер мен ильмениттерді бөлу үшін балқытуды жүзеге асырудың жақсы алғышарттарын құрады.

Расында, египеттік ильмениттен титан ізі бар шойын мен титан мөлшері жоғары болатын шлак алынды. Дюррер ойынша [80], Штюрсельберг процесі өнеркәсіптік мәнге ие және домна процесімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие (редуциялау үшін және отын ретінде тапшы емес көмірді, мазутты, газды және т.б. пайдалану мүмкіндігі; зиянды қоспалардан таза металл алу мүмкіндігі; табиғи легіріленген және кешенді кендерді өңдеу мүмкіндігі).

Айта кету керек, ильменит пен титан-магнетит концентраттарын екі сатылы өңдеу кезінде, темірді алдын-ала бөліп алудың көптеген тәсілдері бар. Оған қоса, көптеген әдістердің өнеркәсіптік қолданыс таппағандығы, ал басқаларының аса шектелген масштабта қолданылуы көңіл аударуда. Мұның басты себептерінің бірі, ерекше («көпкомпонентті») шикізаттан темір, титан мен басқа компоненттерді бөліп алу процестері мен агрегаттарының қолданылуы болып табылады. Бір жағынан - мұндай шикізат қорының азаюы, екінші жағынан- металл қажеттілігінің өсуіне байланысты, өндіріс саласына кешенді кендерді енгізу мен оларды өңдеу тәсілдерін жасау қажеттіліктері артуда.

Темір-титан кені мен концентраттарынан ванадий бөліп алудың гидрометаллургиялық тәсілі Айрон-Маунтин, Сенфорд-Лейк [81] пен АҚШ-тың өзге кенорындарының кендері үшін, сонымен қатар Бушвельд массивінің [64] кендері үшін пайдаланылды және қазіргі уақытта Финляндияда Отанмаки кенорнында қолданылады [82]. Оны қолдану бойынша тәжірибелік зерттеулер біздің елімізде де жүргізілген [83].

Берілген өңдеу тәсілінде титан-магнетит (немесе магнетит) концентраттары содамен пісіріледі, кейіннен ванадийді пісіріндіден сумен немесе қышқылмен сілтілейді. Гидрометаллургиялық тәсіл өзге тәсілдерден - ванадийді кеннен аса жоғары мөлшерде бөліп алумен ерекшеленеді, алайда ол жарамсыз, шамамен ол, салыстырмалы шағын өндіріс көлемінде, ванадий мөлшері жоғары болатын кен материалдарын өңдеу үшін ғана жарамды [10]. Мәселен, Бушвельд массивінде кен алуды ұлғайтқан кезде, одан бас тартты және екі сатылы балқытуға ауысты [64].

Отанмаки кәсіпорнында құрамында 35-40 %  $Fe_{\text{общ}}$ , 12-15 %  $TiO_2$ , 0,2-0,4 %  $V_2O_5$  болатын титан-магнетит кендері, магниттік сепарация мен флотация нәтижесінде, темір-ванадий, ильменит және пирит концентраттарына бөлінеді. Құрамында 45-48 %  $TiO_2$  болатын ильменит концентраты - пигменттік титан қостотығын алудың шикізаты болып келеді. Ары қарай гидрометаллургиялық өңделімге жіберілетін темір-ванадий концентратының құрамында 62-67 %  $Fe_{\text{общ}}$ , 1,0-1,3 %  $V_2O_5$ ; 0,15 %  $CaO$ ; 0,7 %  $SiO_2$  болады [84]. Бұл концентратты өңдеу технологиясы келесі негізгі операцияларды қамтиды: концентраттың кальцийленген содамен қоспасын кесектеу, жентектерді шахталы пеште 1200 °С температурада тотықтырып күйдіру, натрий ванадаттарын күйдірілген жентектерден сумен сілтілеу, ерітіндіні күкірт қышқылымен бейтараптандыру арқылы бес валентті ванадийді тұндыру, кептіру мен  $V_2O_5$  балқыту. Концентраттан ванадийді тауарлы пентаоксидке 65-70 % жалпы бөліп алған кезде, берілген технология бойынша пентаоксид өндірісі жылына шамамен 3 мың т. құрайды. Сумен сілтілеуден кейін, жентектер механикалық беріктілігін айтарлықтай толық жоғалтады, ыдырайды және кейіннен қарапайым технология бойынша қолданбалы шойын балқыту үшін агломерациялық шихтаға қоспа (12-15 %) ретінде пайдаланылады.

Ванадийлі шойынды оттекті-конвертерлік өңдеу әдісі [85] редуциялап-балқыту барысында ванадий шлағының қалыптасуын ғана емес, сондай-ақ

шлак балқымасының қабатындағы редукциялық процестерді ұйымдастыруды қарастырған.

### **Бірінші бөлім бойынша тұжырым**

Әдеби ақпараттарға шолу жасау және сараптау нәтижесінде келесі тұжырымдарды жасауға болады:

- Ильменит және титан-магнетитті кендерінің кенорындарының көптігі анықталды;

- Ильменит концентратын редукциялап-балқыту технологиясы құрамынды қоспа металдар болатын шойынды және титан мөлшері жоғары шлақты балқытып алумен бағыттылаған;

- Домна пешінде титан-магнетитті концентраттарды балқытып нәтижесінде ванадийлі шойын алады.

Кемшіліктері:

- Осы шикізаттардан қиын редукцияланатын металдарды редукциялау процестері толық қарастырылмаған және зерттелмеген;

- Қиын өңделетін титан-магнетит және ильменит кендерінен тікелей легіріленген болат алу технологиясы қарастылырмаған.

Осы мәселелерді шешу үшін келесі міндеттер қойылды:

- Ильменит және титан-магнетит концентраттары сияқты көпкомпоненті оксидтік материалдардан лабораториялық шихта үлгілерін дайындау жұмыстары;

- Әр металдың тотықтарының химиялық байланыстарының термодинамикалық сипаттамалары негізінде металл оксидтерінің беріктік сипаттамаларын бағалау және редукциялық реакциялардың нәтижесінде металл оксидтерінен газдалатын оттегінің мөлшерін анықтау;

- Өңделетін металдарды толығымен редукциялау үшін жұмсалатын қатты көміртегінің стехиометриялық шығынын есептеу жұмыстарын орындау, металдарды тікелей редукциялау процестерін жүргізу үшін кен-көмір қоспасының үлгілерін дайындау және металданған материалдар алу;

- Редукциялап-балқыту процесін ұйымдастыру, ол материалдың лабораториялық үлгілерін дайындауды ғана емес, сонымен қатар лабораториялық балқыту қондырғыларын дайындау және сынау, олардың температурасын және жылу жағдайын реттеу жұмыстарын қамтиды. Алынған нәтижелерді талдау және оларды ғылыми басылымдарда жариялау.

## 2 ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР ӘДІСТЕМЕСІ

### 2.1 Пайдаланылған шихта компоненттерінің сипаттамасы

Зерттеулер ұйымдастыру мен жүргізу үшін кешенді ильменит (Сәтбаев кенорны) пен титан-магнетит концентраттары (Қашқанар кенорны), сонымен қатар агломерация процесінің қалдықтары (окалина) пайдаланылды. Кешенді кен құрамында темір тотықтарынан басқа, легірлеуші марганец, хром, ванадий металдарының тотықтары кездеседі, олардың темір тотықтарымен салыстырғанда, химиялық байланысу беріктілігі аса жоғары болып келеді. Сондықтан редукциялау процестерін жүргізу әдістемесі, редукциялау реагенттері мен реакцияның өту механизмін таңдаумен тікелей байланысты болады.

Заманауи оқу мен ғылыми әдебиеттерде, редукциялау процесінің механизмі, айқындаушы факторы ретінде газды редукционерлердің  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  адсорбциясы саналатын, адсорбциялы-автокаталитикалық механизмі [86, 87] тұрғысынан түсіндіріледі. Бұл механизмде, қатты көміртегінің тек жанасу-диффузиялық әрекеттесуі байқалатындықтан, оның ролі ескерілмеген. Алайда, біз білетіндей, жоғары аталған тотықтар  $\text{CO}$  және  $\text{H}_2$  газдарымен, редукциялау потенциалының жетіспеушілігінен, айтарлықтай редукцияланбайды. Мұның өзі, кешенді кендерді редукциялық өңдеуге қатысты, адсорбциялы-автокаталитикалық механизмін қолдану мүмкін еместігін көрсетеді.

Көміртегінің металл тотықтарымен әрекеттесуінің аса кең мүмкіндіктері тәжірибе жүзінде орнатылды [88] және металдар редукциясының жаңа «диссоциациялы-адсорбциялық механизмі» алға шығарылды. Қиын редукцияланатын металдар механизмі мен кинетикасының зерттелуі аса күрделі және өзекті мәселе болып табылады.

Металдардың тікелей редукциясын жүзеге асыру үшін жүргізілген бірқатар тәжірибелік зерттеулерде еріген көміртегінің тотықты жүйеде әрекеттесу әдістемесі пайдаланылды. Әрі еркін әрі еріген көміртегінің жоғары редукциялау потенциалының ескерілуімен, тәжірибелік зерттеулер әдістемесі, кешенді титан-магнетит шикізатында темір мен ілеспелі қиын редукцияланатын металдарды тікелей редукциялау процестерін ұйымдастыруға негізделген.

Тәжірибелік зерттеулерде пайдаланылған шихта компоненттерінің химиялық құрамы 2.1 кестеде келтірілген.

Көрініп тұрғандай, Сәтбаев концентратында негізгі тотық  $\text{TiO}_2$  болып табылады. Темір концентрациясы 32,53 % екі тотықтан  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 26,67$  % және  $\text{FeO} = 16,5$  % тұрады. Темір, марганец, ванадий, титан және хром тотықтары қатты көміртегімен редукцияланады және металл құрамына өтеді, бұл балқытылып шығарылатын металл сапасын арттыруда оң үлесін қосады.

Көрсетілген кешенді шикізат ресурстарында легірлеуші металдар тотықтарымен –  $\text{MnO}$  және  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  және т.б. қатар, титан тотығының  $\text{TiO}_2$  жоғары химиялық беріктілігі үлкен мәселе болып қалуда. Себебі легірлеуші металдар тотықтарының арасында аса жоғары химиялық беріктігіне  $\text{TiO}_2$  ие. Егер темірдің төменгі тотығы  $\text{FeO}$  1000-1200 К температурада  $\text{CO}$  газымен де,

қатты көміртегімен де жақсы редуцияланса, онда  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  тотықтары  $CO$  газымен айтарлықтай тиімді редуциялана алмайды, ал қатты көміртегімен аса жоғары температурада редуцияланады.

Кесте 2.1 – Тәжірибелік зерттеулер жүргізу үшін пайдаланылған шихта компоненттерінің химиялық құрамы

Материалдардың атаулары	Химиялық құрамы, %													
	Fe	FeO	Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	C	ппп
Сәтбаев ильменит концентраты	32,53	16,54	0,7*	5,80	0,50	0,33	0,22	49,65	0,27	1,25	0,005**	-	-	7,73
Арселор-Миттал прокаттық окалинасы	67,65	28,25	0,23	-	-	-	-	-	0,51	-	-	0,017	-	-
Качканар титан-магнетиттік концентраты	50,4	23,28	0,48	2,35	0,32	0,087	5,75	2,32	2,7	2,6	0,03	0,008	14,0	-
НТМК-ң прокаттық окалинасы	65,8	42,0	0,82	0,75	0,07	0,015	4,9	0,86	0,31	0,6	0,06	0,19	-	-
Ағаш көмір***	-	-	-	0,48	-	-	-	-	-	0,12	-	0,06	98,0	-
Ескертулер: * – $MnO$ ; ** - $P_2O_5$ ; *** – басқасы күл $A^c = 1,34$ .														

Тотықтардың химиялық беріктілігі бойынша, жеке тотықтардың қатты көміртегімен редуциясы температураның әртүрлі деңгейлерінде жүреді. Аталған тотықтардың арасында  $TiO_2$ , редуциялау процестерін ұйымдастыру бойынша ерекше орын алады. Титан редуциясы тек 1250 °C температурада басталады. Көрсетілген металдардың температуралық деңгейі мен тікелей редуциялану кинетикасы арасындағы мұндай айырмашылық, титан-магнетит концентраттарын өңдеуде белгілі бір мәселелерді тудырады. Дегенмен, белгілі бір дәрежеге дейін мәселенің шешілуіне, металды темірде титан ерігіштігінің ескерілуімен титанды тікелей редуциялаудың анықталған тәсілдемесі мен сипатталған жүйеге кіру кезінде қатты көміртегінің күйін реттеумен оның активтілігін арттыру арқылы қол жеткізуге болады.

Металдардың көміртегімен қатты фазалы редуциялану тиімділігі басты көрсеткішке – әрекеттесетін қатты бөлшектер қабатында реакциялық-жанасу бетіне (РЖБ-РКП) тәуелді. РЖБ мәні шихта қабатында фракция өлшемі азайған сайын геометриялық прогрессияда дамиды, бұл металдардың көміртегімен қатты фазалы редуциялану реакциясының өту қарқындылығына тікелей байланысты болады. Бұл, металдар редуциясы тотықты фазалардың кез-келген деңгейінде температураның жоғарылауымен, яғни ең бастысы электрондардың

қозғалыс жылдамдығын арттыруға әсер ететін жүйеге сыртқы энергияның хабарлауымен, басталуы жөніндегі жалпыға мәлім құбылысқа да байланысты. Электрондар ағыны орбитальдарының кеңеюі, бір жағынан тотықтар бөлшектерінің бетінде донорлы-акцепторлық байланыстың сөзсіз әлсіреуіне және екінші жағынан – көміртегінің қатты бөлшектерінің сыртқы бетінде электрондар ағыны тығыздығының жоғарылуына әкеледі. Тотықты қосылыстардың кристалдық торында металдың донорлық потенциалының төмендеуі мен қатты көміртегі бөлшектерінің донорлық потенциалының жоғарылауы нәтижесінде, РЖБ дамуына тәуелді, оттегінің тотықтардың қатты фазалы қосылысынан көміртегімен газ фазалы қосылысына өту жылдамдығы күшейеді.

Дисперсті кен-көмір шихтасының дайындалуы тек теория жүзінде негізделіп қана қоймай, редуциялап балқыту процестерін ұйымдастыру бойынша тәжірибелік зерттеулер әдістемесінің негізіне салынған.

## **2.2 Тәжірибе жүргізуге шихта дайындау реті**

Бастапқы шихта компоненттері ретінде Лисаков темір кені концентраты, Сәтбаев ильменит концентраты, Қашқанар титан-магнетит концентраты қолданылды. Олар негізінен сәйкес металдар – Fe, Mn, Cr, V және Ti тотықтарынан тұрады.

Концентраттардың химиялық құрамы бойынша, ең бастысы, шихта бірлігінен және әрқайсысы бойынша реттік фазалық түрлену қағидасы бойынша редуцияланатын металдар тотықтарынан газдалатын оттегі мөлшері анықталды [89].

Концентраттарды  $\sim 0,074$  мм фракциясына дейін алдын-ала ұнтақтайды және олардың химиялық құрамы бойынша шихтада газдалатын оттегі мөлшері мен фазалар бойынша олардың таралуын анықтайды. Бұл кезде жоғарғы тотықтар оттегісінің бірінші кезекте газдалуына көңіл бөлінген, мәселен  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$  дейін,  $\text{MnO}_2 - \text{MnO}$  дейін,  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$  дейін,  $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$  дейін.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$  дейін,  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}$  дейін және  $\text{TiO}_2 - \text{Ti}$  дейін оттегінің газдалуы процестің қорытынды сатысында жүреді.

Редуциялау реагенті ретінде, Fe, Mn, Cr, V және Ti тотықтарынан оларды редуциялау үшін, стехиометриялық қатынаста, ағаш көмір немесе түйіршіктелген шойын (шойында еріген көміртегі мөлшерінің ескерілуімен) қосылады.

## **2.3 Пайдаланылған зертханалық қондырғылар мен жабдықтар**

*Ұсақталған шихта компоненттерін алу бойынша.* Ұсақталған материалдарды алу үшін зертханалық электр-дірілді ұсақтағыш пайдаланылды (сурет 2.1). Шихта компоненттері жеке-жеке  $\sim 0,074$  мм фракциясына дейін ұсақталды.

*Шихта компоненттерінен қоспа алу.* Шихта компоненттерінің химиялық құрамы бойынша редуциялау кезінде газдалатын оттегі мөлшері мен тотықты

компоненттер бірлігіне редукциялау реагенттерінің – ағаш көмір мен түйіршіктелген шойын шығыны анықталды.

Бұл кезде, тікелей редукциялау барысында  $Fe_2O_3 - Fe_{мет}$ ,  $MnO_2 - MnO$ ,  $V_2O_5 - V_2O_3$ ,  $TiO_2 - Ti_2O_3$  сияқты тотықтар оттегісі бірінші кезекте газдалатынына көңіл бөлінген.  $Cr_2O_3 - Cr$ ,  $V_2O_3 - V$  және  $TiO_2 - Ti$  тотықтарынан оттегі газдалуы процестің қорытынды сатысында жүреді. Газдалатын оттегі балансынан тотықты шихта мен ағаш көмір және 1-2,0 мм фр. түйіршіктелген шойын түріндегі редукциялау реагентінің массалық қатынасы анықталды. Шихта қоспасын берілген қатынастар бойынша дайындайды.

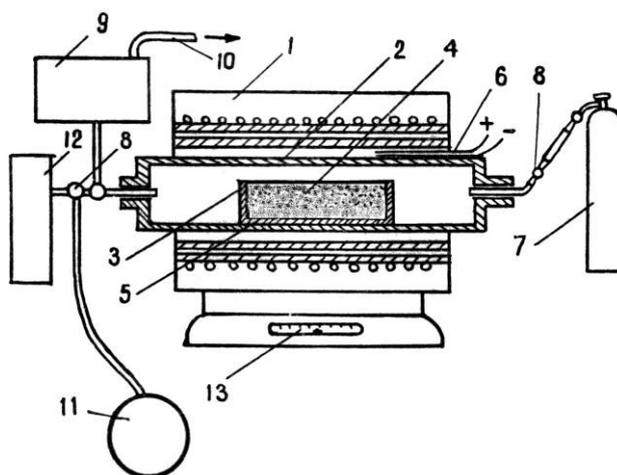
*Металданған өнім алу.* Шихта материалдарынан тұратын қоспаны, диаметрі 30 мм болатын кварцты түтікшеден жасалған герметикалық тәжірибелік ұяшыққа енгізеді. Ұяшық 2.2 суретте көрсетілген СУОЛ-044 12-М2 құбырлы электрпешіне орнатылады. Жүйе қыздырылған сайын, 700°C температурадан бастап қатты фазалы редукция өнімі – газ бөліне бастайды.  $CO_2$  және  $CO$  тұратын газ қоспасының шығуы мен құрамы газ есептеуіш пен газ талдағыш аппараттарында бақыланады.



Сурет 2.1 – Зертханалық ұсақтағыш



Сурет 2.2 – СУОЛ-044 12-М2 электрпеші



1 – кедергі электр пеші; 2 – реакциялық түтікше; 3 – шихта тиеу науасы; 4 – ұсақ дисперсті материалдардың редукционермен қоспасы; 5 – реакциялық тигель; 6 – термопара; 7 – аргон баллоны; 8 – үш тармақты бағыттағыш; 9 – газ есептеуіш; 10 – газ тасталынуы; 11 – газ камерасы; 12 – газ талдағыш; 13 – температура өлшеу құралы

*Металданған өнімді балқыту.* Ары қарай металданған өнімдерді бейтарап атмосферада (аргонмен үрлеу кезінде) Тамман пешінде балқытады.

#### **2.4 Тәжірибелік зерттеулер көрсеткіштерін өлшеу және анықтау әдістемесі**

Газ талдағыш, газ қоспасында СО және СО<sub>2</sub> көлемдік мөлшерін анықтау мақсатында газдардың жалпы талдауы үшін арналған. Газ талдағыш МЕСТ 25336-82 (ТУ 92-891.006-90 комплект КГА 1-1, 2004ж.) сәйкес жәшік-қаптан, сіңіру түтіктерінен, теңестіру сауытынан, өлшеу бюреткасынан және үш каналды краннан тұрады.

СО<sub>2</sub> газын жұту әдісімен талдау қатаң түрде жүргізілді, бұл кезде әрбір келесі реагент тек бір компонентті жұтады. Газ айдауын, КОН ерітіндісімен толтырылған түтіктен бастайды, мұнда көмірқышқыл газы мен өзге қышқыл газдар жұтылады. Газды үш рет айдайды, ал оның қалдықтарын бюреткаға жібереді.

КОН ерітіндісі арқылы айдауды үш рет қайталайды. Егер қайталанатын айдаулардан кейін газ көлемі өзгермесе, қышқылды газ көлемінің жұтылуы аяқталған деп санайды; ал егер газ көлемі азая берсе, айдауды көлемнің тұрақталуына дейін қайталайды. Көміртегі қос тотығын жұтудан кейін қалған газды Сu<sub>2</sub>O суспензиясымен күкірт қышқылында түтікше арқылы айдайды. Бірқатар айдаудан кейін газды бюреткаға жібереді. Суспензиямен жұтылған газды көміртегі тотығы ретінде қабылдайды. Газды бюреткадан үш тармақты жүйе арқылы газ есептеуішке жібереді, оның көрсеткіштері бойынша бөлінген газ көлемін тіркейді. Алмалы қақпақтағы келте құбыр, реакциялық камераны шаю үшін, аргонға қосылған.

Шихтаны кептірілген қатты материалдан жасағандықтан, бөлінетін металдандыру газының құрамы СО және СО<sub>2</sub> тұрады. Демек, СО<sub>2</sub> ерітіндімен жұтылады, көлемнің азаюы негізінде қалған газ – СО үлесін есептейміз

Тәжірибелік зерттеулер нәтижесінде алынған қатты өнімдердің күйі мен сапасын заманауи нақтылығы жоғары аппараттарда: SPECTROLAB J<sub>r</sub><sup>CCD</sup> үстелдік оптикалық эмиссиялы спектрометрі мен JSM 5910 электронды микроскобында мұқият талдау арқылы анықтаймыз.

Қаттылығы мен микроқұрылымын анықтау үшін компьютерге қосылған AxioScop 40 типті микроскопты пайдаланамыз, ол қараңғы және жарық өрісте жарықтандырумен, шағылысқан жарықта жұмыс істейді және микроқаттылықты өлшейді.

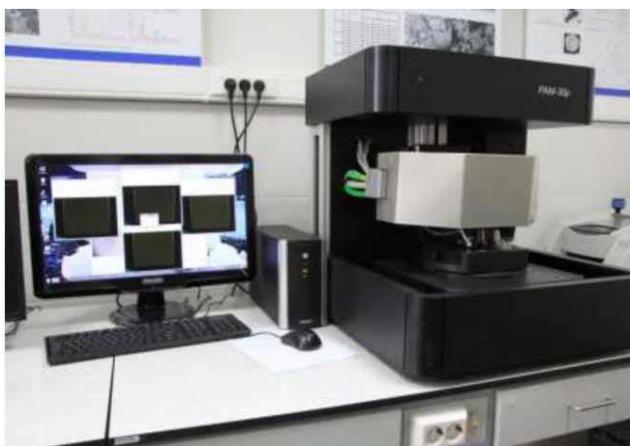


Сурет 2.4 - AxioScop 40 микроскобы

Үлгілер массасын МЕСТ 24104-88 сәйкес ВЛТК-500 электронды таразысында анықтайды.

Химиялық және минералогиялық құрамын анықтау үшін МЕСТ 18895-97 сәйкес, сертификатталған әдістер мен спектрометриялық талдау әдістерінің аппараттары пайдаланылды.

Оптикалық микроскопия, рентгенография және элементті картаға түсіру мүмкіндігімен жергілікті рентгенді-флуоресцентті элементтік микроталдау әдістерімен нысандарды зерттеу үшін «РАМ 30-g» рентгенді аналитикалық микрозонд-микроскоп пайдаланылды.



Сурет 2.5 – «РАМ 30-g» рентгенді аналитикалық микрозонд-микроскоп

Металдың металдық емес қосындылармен ластану дәрежесін аса сенімді сандық және сапасын бағалау үшін жаңа үш өлшемді зерттеу - 3D әдісі пайдаланылды.



Сурет 2.6 – Электролиттік экстракция әдісімен металдық емес қосындыларды анықтау қондырғысы



Сурет 2.7 - S-3700N маркалы СЭМ

Мембраналы қабыршақты сүзгіштер бетінде бөлініп алынған қосындыларды (металдық және металдық емес), компьютерге қосылған S-3700N маркалы СЭМ көмегімен зерттейміз.

### **Екінші бөлім бойынша тұжырым**

- Алға қойылған міндеттерді жүзеге асыру үшін кешенді шихта дайындауға ильменит, титан-магнетит ұсақ дисперсті концентраттары, Арселлор-Миттал және НТМК прокаттық окалинасы, НТМК агломерациялық қалдығы, сонымен қатар редукциялаушы реагенттер ретінде ағаш көмір мен түйіршіктелген шойын қолданылады;

- Көрсетілген шихта компоненттерінің есептелген массалық мөлшерін араластырып көміртекті шикізат қоспалары алынады;

- Көмір-кендік шихталарды металдандыру және балқыту процесінен алынған өнімдердің сынамалары аккредитациядан өткен лабораторияларда және сертификатталған аспаптарда жүргізіледі;

- Темір, марганец, хром, титан, ванадий тотықтарына жұмсалатын көміртегінің стехиометриялық мөлшерін анықтау үшін және теориялық зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін техника ғылымдарының докторы, академик С.М.Тлеугабуловтың металл оксидтерін қатты фазада редукциялау жөніндегі теориясына негізделеді;

- Кешенді қиын өңделетін титан-магнетитті және ильменит кендерінен металданған материал алу үшін металдандыру процесін редукциялық атмосферада СУОЛ 044-12 М2 пешінде жүргізу ұсынылады;

- Металданған үлгіні редукциялап-балқыту процесін жүргізу үшін Тамман пеші дайындалды;

- Қиын редуцияланатын титанның қосоксидін  $TiO_2$  редуциялау үшін редуциялау реагенті ретінде шойын түйіршіктері дайындалды.

### 3 ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

#### 3.1 Металдарды қатты көміртегімен тікелей редуциялау кезінде жүретін физика-химиялық процесстер

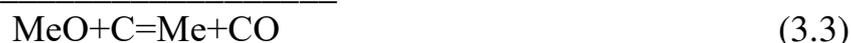
Конструкциялық материалдардың – болаттың негізі болып келетін темір мен негізгі легірлеуші металдар – марганец, хром, ванадий, кремний бастапқы шикізатта – кен мен концентраттарда әртүрлі тотығу дәрежесіне ие тотықтар түрінде кездеседі. Тотықты қосылыстардан сәйкес металдардың алынуы редуциялау процесстерінің ұйымдастырылуы мен жүргізілуін қарастырады. Металл редуциясына шығындалатын энергия әртүрлі мәнге ие болады, және ең бастысы оттегінің металмен химиялық байланысу беріктілігіне тәуелді болады. Тотықтардың кристалдық торларының құрылымы мен өлшемдері тек металдар тегі бойынша емес, оған қоса оттегі мен металдың атомдық қатынасы  $O/Me$  бойынша ерекшеленеді. Темір, марганец және хром  $O/Me$  қатынасы бойынша жоғарғы және төменгі тотықтарға ие. Темір үшін  $O/Me$  қатынасы 1,5; 1,33; 1,0 мәндеріне ие; марганец үшін  $O/Me = 2,0; 1,5; 1,33; 1,0$ ; хром үшін  $O/Me = 1,5; 1,33; 1,0$ . Оттегі атомының металмен химиялық байланысу беріктілігі, олардың атомдық қатынасының азаюымен, жоғарылайды.

Жоғарғы тотықтан металл редуциясы фазалық түрленулер бойынша ретпен өтеді. Бұл орайда, кез-келген жағдайда аса жоғары энергия шығынына соңғы саты ие, яғни  $MeO \rightarrow Me$ . Сондықтан темір мен болат металлургиясының ауқымды технологиясы екі сатыдан тұрады [90, 91]: 1) шойын шығарумен, дайындалған шихтаны домна пешінде редуциялы балқыту; 2) оттекті конвертерлерде шойынды тотықтырып балқыту, мұнда барлық легірлеуші элементтердің толық тотығуы мен ары қарай пештен тыс өңделетін шикі болаттың алынуы және берілген химиялық құрамымен болат алу үшін оның ферроқорытпалармен легірленуі жүреді. Бірінші сатыда редуциялы-балқыту процесі тек кен шикізатын дайындаумен ғана емес, оған қоса, қайнар көзі кесекті домна коксы мен фурмаға үрленетін отын қоспалары болып табылатын энерготасымалдағыштар мен редуциялау реагенттерін жаппай дайындаумен байланысты. Олардың толық жанбауының нәтижесінде, біруақытта жылу тасымалдағыш болып табылатын ыстық редуциялау газы (ЫРГ) түзіледі. Редуциялау процесстеріне ЫРГ және қатты көміртегі қатысады.  $CO+H_2$  көлемдік үлесі 40-45% деңгейінде болатын,  $CO, H_2, N_2$  тұратын ЫРГ, көрініп тұрғандай екі атомды газдар болып келеді және металдар редуциясы кезінде, металл тотықтарымен әрекеттесе отырып, үш атомды газдар –  $CO_2$  және  $H_2O$  түзе алады. Сандық жағынан екі атомды газдардың үш атомды газдарға толық түрленуін күту қажет емес. Тәжірибеде екі атомды газдың пайдаланылу дәрежесі 0,4-0,5 аралығында ауытқиды. Дегенмен, газ тәрізді реагенттердің физикалық қозғалғыштығы мен адсорбциялануы салдарынан, өз уақытында [92, 93] авторлар тобымен «адсорбциялық-автокаталикалық механизмге» (ААКМ) негізделген теория алға шығарылды. Алға шығарылған теорияның қағидаларына сәйкес редуциялық процесстердің газ тәрізді реагенттеріне, қарастырылып отырған құбылыстардың ғылыми тұрғысынан емес, логикалық

түсініктермен басымдылық көрсетілген. Берілген «ғылыми қағидалардың» көпшілікке танылуы, металлургия облысында техникалық саясатты анықтады. Және шихта қабатында БРГ қозғалысын ұйымдастыру шарттары, кесектелген шихтаны даярлау мен оны металлургиялық өңдеу сұлбасын анықтады, ол майда қалдықтардың түзілуіне және жиналуына байланысты. Кейіннен, алға шығарылған механизмінің домна процесінде қатты көміртегі орны, газ фазасы арқылы реакция өтуінің екі сатылығымен түсіндірілді:



+



Көрініп тұрғандай, (3.1) және (3.2) екі реакцияның қосындысы, металдың тікелей редукциясы көміртегімен жүретінін сырт көзге ғана көрсетеді. Мұндай теориялық түсінік ғылыми және тәжірибелік ортада ғасырдан астам уақыт бойы үстем болып келеді, оған сәйкес металлургиялық процестер барлық бөліктерде газ ағынының пайдаланылуына негізделген, мұны біз дәстүрлі металлургия деп атаймыз.

(3.1)-(3.3) сұлбасы, ғылыми ортада, редукциялау процестерінің пирометаллургиясында қатты көміртегі металл тотықтарымен әрекеттеседі және (3.3) реакциясында көрсетілгендей СО реакция өнімін түзеді деген түсінік қалыптастырды.

Мұнда, шегініс ретінде айта кету керек, заң немесе заңдылық нақты процестің феноменологиялық көрсеткіштерін көрсетпейді, тек суреттейді, СО және СО<sub>2</sub> түзілуімен қатты көміртегінің металл тотықтарымен әрекеттесу мүмкіндігін жоққа шығармайды. Көрініп тұрғандай, бұл кезде СО түзілуімен салыстырғанда, СО<sub>2</sub> түзілуімен шихта оттегісін газдандыруға шығындалатын көміртегі шығыны бірнеше есе төмен, бұл маңызды тәжірибелік мәнге ие.

(3.1-3.3) сұлбасы (ААКМ) тұрғысынан логикалық көрініс болып табылады. Шындығында, СО газы алдымен қатты көміртегіге «жүгіріп», 2СО түзетінін ешкім көрмеген және тәжірибеде байқамаған. Ғылыми көзқарастан бұл мүмкін емес, біріншіден, себебі MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> сияқты берік тотықтардың СО газымен редукциясы редукциялау потенциалының (MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) жеткіліксіздігінен мүмкін емес, түзілетін СО<sub>2</sub> ұшатомды газдың химиялық беріктілігінен біршама артық. Сондықтан, берілген шамамен 1200-1250°C редукциялау температурасында, 2MnO → 2Mn + O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> → Ti + O<sub>2</sub> қарағанда, СО<sub>2</sub> диссоциацияланады 2СО<sub>2</sub> → СО + О<sub>2</sub>. Үшіншіден, жүйеде кездесетін қатты көміртегі бөлшектері берілген температурада, тотықтар бөлшектерінің кристалдық тор бетіне үлкен арақашықтықта қол жеткізетін электрондар ағынын эмиссиялайды. Электрондар ағынының қозғалғыштығы, газ молекулаларының ағынынан бірнеше есе жоғары. Оған қоса, газ молекулалары адсорбциясының орнына мұнда адсорбция емес, тотықтардың кристалдық

торының ішіне электрондардың енуі жүреді, бұл адсорбцияланған газ молекулалары үшін қолжетімсіз.

Баламалы диссоциациялы-адсорбциялық механизмнің (ДАМ) ерекшелігі келесіде, ол металл тотықтарының фазалық түрленуі мен туынды тотықтар түзілуінің барлық аралығында электронды алмасу деңгейінде тотықтар мен редуциялау реагенттерінің әрекеттесу механизмінен шығады. Мұндай заңдылық ДАМ бойынша тек реттік фазалық емес, оған қоса бір фазаның ішінде түрленуге таралады. Мысалы, гематитте темір бірлігіне газдаланатын оттегінің массалық үлесі 0,4285 құрайды, ол  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  фазалары бойынша сәйкесінше 0,111; 0,222; 0,667 бірлік үлестеріне таралады. Гематиттің максималды диссоциациялану серпімділігі оттегінің 0,4285 жалпы көлемінің 0,111 үлесін газдандырудың бастапқы мерзіміне сәйкес келеді, яғни 0,001-0,01 деңгейінде. Газдалған оттегі үлесі 0,111 мәніне жақындаған сайын, гематиттің диссоциациялану серпімділігі магнетиттің диссоциациялану серпімділігінің деңгейіне дейін төмендейді. Сәйкесінше  $\text{CO}_2$  газ концентрациясы 85% деңгейінен 55% деңгейіне дейін төмендейді.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  және  $\text{FeO}$  тотықтарының диссоциациялану серпімділіктерінің өзгерісі мен аса берік тотық болып табылатын  $\text{CO}$  үлесінің ұлғаюы есебінен  $\text{CO}_2$  концентрациясының төмендеуі осыған ұқсас жүреді. Оған қоса, металл тотықтарымен тікелей әрекеттесетін қатты көміртегінің өзі диссоциацияға ұшырамайды, сондықтан көптеген металдар өте берік тотықтардан тек көміртегімен редуцияға ұшырайды.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  және т.б. сияқты берік тотықтар, үшатомды газдармен –  $\text{CO}_2$  және  $\text{H}_2\text{O}$  салыстырғанда ауқымды төмен диссоциациялану серпімділігіне ие болады. Дәстүрлі технология бойынша массалық металл өндірісінің қазіргі зор көлемі оның техникалық кемшіліктерімен қатар, бүкіл әлемге экологиялық баланстың нашарлану қаупін көрсетуде. Жаңа ғасыр мәселесі жоғары технологияның жасақталуы болды. Сондықтан осы уақытқа дейін қабылданған ААКМ өзінің теориялық маңыздылығын жоғалтуда.

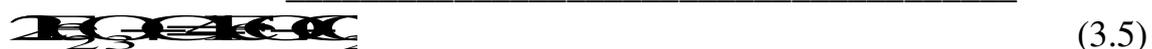
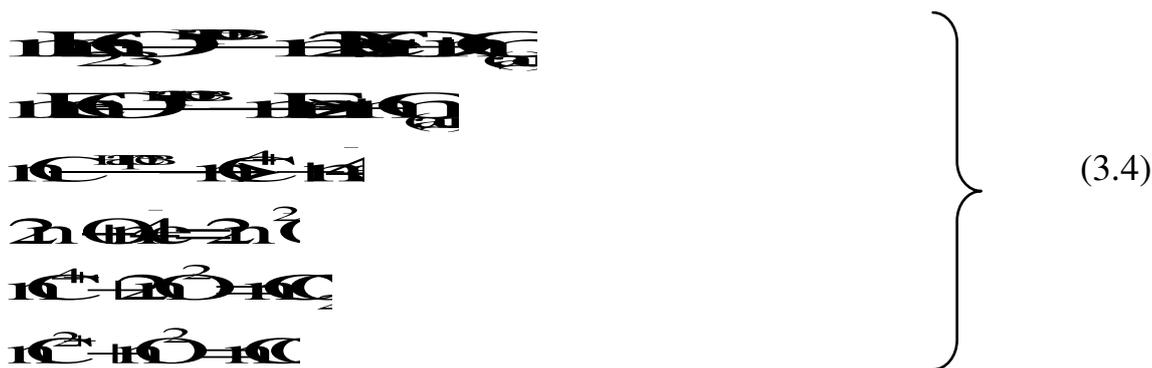
Әмбебап редуциялау реагенті ретінде тек қатты көміртегінің таңдалуы, жүйе температурасы жоғарылаған сайын, металл тотықтарына қатысты оның белсенділігінің жоғарылуына негізделген. Бір атомды реагент ретінде көміртегінің бұл қасиеті, іргелі заңға сәйкес диссоциацияға ұшырайтын екі атомды редуциялау реагенттерінен ерекшеленеді. Көміртегі диссоциацияланбайды. Температура жоғарылаған сайын, ол тек электрондар эмиссиясын ұлғайта алады, бұл оның металл тотықтарымен әрекеттесуін тиімді жылдамдатады.

Дәстүрлі металлургияға қарама-қарсы соңғы 20 жылда, қатты көміртегі пайдаланылуымен металл мен металданған өнімдер өндірісінде ауқымды жетістіктерге қол жеткізілді. Мұнда тәжірибе теориядан озып шығады. Тек тәжірибелік зерттеулер нәтижелерінің негізінде «кен-болат» сұлбасы бойынша жаңа өндірістік процестері құрылды [94, 95], олар қазіргі таңда теориялық негіздерге мұқтаж болып келуде, олардың жасалуы ААКМ негізінде қалыптасқан теориялық көзқарастардың «өзгешелігін» ары қарай ұстана алмайды. Сонымен қоса, жаңа теориялық қағидалар феноменологиялық табиғи

құбылыстардың іргелі ғылыми негіздеріне және арнайы қойылған тәжірибелердің расталған нәтижелеріне сүйенуі қажет.

Жиналған ғылыми ақпарат пен металдарды көміртегімен тікелей редуциялау бойынша тәжірибелер нәтижелерін талдай отырып, 1991 жылы алғаш рет «Диссоциация-адсорбциялық механизмі» (ДАМ) тұжырымдалды [96], ол сыртқы шарттарға тәуелсіз олардың жеке элементтерден түзілуі сияқты, химиялық қосылыстардың, оның ішінде металл тотықтарының диссоциациясы тән болатын феноменологиялық құбылыстан бастау алады. Сыртқы факторлардың, мысалы, энергия (температураның жоғарылауы) әсері термиялық диссоциацияны тудырады, бұл диссоциацияның бар-жоқтығын дәлелдеуден бұрын, элементтің мақсатқа бағытталған редуциясы немесе жаңа қосылыстың түзілуі үшін қосылыстың нақты диссоциациялану дәрежесін көрсетеді.

Металл тотықтарының диссоциациясы, бөлшектер өлшемінің кішіреюі мен температураның жоғарылауына пропорционал қарқындылайды. Дисперсті тотықты материалдар 950-1100°C температуралар шегінде, келесі реакциялар бойынша бірнеше он минут ішінде қатты көміртегімен металдандырылуы мүмкін:



ААКМ бойынша газ ағынын пайдаланған кезде 1 кг жентек немесе агломераттың металдануына шығындалатын газ мөлшері келесі формула бойынша анықталады:

$$\psi = \frac{3}{14} \frac{3(\text{Fe}_{\text{мет}}) - \frac{1}{9} \text{Fe}}{\text{FeO}} \quad (3.7)$$

мұндағы, Fe, Fe<sub>мет</sub>, FeO – шихтада сәйкесінше жалпы, металды және вюститті темір мөлшері, %;

$V$  – үрленетін газда редуциялау компоненттерінің –  $CO$  және  $H_2$  көлемдік үлесі;

$\eta_r$  – газдың редуциялау потенциалын орташа пайдалану дәрежесі.

Концентратты металдандыруға шығындалатын қатты көміртегі мөлшерін келесі формула бойынша анықтауға болады:

$$G_{CO_2} = \frac{V \cdot \rho_{CO_2}}{\eta_r}, \text{ кг/кг} \quad (3.8)$$

мұндағы,  $\Delta O_i$  – тотықтардың  $i$ -ші фазалық түрленуінде бірлік концентраттан газдалатын оттегі мөлшері, кг/кг;

$\gamma_{01,i}$  –  $CO_2$  түрінде газдалатын оттегінің массалық үлесі

Өзге тең шарттарда, яғни  $Fe=60\%$ ;  $Fe_{мет}=0$ ;  $FeO=10\%$  кезінде, сонымен қатар  $V=0,6$ ;  $\eta_r=0,45$  кезінде есептеу нәтижелері салыстырып отырған процестерде газ және көміртегі шығындарының қатынасын көрсетеді, бірінші нұсқада  $v_r=1,28$  м<sup>3</sup>/кг жентектер және екінші нұсқада  $q_c=0,152$  кг/кг концентратқа.

1,28 м<sup>3</sup> газ құрамында  $CO$  түрінде көміртегі мөлшері 0,536 кг/кг темір кені жентектеріне құрайды.

Көрініп тұрғандай, бірінші нұсқада 1 кг металданған өнімнің алынуы 0,536 кг/кг көміртегі шығынын қажет етеді, ал екінші нұсқада 0,152 кг/кг, яғни 3,52 есе артық.

Берілген жұмыста тәжірибелік зерттеулер, кейіннен дәстүрлі өңделім сатысын - шойын өндірісінен өте отырып, болат балқытып шығару мүмкіндігімен темір, марганец пен хромның қатты көміртегімен қатты фазалы редуциясын ұйымдастыруға арналған.

Қатты көміртегімен металдарды редуциялау жылдамдығына температура мен тотықтардың күйі ғана емес, оған қоса қоспаның дисперстілігі ауқымды әсер етеді. Тотықты материалдар өлшенділері көміртекті редуционермен бірге, өлшемі 1мм кем болатын ұсақ фракциядан құралған қоспа болып келеді. Мұндай дисперстілігінің салдарынан, темірдің жоғары тотықтарының көміртегімен бастапқы әрекеттесу температурасы  $CO$  газымен редуциялаудың бастапқы температурасына дейін төмендейді.

Реакцияның газ тәрізді өнімінде  $CO_2$  жеткілікті ауқымды концентрациясы мен қатты көміртегімен темір редуциясының жоғары жылдамдығы ДАМ дұрыстығын дәлелдейді, ол ұсақ және дисперсті тотықты материалдардың металдануы кезінде байқалады. Металдың редуциялану дәрежесі жоғарылаған сайын, әсіресе тотық-металл шекарасында, металдың оттегімен химиялық байланысының беріктілігі түзілетін газ тәрізді тотықтың  $CO_2$  беріктілігімен сәйкес болады, бұл оның төмендеуіне және тіпті жойылуына әкеледі. Сонда, металл тотығымен салыстырғанда аса берік тотық ретінде  $CO$  үлесі ұлғаяды және процестің аяқталу сәтіне қарай айтарлықтай 100% деңгейіне қол жеткізеді.

Температура жоғарылаған сайын, шихтаның негізгі массасы тек диссоциация мен массаалмасуға ғана емес, оған қоса балқуға ұшырайды.

Түйіршіктер арасында сұйық фаза пайда болғаннан бастап, қатты үйме массасындағы қуыстар жабылады, бұл масса тасымалдаудың диффузиялық режиміне өтуін шарттайды. Сондықтан қоспада түйіршіктер өлшемдері аса маңызды мәнге ие. Дисперсті және ультрадисперсті компоненттерден кешенді реагент қоспасының дайындалуы, сұйық фазада диффузиялық кедергіні айтарлықтай жояды және процесті кинетикалық режимге өткізеді.

Қарапайым минерал бір тотықтан түзілетін кристалдан тұрады, күрделі минерал екі немесе одан көп әртүрлі элементтер тотықтарының химиялық байланысымен көрсетілген және біртекті химиялық кешен – әрбір тотықтың жекеше балқу температураларымен салыстырғанда, төмен балқу температурасына ие эвтектикалық қосылыс болып келеді.

Сәйкесінше шихтаның минералды бөлігінің балқу температурасы жоғары және шихтада сұйық фаза мөлшері аз болған сайын, қатты фазалы реакцияның өту үлесі жоғары болады.

Сондықтан табиғи легіріленген болатты редуциялап балқыту кезінде дисперсті материалдар қоспасының жұмсару және балқу температурасын бақылау, процесс тиімділігін анықтайтын маңызды фактор болып табылады.

### 3.2 Шихта дайындаудың теориялық негізі

Металл тотықтары  $MeO$ , диссоциация серпімділігіне немесе Гиббс энергиясына тәуелді «күшті» және «әлсіз» химиялық беріктілікпен сипатталады. Мысалы,  $Fe_2O_3$  және  $MnO_2$  тотықтары жеткілікті «әлсіз» болып табылады,  $800-900^{\circ}C$  температурада еркін диссоциацияланады және қатты көміртегімен әрекеттескен кезде  $CO_2$  түзілуімен жүреді. Бұл принципіалды мәнге ие. (3.3) реакциясы бойынша металдың бір атомдық бірлігін редуциялауға көміртегі шығыны 12 г-атом құрайды.  $CO_2$  түзілуімен тотық көміртегімен тікелей әрекеттескен кезде:



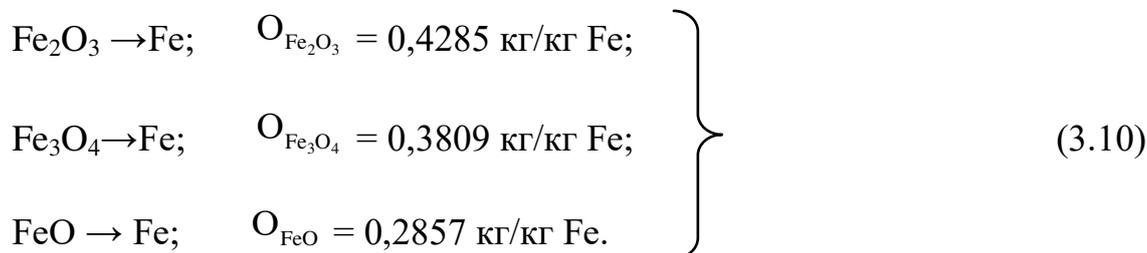
металдың бір атомдық бірлігіне көміртегі шығыны 6 г-атом құрайды, яғни екі есе аз.

Теориялық есептеулер әдістемесі мен (3.4) реакциясының өту мүмкіндігін ескерумен тәжірибенің ұйымдастырылуы академик С.М. Тлеугабуловпен жасалған диссоциациялық-адсорбциялық теориясына негізделген [93], ол берілген жұмыста зерттеулер ұйымдастыру үшін қабылданған.

Шындығында, металдардың ауқымды бөлігі (3.9) реакциясы бойынша редуцияланады және шихта құрамына (3.10) реакциясына сәйкес көміртегі мөлшерін енгізген кезде, балқыту нәтижесінде көміртегінің артық мөлшері түзіледі, ол металдың көміртектенуіне шығындалады және шойын түзілуіне әкеледі.

Сондықтан  $CO$  және  $CO_2$  түзілу мүмкіндігімен, шихта құрамына енгізілетін көміртегі шығыны, газдалатын шихта оттегісінің мөлшерімен шамалас болуы керек.

Темір тотығушылығы жалпы темір  $Fe_{\text{общ}}$  мен  $FeO$  концентрациясы болған кезде анықталуы мүмкін. Егер шикізатта металды темір болмаған жағдайда, онда  $Fe_3O_4$  кешенді қосылыс болып келетіндіктен  $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$ , жалпы темір екі тотық  $Fe_2O_3$ - $FeO$  арасында таралады. Үш тотықтан тұратын темірдің бірлік массасына жатқызылған, байланысқан оттегі көлемі келесі мәнге ие:



Шикізаттың химиялық талдауында әдетте екі тотықты  $Fe_2O_3$  және  $FeO$  немесе жалпы темір  $Fe_{\text{общ}}$  мен  $FeO$  анықтайды. Темір  $Fe_2O_3$  тотығынан көп сатылы  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  редукцияланады, ал темір  $FeO$  тотығынан – бір сатылы, яғни  $FeO \rightarrow Fe$ . Қатты көміртегімен редукциялау кезінде реакцияның барлық сатылары теріс жылу эффектілері мен әртүрлі сандық мәнге ие болады. Барлық реакциялар әртүрлі қатынаста  $CO_2$  және  $CO$  біруақытта түзілуімен жүреді. Реакцияның газ тәрізді өнімдерінде  $CO_2$  концентрациясы оттегінің темірге атомдық қатынасының төмендеу бағытына қарай түседі, ал  $CO$  концентрациясы жоғарылайды. Түзілетін газ мөлшері мен қатынасы, ең бастысы газдалатын оттегінің жалпы көлеміне және оның тотықтар фазалары бойынша таралуына тәуелді болады. Металл тотықтарының газдалатын оттегісінің жалпы мөлшерін реттік фазалық түрленулер әдісімен анықтауға болады.

*Металл тотықтарының реттік фазалық түрленуін есептеу әдістемесі.* Үш сатылы түрлену кезінде әрбір сатыда газдалатын оттегі мөлшерін, барлық үш сатыда газдалатын оттегі массасынан, яғни 0,4285 мәнінен, массалық үлесі ретінде анықтаймыз. Түрленудің үш сатысында газдалатын оттегінің массалық үлестері, сәйкесінше:

$$1. Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4: \quad \Delta O_1 = 0,111 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4285 \cdot Fe_{(r)}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (3.11)$$

$$2. Fe_3O_4 \rightarrow FeO: \quad \Delta O_2 = 0,222 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4285 \cdot Fe_{(r)}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (3.12)$$

$$3. FeO \rightarrow Fe_{\text{мет}}: \quad \Delta O_3 = 0,667 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4285 \cdot Fe_{(r)}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (3.13)$$

мұндағы,  $Fe_{(r)}$  – шихта материалында гематит түріндегі темір мөлшері, %.

$$Fe_{(r)} = Fe_{(\text{общ})} - 0,777 \cdot FeO, \text{ \%} \quad (3.14)$$

Түрленудің үшінші сатысына, бастапқы шикізат құрамында болатын темір шала тотығын редукциялау кезінде газдалатын оттегі мөлшері қосылады. Сонда үшінші сатыда газдалатын оттегі мөлшері келесі формуламен анықталады:

$$\begin{aligned} \Delta O''_3 &= 0,667 \cdot 0,4285 \cdot 10^{-2} \cdot Fe_{(r)} + 0,286 \cdot 10^{-2} \cdot 0,777 \cdot FeO = \\ &= 0,286 \cdot 10^{-2} \cdot (Fe_{(r)} + 0,777 \cdot FeO), \text{ кг/кг шихта.} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Редукция процесінде металдану дәрежесін, металды темірдің металданған материалда (ММ) жалпы темірге қатынасымен бағалаймыз:

$$\eta_{\text{мет}} = Fe_{(\text{мет})} / Fe', \quad (3.16)$$

мұндағы,  $Fe'$  – ММ жалпы темір мөлшері, %.

Бастапқы массадан металданған темір мөлшері:

$$g_{Fe} = 0,01 \cdot \eta_{\text{мет}} \cdot Fe. \quad (3.17)$$

Редукцияланбаған темір мөлшері:

$$\Delta g_{Fe} = 0,01 \cdot Fe \cdot (1 - \eta_{\text{мет}}), \quad (3.18)$$

ММ FeO түрінде қалады, онымен байланысатын қалдық оттегі мөлшері:

$$\Delta O'''_3 = 0,286 \cdot 10^{-2} \cdot Fe \cdot (1 - \eta_{\text{мет}}), \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.19)$$

Мұның ескерілуімен реакцияның үшінші сатысында FeO тотығынан нақты газдалатын оттегі мөлшері келесідей болады:

$$\Delta O_3 = \Delta O''_3 - \Delta O'''_3, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.20)$$

Темір редукциясында газдалатын барлық оттегі:

$$\Delta O'_{Fe} = \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3. \quad (3.21)$$

*Легірлеуші металдар тотықтарының оттегісін газдандыру.* MnO<sub>2</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> тотықтары түрінде болатын Mn, Cr және Si қоспасында басқа металдардың параллель редукциясы темір редукциясына ұқсас жүзеге асырылады [97].

Марганец сатылап редукцияланады:



Марганец пен оның тотықтарының массалық сипаттамалары темір қасиеттеріне аса жақын болғандықтан,  $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$  сатыларында газдалатын оттегіні анықтау үшін, марганец үшін келесі формуланы пайдаланамыз:

$$\Delta O'_{Mn} = 10^{-2} \cdot Mn \cdot [0,1455 \cdot (1 - \Omega_{Mn}) + 0,2908 \cdot \eta_{Mn}], \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.22)$$

Сатылар бойынша марганец редукциясы кезінде газдалатын оттегі мөлшері келесі ретпен таралады:



$$\Delta O_{1 Mn} = 0,632 \cdot 10^{-2} \cdot \Omega_{Mn} \cdot Mn, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.23)$$



$$\Delta O_{2 Mn} = 0,111 \cdot \Delta O'_{Mn}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.24)$$



$$\Delta O_{3 Mn} = 0,222 \cdot \Delta O'_{Mn}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.25)$$



$$\Delta O_{4 Mn} = 0,667 \cdot \Delta O'_{Mn}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.26)$$

Марганец тотықтарынан газдалатын оттегісінің қосынды мөлшері:

$$\Delta O'_{Mn} = \Delta O_{1 Mn} + \Delta O_{2 Mn} + \Delta O_{3 Mn} + \Delta O_{4 Mn}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.27)$$

Хром тотықтары, марганец тотықтарының редукциясына ұқсас сатылап редукцияланады:

$$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4: \quad \Delta O_{1 Cr} = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,111 \cdot \Delta O'_{Cr}, \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.28)$$

$$Cr_3O_4 \rightarrow CrO: \quad \Delta O_{2 Cr} = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,222 \cdot \Delta O'_{Cr}, \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.29)$$

$$CrO \rightarrow Cr: \quad \Delta O_{3 Cr} = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,667 \cdot \Delta O'_{Cr}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.30)$$

Хром тотықтарынан газдалатын оттегісінің қосынды мөлшері:

$$\Delta O'_{Cr} = \Delta O_{1 Cr} + \Delta O_{2 Cr} + \Delta O_{3 Cr} \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.31)$$

Ванадий тотықтары сатылап редукцияланады:

$$V_2O_5 \rightarrow V_2O_3 \quad \Delta O_{1 V} = 10^{-2} \cdot 0,3137 \cdot \Delta O'_{V}, \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.32)$$

$$V_2O_3 \rightarrow VO \quad \Delta O_{2 V} = 10^{-2} \cdot 0,1568 \cdot \Delta O'_{V}, \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.33)$$

$$VO \rightarrow V \quad \Delta O_{3V} = 10^{-2} \cdot 0,3137 \cdot \Delta O'_{V \cdot \eta_V}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.34)$$

Ванадий тотықтарынан газдалатын оттегісінің қосынды мөлшері:

$$\Delta O'_{V} = \Delta O_{1V} + \Delta O_{2V} + \Delta O_{3V} \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.35)$$

Кен материалдарында титан мен кремний, сәйкесінше  $TiO_2$  және  $SiO_2$  түрінде кездеседі, титан және кремний тотықтарынан газдалатын оттегі мөлшері оның 0,10-0,3% деңгейінде, металдағы күтілетін концентрациясы бойынша ескеріледі:

$$\Delta O'_{Ti} = [Ti] \cdot 10^{-2} \cdot e_m \cdot 0,667, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.36)$$

$$\Delta O'_{Si} = [Si] \cdot 10^{-2} \cdot e_m \cdot 1,1428, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.37)$$

Сонымен, редукцияланатын легірлеуші металдар есебінен барлық газдалатын оттегі мөлшері келесідей:

$$\Delta O_{\text{лег.мет.}} = \Delta O'_{Cr} + \Delta O'_{Mn} + \Delta O'_{Ti} + \Delta O'_{Si}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.38)$$

Және шихтада газдалатын барлық оттегі:

$$\Delta O_{\text{ш}} = \Delta O'_{Fe} + \Delta O_{\text{лег. мет.}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.39)$$

*Шихтаның ұшқыш бөлігін анықтау.* Редукциялық күйдіру процесінде шихта оттегісінің газдалуымен қатар, ұшқыш бөлігі де жойылады. Олардың мөлшері әдетте мәлім және шихта компоненттерінің химиялық құрамы бойынша шынықтыру кезінде жоғалулар (ш.к.ж.) түрінде беріледі.

Берілген жағдайда, есептеу орташаландырылған шихта құрамы бойынша жүргізіледі, мұнда ұшуға бейім бөлігі L% құрайды. Сонда олардың нақты мөлшері құрайды:

$$g'_V = 10^{-2} \cdot L, \text{ кг/кг шихты.} \quad (3.40)$$

Шихта компоненттерінде ұшуға бейім бөлігі гидратты ылғал, карбонатты қосылыстардың көмірқышқыл газы түрінде кездеседі. Көптеген гидраттардың ыдырауы 400-500°C температурада соңына дейін жүреді, карбонаттар – аса жоғары температурада 700-900°C. Көрініп тұрғандай, металдар (Fe, Mn, Cr, V, Ti, Si) редукциясында шихтаның газдалатын оттегісімен салыстырғанда, ұшқыштар шихтадан ертерек және толық жойылады.

*Редукционер-көміртегінің стехиометриялық шығынын анықтау.* Редукционер-көміртегінің шығыны мәселені шешу әдістемесінің принципиалды тәсілдемесіне тәуелді. Адсорбциялық-автокаталитикалық механизм бойынша редукция реакцияларына қатты көміртегінің қатысуы (3.1)-(3.3) реакциялары бойынша көміртегі тотығының регенерациясы арқылы ғана

анықталады. Реакцияның салдары бойынша газ тәрізді өнім, көрініп тұрғандай тек көміртегі тотығы болып табылады.

Диссоциациялы-адсорбциялық механизм бойынша, ол бойынша қатты көміртегінің металл тотықтарымен тікелей әрекеттесу нәтижесі CO және CO<sub>2</sub> газ тәрізді фазаның бөлінуі болып табылады. Газ компоненттерінің қатынасы жүйенің дисперстілігі мен процесс температурасына тәуелді болады. Бұл теориялық тұжырымдама, CO және CO<sub>2</sub> түрінде реакцияның газ тәрізді өнімдерінің параллель түзілуімен тәжірибе жүзінде расталған.

Берілген түрлену сатысында газдалатын оттегі мөлшерін бірлік ретінде қабылдасақ, онда CO<sub>2</sub> түрінде газдалатын оның үлесін келесі қатынастан анықтаймыз:

$$\gamma_{0_1} = 2CO_2 / (2CO_2 + CO), \quad (3.41)$$

мұндағы,  $\gamma_{0_1}$  – орташа өлшенген таралу коэффициенті;

CO<sub>2</sub>, CO – газ фазасындағы мөлшері, %.

CO түзілуіне келесі үлес шығындалады:

$$\gamma_{0_2} = 1 - \gamma_{0_1}. \quad (3.42)$$

немесе

$$\gamma_{0_2} = CO / (2CO_2 + CO). \quad (3.43)$$

Көміртегінің жалпы шығынын түрлену сатыларының қосындысынан келесі теңдеу бойынша анықтаймыз:

$$g'_{C} = 0,75 \cdot \Sigma(\Delta O_i \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})), \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.44)$$

Легірлеуші металдарды өз тотықтарынан редуциялауға шығындалатын көміртегі келесі теңдеулер бойынша есептеледі:

а) марганец редуциясына:

$$g'_{C, Mn} = 0,75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i, Mn} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i, Mn}) \cdot i], \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.45)$$

б) хром редуциясына:

$$g'_{C, Cr} = 0,75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i, Cr} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i, Cr}) \cdot i], \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.46)$$

в) ванадий редуциясына:

$$g'_{C, V} = 0,75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i, V} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i, V}) \cdot i], \text{ кг/кг шихта;} \quad (3.47)$$

г) титан редуциясына:

$$g'_{C, Ti} = 0,75 \cdot \Delta O'_{Ti}, \text{ кг/кг шихта}; \quad (3.48)$$

г) кремний редукциясына:

$$g'_{C, Si} = 0,75 \cdot \Delta O'_{Si}, \text{ кг/кг шихта}; \quad (3.49)$$

Жоғарыда аталған барлық металдар редукциясына қажетті қосынды көміртегі шығыны:

$$g_c = 0,75 \cdot \Sigma[(\Delta O_i \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i}) \cdot i)], \text{ кг/кг шихты}, \quad (3.50)$$

немесе орташа өлшенген таралу коэффициенті арқылы  $\gamma_{0_i}$ :

$$\begin{aligned} g_c = & 0,75 \cdot [\Delta O_{i Fe} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Fe} + \Delta O_{i Mn} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Mn} + \\ & + \Delta O_{i Cr} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Cr} + \Delta O_{i V} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_V + \Delta O_{i Ti} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Ti} \\ & + \Delta O_{i Si} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Si}], \text{ кг/кг шихта}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Есептеу жолымен алынған көміртегі шығынын нақты көміртегі құрамды компонент түрінде шихтаға енгізеді. Мұндай компонент ретінде ағаш көмір, кокс шаңы мен көмір пайдаланылуы мүмкін. Олардың әрқайсысында, көміртегіден басқа, белгілі бір көлемде күл мен өзге заттар болады. Сондықтан көміртегі шығыны бойынша, ары қарай көміртегі құрамды компоненттің шығынын анықтаймыз, яғни:

$$g_{\text{уг. вос.}} = 10^2 \cdot g_c / C, \text{ кг/кг шихта}, \quad (3.52)$$

мұндағы  $C$  – көміртегі құрамды реагентте көміртегі концентрациясы.

Көміртегі құрамды реагент күлінде негізінен  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  түрінде темір тотығы кездеседі, ол келесі теңдеуге сәйкес газдалатын оттегі бөледі:

$$\begin{aligned} \Delta O_{\text{уг. вос.}} = & 10^{-2} \cdot \text{Fe}_{\text{уг. вос.}} + [0,1426 \cdot (1 - \Omega'_{Fe}) + \\ & + 0,286 \cdot \Delta_{\text{Fe}}] \cdot g_{\text{уг. вос.}}, \text{ кг/кг шихта} \end{aligned} \quad (3.53)$$

мұндағы,  $\text{Fe}_{\text{уг. вос.}}$  – көміртегі құрамды компонентте темір концентрациясы, %;

$\Omega'_{Fe}$  – темір тотығушылығы.

Оттегінің осы мөлшерін газдандыруға көміртегінің қосымша мөлшері шығындалады. Көміртегі құрамды редукционер шығыны теңдеуінің бірлескен шешімі:

$$g_{\text{уг. вос.}} = g_c \cdot [C - 0,75 \cdot \text{Fe}_{\text{уг. вос.}} \cdot (0,1426 \cdot (1 - \Omega'_{Fe}) + 0,286 \cdot \eta_{\text{Fe}}) \times$$

$$\times(0,5 \cdot \gamma_{0_1} + \gamma_{0_2} )], \text{ кг/кг шихта.} \quad (3.54)$$

Көрсетілген сұлба бойынша, кез-келген дисперсті материалдардан темір, марганец, хром және кремний редуциясының көрсеткіштері мен көміртегіқұрамды реагент шығынын есептеуге мүмкіндік беретін, Microsoft Office Excel 2007 бағдарламасының негізінде есептеу бағдарламасы жасалды.

Редуция процесі белгілі бір температураларда басталады және ары қарай ойдағыдай дамиды, мұнда әрбір металл тотығына өз температурасы сәйкес келеді. Қатты көміртегімен редуциялау процесі шихтаның редуциялануына тәуелді басталады. Қатты көміртегінің гематитпен әрекеттесуі 710°C температурада, магнетитпен - 830°C, вюститпен –920°C кезінде, марганец (II) және хром (III) тотықтарымен сәйкесінше 1150°C және 1240°C температурада басталады, ванадий (V) тотығының редуциясы барлық температураларда өтеді және титан тотығы 900°C кезінде редуцияланбайды, ал 1200-1300°C кезінде темір қатысында ильменит толық редуцияланады.

### **3.3 Металдардың көміртегімен редуциясының механизмі және кинетикасы**

Металдар редуциясының механизмі. Әр уақытта жасалған және жарияланған механизмдер реакция жүруінің белгілі бір шектеулерімен түсіндіріліп жүрді. Оларды төмендегі тәртіппен санап шығуға болады:

1. А.А. Байковтың диссоциациялық механизмі.
2. Адсорбциондық-автокаталитикалық механизм.
3. Түйіспелі-диффузиялық механизм.
4. Бу-тотықты механизм.
5. Газкарбидті механизм.

Әрбір механизмді егжей-тегжейлі түсіндіруге тоқталмай, барлық аталған механизмдер бөлшектердің атомдар мен молекулалар деңгейіндегі қозғалысын суреттеумен сипатталатындығын айтуға болады.

Тәжірибеде, қарастырылатын реакциялардағы атомдар мен молекулалардың қозғағыш күші болатын құбылыс қарастырылмай отыр. Осыған қарамастан, металлургиялық процестерде ең кең тарағандары диссоциациялық және адсорбциондық-автокаталитикалық механизмдер болып табылады. Бу-тотықты және газкарбидті механизмдер, адсорбциондық-автокаталитикалық механизмдерді шын мәнінде тек жоғары температурада және оны бастауға жағдай жасауды қамтамасыз ететіндей қолдап тұрады.

Түйіспелі-диффузиялы механизм тек ғана қатты денелерге қатысты болады және металлургиялық процестерде өте шектеулі қолданыс табуда. Сонымен, диссоциациялық және адсорбциондық-автокаталитикалық механизмдер ғылыми және оқу жұмыстарында негізгісі болып табылады. Осы нақты фактіні айта отырып, химиялық қосындылардың диссоциациясы мен конденсацияланған фазалардың бетінде газдардың адсорбциясының құбылыстары, физикалық айналымдар ретінде табиғаттың іргелі заңдылықтары

жүретіндігін байқаймыз. Бірақ, металлургиялық процестерге қатысты механизмді, бір жағынан тек диссоциациялық құбылыс негізінде және басқа жағынан тек ғана адсорбциондық құбылысты ұсыну, біржақты шектелген сипат алды. Оған қоса, механизмнің қай-қайсысының болмасын әділдігін жақтаушылар арасындағы талас ғылыми жеткіліксіз негізделген. Күрделі химиялық қосындының диссоциациясы туралы айтқанда, диссоциация нәтижесінде пайда болатын заттардың құрамы мен табиғатына көңіл аудару керек-ақ. Көптеген басым жағдайларда диссоциация нәтижесінде негізгі – қатты фазадан басқа газды фаза құралады. Одан басқа, құралатын газ тәрізді фаза тікелей қатты негізбен байланысты. Бірақ, қалай? Әрине, құралатын газды зат кристалл торын тастап кетеді. Сонымен бірге, ол деформацияланған кристалдық тордың бетімен бірнеше а) хемосорбирленген және б) адсорбирленген қабаттар жасай отырып, күштік өзара әрекетте болады. Өзара әрекет күшінің азаюына қарай, адсорбирленген қабаттың қалыңдығы көбейеді. Сыртқы реагенттермен өзара әрекет дәл осы адсорбирленген қабатта басталады. Сондықтан **адсорбция** деп қатты дененің бетіне сыртқы газды тасқыннан газдың адсорбциясын ғана емес, сонымен бірге қатты дененің диссоциациясының процесінде ішінен бөлінетін газ тәрізді затты да атау керек. Сонда, біз кешегі күнге дейін оларды қарама-қайшы қоюдың орнына, диссоциация мен адсорбцияның үйлесімділігін дұрыс түсінуге келеміз. Диссоциация бәрін шешеді немесе адсорбция бәрін шешеді деген біржақты сендіру қате көріністерге әкеп соғады. Берілген механизм сызбасынан байқағанымыздай, екі механизм де бірігіп әрекет етеді.

Қатты дененің бетіне сыртқы газды тасқыннан адсорбирленетін газ (газ қабаты) сыртқы қашық қабатты жасайды, ал диссоциация нәтижесінде пайда болған газдар екі хемосорбирленген және адсорбирленген қабатшалардан тұратын ішкі қабатты жасайды. Сыртқы адсорбирленген газды қабаттар қатты денемен тек ғана газдардың басқа түрінің ішкі қабатшалары арқылы өзара әрекетте болады. Осыны ескере отырып, қатты дененің кристалл торы мен газдардың өзара әрекеті туралы жақын және қашық тәртіптегі деген түсінік енгізуге болады.

Жақын деңгейдің өзара әрекеті кристалл торының деформациясын, ондағы бос орынның (вакансияның) пайда болуы мен өзінің хемосорбирленген және адсорбирленген газ тәрізді атомдары мен молекулаларымен өзара байланысын білдіреді.

Қашық тәртіптің өзара әрекеті газдың сыртқы адсорбирленген қабаты мен екі орталық адсорбирленген газды қабат арқылы кристалл торының арасында жүреді.

Адсорбирленген газдың сыртқы қабатының өзара әрекеті кристалдық тордың өз газының екі аралық адсорбирленген қабатымен өзара әрекетінің күшін нашарлатуға әкеп соғады. Осы өзара әрекеттің күші нөлге жақындағанда газдың жаңа химиялық қосылысы жасалады, ол десорбцияға бейтарап күй мен мүмкіндік алады. Сондықтан қатты дененің (тотықтардың) кристалл торының бетіне редукциялық газдар адсорбирленеді деген адсорбциондық-

автикаталитикалық механизмдегі беріле-тін көрініс шындыққа өте жақын және кашық болатын кристалды химиялық айналымдарды шақырады.

Біріншіден, картопты немесе әмиянды бұзбай бөтелкенің ауызына тығу мүмкін еместігі сияқты, CO мен H<sub>2</sub> редуциялық газдардың екіатомды молекулалары өздерінің өлшемдеріне қарай кристалл торына кіре алмайды. Олай болса, олар кристалл торының тікелей бұзылуын және деформациясын жасай алмайды. Екіншіден, кристалды химиялық айналымдар ең бастысы, сыртқы қабаттан адсорбирленген газдың қатысуынсыз температураны көтерудің әсерімен жүреді.

Мысалы, жоғарыда көрсетілгендей, температура жоғарылаған сайын, мынадай MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тотықтар диссоциациясының серпімділігі өте үлкен шамаға дейін көбейеді, ол бос оттегінің тәртіпсіз (спонтанно) бөлінуіне әкеледі. Осыдан, диссоциация мен газды қабатшалардың тиісті құралуы салмақ ауыстыру механизмінің бастапқы (бірінші) кезеңі болатындығын қорытындылау қиын емес. Салмақ ауысулық процестің механизмін осылай түсінуден, 1991 жылы осы кітаптың авторына «Металдар редуциясының диссоциациялық-адсорбциялық механизмін» тұжырымдауға мүмкіндік туды.

Ертеректе, адсорбциялық механизмді диссоциациялыққа жасанды қарама-қарсы қою, газды редуционерлерді қолданудың ерекшелігін ұсынуға және қатты көміртегіні тікелей қолдануды шектеуге әсерін тигізді.

Бірқатар: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO тотықтарының және басқаларының диссоциация серпімділігінің сандық шамасының өте аздығы, диссоциациялық механизмді жоққа шығарудың басты аргументі болды. Осында, салмақ ауысу процесінің жүзеге асырылуы тотықтан оттегінің бос немесе тәртіпсіз бөлінетін санымен қарастырылды. Шындығында, салмақ ауысу процесінің жүзеге асырылуы 5.6-кестенің деректері арқылы көрсетілгендей, тотықтың диссоциациясы серпімділігінің абсолютті шамасымен емес, бөлшектердің немесе қабаттың тікелей реакциялық бетіндегі оттегінің диссоциация серпімділігі мен парциалды қысымының айырмасымен бағаланады.

Тотық диссоциациясының серпімділігі ( $P_{O_2} = 10^{-20}$ ) қаншалықты аз болғанымен, оның реакциялық беттегі парциалды қысымы одан да, мысалы, мына деңгейде  $P'_{O_2} = 10^{-21}$  аз болуы мүмкін. Онда  $\Delta P_{O_2} = P_{O_2} - P'_{O_2} = 10$  айырмасы диссоциацияланған оттегіні тотық бетінен реакция зонасына қарай алып кетеді. Бұл  $\Delta P_{O_2}$  айырмашылықты газ тәрізді сияқты қатты редуционер де шығарады.

Газды редуционерлердің қатты көміртегінің алдындағы артықшылығын олардың қозғалғыштығына, яғни молекулярлық қозғалысының еркіндігіне бола мойындау, реагенттердің табиғатын молекулярлық деңгейде түсінуден шығады. Егер реагенттердің, соның ішінде қатты көміртегінің де физикалық табиғатын тереңірек қарастырсақ, онда қатты көміртегінің статикалық күйге және тек ғана диффузиялық тасымалдауға арналмағандығын байқауға болады.

Кез келген жағдайда, редуциялық процестер жүйені қыздырғанда басталатындықтан, қатты көміртегі анағұрлым белсенді жағдайда болады. Оның қозғалысын, атомдық және молекулярлық деңгейде емес, электрондық-иондық деңгейде қарастыру қажет.

Көміртегінің кристалл торының жазықтық аралық кеңістігінен бос электрондардың тәртіпсіз бөлінуі және электрондардың өткізгіштігі көміртегі мен құрамында көміртегі бар реагенттер бөлшектерінің айналасында электронды бұлт жасайды, ол арқылы әрекеттері үзілген қабаттар арасындағы едәуір арақашықтықта ол тотықтардың бетіне «жетеді». Егер құрамында көміртегі бар реагенттердің бөлшектері тотықты бөлшектердің қабатында болса, онда жүйені қыздырғанда металл тотықтары, олар қаншалықты мықты болса да қандай-да бір шамаға диссоциацияланатындығын байқау қиын емес. Сонда жүйеде бір жағынан – электронды бұлтты бар көміртегінің бөлшегі, ал басқа жағынан – адсорбирленген оттегінің атомдары бар тотықтың бөлшегі пайда болады. Бұл реакцияның басталуы үшін керектінің өзі болып табылады. Оттегі атомдарының әрқашан толтырылмаған электронды қабыршағы болады және олар электрондарды өте белсенді сіңіреді:



Көміртегі диссоциацияланған оттегі атомдарының арасында электрондарын иондар түрінде жоғалтады



Ал, көміртегі-катионның арасында, бөлшектердің қозғалысын жылдамдататын екінші фактор есебінде электрстатикалық күш пайда болады.

Осы ұзына бойлық күштің әсерімен мынадай реакция жүреді:



(5.57) реакциядағы компоненттердің молшылығынан немесе жетіспеушілігіне байланысты пайда болатын газдардың  $CO_2$  мен  $CO$  арақатынасы өзгереді:



Жүйеде пайда болатын электрстатикалық күштер бөлшектердің қозғалысын электрондар мен иондар деңгейінде газдардың молекулярлық қозғалысына қарағанда, қарқындырақ жүргізілуін шарттайды. Сондықтан қатты көміртегіге тек ғана диффузиялық қозғалысты, әсіресе, тотық-көміртегі жүйесінде қосып жазу, өзара әрекеттенуші қатты компоненттердің физикалық арақатынасын жеткілікті түсінбеуден шықты. Қарастырылатын жүйеде бөлшектердің арасындағы диффузион-дық тасымалдаудың үлесін есепке жалпы алмауға болады. Көрсетіліп отырған механизмді бірдей дәрежеде газды  $CO$  мен  $H_2$  реагенттеріне де жатқызуға болады. Қатты көміртегіден олар адсорбирленуімен, яғни тотықтардың реакциялық бетін жабуымен

ерекшеленеді, олардың бетінде де оттегінің хемосорбирленген және адсорбирленген қабаттарының астыңғы жағы болады.

Редукциялық газ электрондардың доноры болғандықтан, осыған ұқсас дайындық айналымдары жүреді:



Әрі қарай,



Осы жағдайда иондар көміртегімен өзара әрекеттегідей емес, жақынырақ арақашықтықта болады. Сондықтан электрстатикалық күштер тотық пен көміртегінің өзара әрекетіндегідей емес, анағұрлым қысқа арақашықтықта әсер етеді. Дегенмен, тағы да диссоциациямен байланысқан реакцияның тепе-теңдігі басталады. Жүйедегі температура реакцияның компоненттеріне бірдей әсер етеді. Осы жағдайда, екі тотық – металл тотығы және газ тәрізді өнімнің  $CO_2$  немесе  $H_2O$  тотығы болады. Металдар тотықтары мен реакция өнімдері –  $CO_2$  мен  $H_2O$  үшатомды газдардың диссоциациялар серпімді-лігінің шамасы жақындаған сайын тепе-теңдік басталады. Егер де металл тотығының диссоциация серпімділігі  $CO$ -ның диссоциация серпімділігімен салыстыруға келсе, реакцияның тіпті басталмауы да мүмкін.

Мәлімделіп отырғаннан, диссоциациялық-адсорбциондық механизм жүруінің мынадай тәртібі шығады:

1. Металдар тотықтарының диссоциациясы және тотықтар бөлшектерінің бетіндегі хемосорбирленген және адсорбирленген өзінің оттегісінің қабат асты бөлігінің жасалуы.

2. Қатты редукциялық реагенттердің (C) бетіндегі электрондық эмиссиясы және бөлінуі немесе тотықтық бөлшектердің сыртқы бетіне адсорбирленген газды редукцио-нерлердің молекуласындағы валентті электрондар орбитасының өзгеруі.

3. Донорлардан-редукциялық реагенттерден акцепторларға-диссоциацияланған адсорбирленген және хемосорбирленген оттегіге қарай электрондардың өтуі, қарама-қарсы зарядталған иондардың жасалуы.

4. Иондар арасындағы, олардың жақындасуын және газдың ( $CO$ ,  $CO_2$ ) бейтарап молекуласының жасалуын болдыратын электрстатикалық тартылу күштерінің пайда болуы.

5. Металл тотықтары мен тотықтардың пайда болатын газ молекулалары диссоциациясының серпімділігін салыстыру.  $P_{O_2(CO_2)} \langle P_{O_2(MeO)}$  шарттарында пайда болатын газ молекуласы тотығының десорбциясы.

Газдар құрамы мен санының әрі қарай өзгеруі қосымша факторларға тәуелді келеді, мысалы, көміртегінің молшылығы мынаған әкеледі, сондықтан

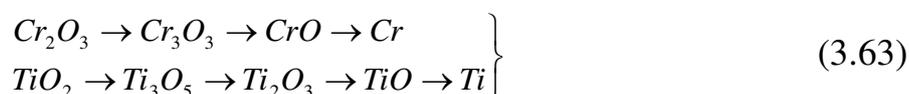
жұмсалатын қатты көміртегінің шығыны [98,99] жұмыстарда көрсетілген әдістемемен есептеліну керек:



Диссоциациялық-адсорбциондық механизмнің келтірілген тәртібі редуциялық реагенттердің және металдар тотығының түріне және күйіне байланыссыз барлық редуциялық процеске қатысты таратуға болады, яғни көбірек жалпыламай сипат алады [100].

3.3.1 Қиын редуцияланатын металдарды көміртегімен редуциялау механизмі жөнінде [101]

Кейбір металдарды соңғы түрлену сатысына байланысты қиын редуцияланатын деп атау қабылданған.  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  сияқты металл тотықтары жеткілікті жоғары химиялық байланысқа ие. Алайда оның шамасы оттегі атомдарының металл атомына қатынасына тәуелді. Фазалық түрлену реттілігі жөнінде А.А.Байковтың танымал ережесіне сәйкес редуциялау реакциялары  $O/Me$  атомдық қатынасының реттік азаюымен жүреді. Термодинамикалық талдау барысында металдар валенттілігінің өзгеруіне сәйкес, тотықтардың тұрақты фазалары қарастырылады. Титан мен хром тотықтары үшін термодинамикада келесі фазалық түрленулер ретін қарастыруға болады.



Түрлену реттілігі редуциялау реагенттерімен әрекеттесу кезінде көрсетілген металдардың редуциялану мүмкіндігін сипаттайды. Тәжірибеде пайдаланылатын газ тәрізді ( $CO$ ,  $H_2$ ) және қатты ( $C$ ) редуциялағыштар тотықтарға қатысты әртүрлі қабілеттіліктерге ие болады. Әрекеттесу нәтижесі екі факторға тәуелді: 1) тотықтың химиялық беріктілігіне және 2) реагенттің редуциялау потенциалына. Газ және қатты редуциялау реагенттерімен редуциялау процесі диссоциациялы – адсорбциялы теорияға сәйкес, тотықтар диссоциациясымен және редуциялағыштардың электронды эмиссиясымен жүзеге асырылады



Тепе-теңдік константасымен бағаланады

$$K_p = \frac{\alpha_{Me_3O_4}^4 \cdot \gamma_{O_2}}{\alpha_{Me_2O_3}^6} \quad (3.64)$$

Конденсацияланған  $\text{Me}_3\text{O}_4$  және  $\text{Me}_2\text{O}_3$  фазаларының активтілігін бірлікке және газ фазасының фугитивтілігін парциалды қысымға  $P_{\text{O}_2}$  теңестіре отырып, тепе-теңдік константасы  $P_{\text{O}_2}$  қысымына немесе тотықтың диссоциациялану серпімділігіне тең болатынын көреміз.

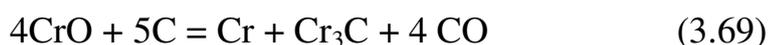
Металл тотығы редуциялау реагентімен әрекеттескенде, металдың немесе оның төменгі тотығы мен газ тәрізді тотықтың түзілуі жүреді



Көрініп тұрғандай, (3.67) реакция бойынша үш атомды тотығы  $\text{CO}_3$ , ал (3.68) реакция жүрген кезде екі атомды газ тотығы  $\text{CO}$  түзіледі. Редуциялау реакциясының ары қарай жүру мүмкіндігі, түзілген металдардың төменгі тотықтары мен газ тәрізді тотықтардың диссоциация серпімділіктерінің қатынасына тәуелді. Салыстырмалы талдау үшін  $\text{CO}_2$  және  $\text{CO}$  газдарының диссоциациялану тепе-теңдігінің константасын келесі реакцияға келтіреміз



Берілген температурада металдардың төменгі тотықтарының редуциясы, оның диссоциациялану серпімділігі түзілетін газ тәрізді тотықтардың диссоциациялану серпімділігінен жоғары болу шартында ғана металға дейін жалғасуы мүмкін. 1400К кезінде  $\text{CO}_2$  диссоциациялану серпімділігі  $\lg P_{\text{O}_2} = -6,82$  жетеді. Осы температурада  $\text{MnO}$ ,  $\text{CrO}$  диссоциация серпімділігі  $\lg P_{\text{O}_2} = -16-18$  құрайды, бұл  $\text{CO}_2$  диссоциациялану серпімділігінен бірнеше есе төмен. Сондықтан,  $\text{CO}_2$  түзілуімен көміртегі тотығымен  $\text{MnO}$  және  $\text{CrO}$  ары қарай редуциясы мүмкін емес және жүрмейді. Бұл тотықтар металға дейін,  $\text{CO}$  түзілуімен тек қатты көміртегімен редуцияланады, себебі  $\text{CO}$  диссоциациялану константасы көрсетілген металдар монототықтарының диссоциациялану серпімділігінен төмен. Марганец және хром монототықтарының металға дейін қатты көміртегімен редуциялануына тағы бір қосымша фактор – карбид түзілуі әсер етеді, ол оң жылу эффектісімен жүреді



Ұқсас реакция титан редуциясы кезінде жүреді



Алайда карбид түзілуі үнемі жағымды болмайды. Жүйеде бір уақытты оксикарбид түзілуі, яғни тотықтар мен карбидтердің қатар тіршілік етуі орын

алуы мүмкін. Алайда оксикарбид жүйесінің құрамын, жүйені вакуумда жоғары температурада ұзақ ұстап тұру барысында реттеуге болады.



Процесті үдету және оксикарбид түзуші металдардың редуциялану тиімділігін арттыру үшін тағы бір қосымша фактор бар - ол металдық негізде редуцияланған металдың ерігіштігі. Бұл фактордың пайдаланылуы, легірленген болат алуды ұйымдастыру кезінде тәжірибелік мәнге ие.

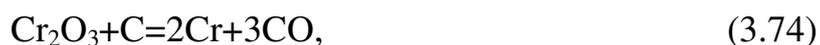
Әртекті металл карбидтері бір-бірінен химиялық беріктілігімен ерекшеленеді. Титан және хром карбидтерінің жоғары химиялық беріктілігінің салдарынан, (9) және (10) реакциялары аса баяу өтеді. Химиялық беріктілігінің өсуіне қарай металдар карбидтерін келесі ретпен орналастыруға болады:  $\text{Fe}_3\text{C}$ ;  $\text{Mn}_3\text{C}$ ;  $\text{V}_3\text{C}$ ;  $\text{Cr}_3\text{C}$ ;  $\text{TiC}$ . Металдар карбидтері құрамындағы көміртегіні еріген көміртегі деп қабылдай отырып, редуциялау реакцияларында оның активтілігін химиялық беріктілігіне сәйкес бағалаймыз: металл карбидінің беріктілігі төмен болған сайын, көміртегі активтілігі соншалықты жоғары болады. Аталған металл карбидтерінің қатарында аса белсенді көміртегі цементитте -  $\text{Fe}_3\text{C}$  кездеседі. Темір карбидінің осы ерекшелігіне байланысты, легірленген конструкциялық болат алуда түйіршіктелген шойын пайдалану технологиясы жасалды. Технологиялық процесс шарттарына сәйкес тәжірибелік зерттеулер ұйымдастырылды. Шихта түйіршіктелген шойын мен хром және титан легірлеуші металдарының тотықтарынан құралды. Бұл жағдайда металл тотықтарының стехиометриялық мөлшерінің есебі, түйіршіктелген шойынның (100 гр.) таңдалған бірлігінде еріген көміртегі мөлшеріне жүргізілді. Шихтаның тотық құрамды компонентінде бірнеше металл тотықтары, мысалы  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  және басқалар кездеседі. Осы шарттарда және берілген температурада темірдің редуциялану реті металл тотықтарының химиялық қосылыстарының беріктілігіне тәуелді. Температура үздіксіз жоғарылаған сайын, яғни редуциялану реакциясының жүрісін шектемеген кезде, жоғарыда көрсетілген тотықтар еріген көміртегімен редуциялануы келесі ретпен жүреді: алдымен темір, сосын марганец және хром. Еріген көміртегінің мөлшері алдымен темірдің толық редуциялануына, қалған мөлшері марганец пен хром редуциясына жұмсалады. Сондықтан, енгізілетін шихтаның тотықты компонентіндегі әртекті металдар тотықтарының сандық қатынасы маңызды мәнге ие. Енгізілген металл тотықтарын толығымен редуциялауға жететін, алдын-ала есептелген еріген көміртегінің мөлшеріне сәйкес тотық компонентінің мөлшерін қосу қажет. Металл тотықтарын редуциялау процесі аяқталған кезде, еріген көміртегінің қалдық мөлшері минималды және балқытылып шығарылатын болат құрамындағы мөлшеріне сәйкес келу керек. Осылайша, балқытылып шығарылатын болатта легірлеуші металдар концентрациясын еріген көміртегі балансының таралуымен реттеуге болады. Осы есептеу әдісіне сүйене отырып, фракциясы 2,0 мм түйіршіктелген

шойыннан, хром және ильменит тотықты концентратынан тұратын шихта дайындалды. Жақсылап араластырғаннан кейін, шихтаны герметикалық зертханалық ұяшыққа енгіземіз және құбырлы қыздыру пешіне тиейміз. Жүйе 10-12°C/мин жылдамдықпен 1100°C дейін қыздырылды. Жүйені 1100°C температурада газ бөліну аяқталғанға дейін ұстайды, бұл редукциялау реакциясының жылдамдығының нолге жақындалуын білдіреді. Температураны 1100°C жоғары 20-30°C-қа арттырған кезде газ бөлінуі қайта басталады, бұл хром және титан тәрізді қиын редукцияланатын тотықтардың редукциялануы  $\text{CrO} \rightarrow \text{Cr}$  және  $\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$  сатысында аяқталмағандығын көрсетеді.

Қиын редукцияланатын металдар біруақытта карбид түзушілер болып табылады. Мысалы, әлі толық редукцияланбаған тотықтарға қарамастан, хромның бос көміртегімен редукциясы келесі реакция бойынша жүреді



Металл карбидінің түзілу реті, ең алдымен редукцияланған металдың болуын талап етеді. (3.73)-ші реакцияны, екі реакциядан құралған деп қарастырғанда:



Реакцияның мұндай реттілігі тек редукциялағыш-көміртегінің белгілі бір артық мөлшері болғанда жүреді.

#### 3.4.2. Қатты көміртегімен металл редукциясының кинетикасы

Қатты көміртегінің физика-химиялық қасиеттері оның құрылымына және жүйенің температурасына байланысты өзге-реді, және газ тәрізді редукционерлерге қойылатын талаптардан өзгеше, редукциялық процесті ұйымдастыруға қажетті шарттар-ды әдеуір дәрежеде анықтайды. Біріншіден, қатты көміртегі газды тасқындар сияқты, шихта қабатының бос кеңістігін талап етпейді. Екіншіден қатты көміртегі шихта қабатында алдын-ала анықталған шихтаның толық металдануына қажетті көлемде орналаса береді, бөлек немесе шихтамен бірге ашық сыйымды-лықта ешқандай шығынсыз тасымалданады. Қатты көміртегінің осы ерекшеліктері оның шихтаны редукциялық реагент есебінде металлургиялық өңдеуге пайдалануын жеңілдетеді. Газды реагентке қарағанда, ол кесектелуді және шикізатты іріктеуді талап етпейді, керісінше ұсақ және дисперсті материалмен тиімді өзара әрекетеседі. Міндетті кесектеу мен шикізатты ірілігіне қарай іріктеу жөніндегі технологиялық талаптардың алынып тасталуының тәжірибелік маңызы өте үлкен.

Сондықтан мынадай ірі бөлімдерді – аглофабрика, барлық коммуникациялық желілері мен қосымша құрылыстарымен күйдірілген кенбұршақтар өндіру фабрикасын өндірістік кешеннен алып тастауға болады.

Одан басқа, қатты көміртегіні редуциялық процестерде тікелей қолдану технологиялық процестерде тіптен жаңа бағыттар ашады.

Адсорбциондық-автокатализаторлық механизмге қарағанда, қатты көміртегінің металл тотықтарымен өзара әрекетін анағұрлым анық және дәлелденген теориялық тұрғыдан диссоциациялық-адсорбциондық механизм осы айналулардың негізі болып табылады.

Ұсақ және дисперсті тотықты материалдар жаңа теориялық ережелерге сәйкес, кесектелгендердің алдында, кинетикалық және жылу алмасушылық процестері бойынша артықшылығы бар. Жоғарыда айтылғандай, жүйенің басқа бірдей температура-сында тотықты материалдың дисперстілігінің деңгейі көтерілген сайын, қабаттың меншікті реакциялық беті, бөлшектің химиялық белсенділігі, тотық диссоциациясының серпімділігі бірнеше ретке көбейеді. Кесектелген шикізат + газды тасқын жүйесінен дисперсті тотықты материалдар + қатты көміртегі жүйесіне өту тотықтардың редуциерлермен өзара әрекетінің сипатын түпкілікті өзгертеді.

Бірінші жүйеде физика-химиялық процестер шикізат кесектерінің айналасында реакцияның көп-қабатты қатты өнімдерін жасай отырып және тотықтардың редуциялық газдармен өзара әрекетінде диффузиялық кедергінің пайда болуымен топохимиялық сипат алады. Екінші жүйеде реакцияның топохимиялық сипаты алынып тасталады.

Қатты тотықтардың бөлшектері мен көміртегінің арасындағы редуциялық өзара әрекеттері кинетикалық деңгейде жүреді. Одан басқа, газды редуциерлерді қолдану дәрежесіне қарағанда, металл редуциясында қатты көміртегіні қолдану дәрежесі екі еседен артық.

Диссоциациялық-адсорбциондық механизмдерге сәйкес, шихта мен құрамында көміртегі бар материалдардың дисперсті қабаттарының, қоспадағы сияқты, араласпайтын қабаттарында да жеткілікті жоғары қозғалғыштығы болады. Әрбір қабаттың, тіпті, белгілі бір арақашықтыққа бөлініп кеткен жағдайда да серпімділігі болады. Тотықты қабатта – диссоциация серпімділігі, ал құрамында көміртегі бар материал қабатында – электронды эмиссия серпімділігі болады. бұл серпімділіктер, температураны көтергенде олардың арасындағы өзара әрекеттің нақты басталуына және процестің әрі қарай дамуына жеткілікті едәуір шамаға жетеді.

Қатты тотықты және құрамында көміртегі бар фазаның өзара әрекетінің нәтижесі газды фазаның пайда болуы мен бөлінуі болып табылады. Газдың құрамы  $\text{CO}_2$  мен  $\text{CO}$  мандерімен қатаң шектелген.

Аралас дисперсті қабаттардағы реакцияның  $\text{CO}_2$  мен  $\text{CO}$  газ-өнімдерін елеулі бөле бастауы температура  $620\div 650$  °C жеткенде-ақ байқалады. Температураны  $850\div 900$  °C дейін көтерген сайын газдың қарқынды бөлінуі байқалады. Бөлінген газ  $\text{CO}_2+\text{CO}$  қоспасынан тұрады, оның үстіне  $\text{CO}_2$  құрамы шихта қоспасының дисперстілігі мен температурасы көтерілген сайын жоғарылайды, ол тотықтар диссоциациясының үдемелілігіне сәйкес келеді.

Тұрақты температурада газдағы редуцияның жылдамдығы мен  $\text{CO}_2$  концентрациясы бастапқы кезеңде металл редуциясының  $0,35$  дәрежесіне

дейін, әрқашанда жоғары болады. Әрі қарай, процестің жылдамдығы мен  $\text{CO}_2$  мәні азаяды, ол тотықтағы газдалатын оттегі көлемінің және анағұрлым берік тотықтар диссоциациясы серпімділігінің азаюына байланысты. Газды реагенттермен металдардың редукциясынан бөлек, тотық-көміртегі қатты фазалық қабаттарда дәл изотермиялық редукцияны ұйымдастыру қиынырақ. Берілген температурамен редукциялық газдарды қолданғандағыдай, шихта қабатында қатты көміртегі жылу тасығыш болып табылмайды. Құрамында көміртегі-реагенті бар шихтаның қабатын сыртқы беті арқылы сыртқы жылу қуатының көзімен (электрқыздыру, ыстық газды тасқынмен және басқаларымен) қыздыру қажет. Сондықтан жылу көзінен тығыз қабат бетіне жылу беру тек екі – жылу өткізгіштік пен сәуле тарату жолдарымен жүзеге асырылады. Бұл жерде конвективті жылу аумасу тіпті жоқ, себебі, дисперсті материалдың тығыз қабаты арқылы газды тасқынның үрлену мүмкіншілігі болмайды.

Сондықтан берілген  $t_n$  температураға дейін, қарастырылып отырған жүйедегі (негізінен жылу өткізгіштікпен) температура-ның түзелуіне дейін біраз уақыт өтеді. Осы уақыт ішінде жылудың сыртқы бетінен орталығына қарай бағытта температура біртіндеп  $t_0$ -ден  $t_n$ -ге, яғни:  $t_0, t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ -ге дейін өзгеріске ұшырайды. Әрбір температурада редукциялық реакцияның белгілі бір бөлігі өтіп жатады. Жүйенің барлық жерлерінде температура берілген температураға жеткенде металл редукциясының белгілі бір дәрежесі –  $r_1$  - орнығады. Сөйтіп берілген температурада металдың нақты редукциясы –  $t_n$  нөлден емес,  $r_1$  - дәрежесінен басталады.

Металл тотығындағы газдалатын оттегінің қалдық салмағының азаюы кристалл торының қайта құрылуына сәйкес атомдық қатынастың  $\text{O}/\text{Me}$  азаюына әкеледі және әрине, металл мен оттегінің арасындағы химиялық байланыс беріктігі үздіксіз нығая түседі, ол диссоциация серпімділігінің азаюын білдіреді. Осыдан, нақтылы металл тотықтарының әрбір атомдық  $\text{O}/\text{Me}$  қатынасына, редукциялық процесс жүру үшін, ағымдағы атомдық қатынастың тотық диссоциациясы серпімділігінің жеткілікті маңызы бар белгілі бір температура сәйкес келетіндігі туралы қорытынды жасау қиын емес. Атомдық  $\text{O}/\text{Me}$  қатынастың осы  $T_1$  температурада әрі қарай азаюы диссоциация серпімділігін редукциялық процесс тіпті жүрмейтін деңгейге дейін төмендеуіне әкеп соғады.

Бұл диссоциацияланған оттегіні хемосорбирленген қабатас-тының деңгейінен әрі алып шығуға қажетті жүйе энергиясының жеткіліксіздігінен болады.

Кристалл торларындағы хемосорбирленген оттегінің қабатастын ыдырату және оның бөлігін құрамында көміртегі бар қабаттың энергетикалық өрісіне тебілу үшін жүйеге қосымша энергия жеткізу қажет. Шындығында да солай болады.  $T_1$  температурасында процесс тоқтағаннан кейін, оның температурасын  $T_2$ -ге дейін көтере отырып, жүйеге қосымша энергия жеткізу жеткілікті, сонда кристалл торының сыртқы қабатастынан әрекеттесетін компоненттер

кабаттарының арасындағы кеңістікке оттегі тасымалдау жанданады және реакция жаңа күшпен жалғасады.

Процесс кинетикасының тағы да бір ерекшелігі көміртегі-реагент қалдығының пайда болған металды фазамен карбид жасай отырып, өзара әрекеттесуінде болып отыр. Карбидтің жасалуы әсіресе, анағұрлым берік тотықтардың –  $MnO$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $TiO_2$  және басқаларының редукциясында дами түседі.

Осы тотықтардың металдары көміртегімен редукциясында металды фазаның дамуына қарай, карбидті қосылыс жасайды. Металды, тотықты және карбидті фазаның бірізгі болуы мүмкін. Сондықтан:  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ti$ ,  $Si$  металдары оксикарбид жасаушы металдар болып табылады. Оксикарбидті жүйеде физика-химиялық процестердің әрі қарай дамуы температуралық режимге байланысты.

Температураны көтеру металл мен оттегі арасындағы химиялық байланысты әлсіретуге, яғни диссоциацияға және мына реакцияның жүруіне бағытталған:



Оксикарбидті жүйенің ішінде пайда болған металл карбиді редуционер ретінде болады. Карбид жасаушы металдардың өздері редуционерлер болып табылады, мысалы, көміртегінің кремний тотығымен өзара әрекеті тым күрделі сипат алады.



Қатты көміртегі металдардың барлық тотықтарымен барынша толық шығындалуы арқылы өзара әрекеттеседі және ақырында  $CO_2$  мен  $CO$  газдарын жасайды. Осы екі газдың қатынасы тотықтар диссоциациясы серпімділігінің шамасына байланысты өзгереді.

Шихтадағы сол немесе басқа металдың редукциясына қажетті көміртегінің шығынын  $CO_2$  мен  $CO$ -ның күтілетін қатынасын есептей отырып анықтау қажет. Осы қатынасты қате таңдау, көміртегінің артықшылығына немесе металл редукциясының толық жүрмеуіне әкеледі.

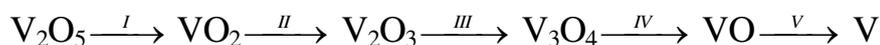
Көміртегінің артықшылығы көп жағдайда металдың көміртектенуіне және металдағы карбид артықшылығының пайда болуына әкеп соғады. Оның шихтада жетіспеушілігі қождағы металл тотығының концентрациясын көбейтеді.

Металл редукциясының кинетикасы және алынатын металдың және кождың құрамы шихтаның газдалатын оттегісінің және шығындалатын көміртегінің салмақтық қатынасына байланысты болғандықтан, шихта салмағының бірлігіне қажетті газдалатын оттегінің санын алдын ала болжау өте маңызды. Редукциялық процестерде анағұрлым көп қолданылатын тотықтар темір қатары –  $TiO_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $MnO_2$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $CoO_2$ ;  $NiO$  металдарының тотықтары болып табылады. Тотықтардың аталған қатарынан титан мен ванадий тотықтарының  $O/Me = 2$  және 2,5 тең болатын атомдық қатынасы шығады. Қалған барлық тотықтардың атомдық қатынастары  $O/Me$  металл редукциясына қарай 1,5-нан нөлге дейін төмендейді.

Төменде газдалатын оттегінің сәйкес келетін металл бірлігіне теңдестігі (балансы) беріліп отыр (3.1-кесте).

Кесте 3.1 - Металл тотықтарындағы газдалатын оттегінің теңдестігі (балансы), кг/кг Me

Металл тотықтары	Металл бірлігіне газдалатын оттегінің теңдестігі, кг/кг Me						
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$Me_2O_5$	0,8333	0,7843	0,7692	0,7272	0,7143	0,6779	0,6779
$MeO_2$	0,6670	0,6274	0,6153	0,5818	0,5714	0,5423	0,5423
$Me_2O_3$	0,5000	0,4705	0,4615	0,4363	0,4285	0,4067	0,4067
$Me_3O_4$	0,4444	0,4183	0,4102	0,3878	0,3809	0,3615	0,3615
$MeO$	0,3333	0,3137	0,3076	0,2909	0,2857	0,2711	0,2711



біртіндеп айналуында, ванадийдің жоғары тотығының барлық газдалатын оттегісінен әрбір сатыда оттегінің саны мына тәртіппен азаяды:

$\Delta$	I	II	III	IV	V	$\Sigma$
$O_i$	0,2000	0,2000	0,0666	0,1334	0,4000	1,0

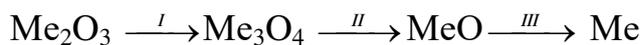
Атомдық қатынасы  $O/Me = 2$  тең соңғы тұрақты тотықтар –  $TiO_2$  және  $MnO_2$  болып табылады.



біртіндеп айналуында жоғары тотықтың барлық газдалатын оттегісінен оттегінің саны мына шамада азаяды:

$\Delta O_i$	I	II	III	IV	$\Sigma$
	0,2500	0,0834	0,1666	0,5000	1,0

Көптеген тотықтардың біртіндеп айналуында атомдық қатынасы тұрақты болады,  $O/Me = 1,5$ .



бастапқы салмақтан газдалатын оттегінің салмақтық үлесі келесі тәртіппен өзгереді:

$\Delta O_i$	I	II	III	$\Sigma$
	0,111	0,222	0,667	1,0

Темір мен марганец тотықтары жоғары тотықтардан MeO дейін қатты көміртегімен барынша қарқынды және  $CO+CO_2$  газдар қоспасындағы  $CO_2$  едәуір бөлігін жасай отырып өзара әрекеттеседі.

$V_2O_5$  тотығы  $V_3O_4$  деңгейіне дейін қатты көміртегімен сол сияқты  $CO_2$  едәуір бөлігін жасай отырып өзара әрекеттеседі.

Кобальт пен никель тотықтары жоғары тотықтарынан металдық күйіне дейін 100 %  $CO_2$  жасай отырып редуцияланады.

$V_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  тотықтары көміртегімен өзара әрекетінде тек ғана CO жасайды.

Редуцияның әрбір сатысында газдалатын оттегі екі салмақтық бөлікке:  $CO_2$  мен CO жасай отырып бөлінеді.

$CO_2$  газын жасауға шығындалатын металл тотығы оттегісінің үлесін мына теңдеумен анықтауға болады:

$$\gamma_{O_1} = \frac{2CO_2}{2CO_2 + CO}. \quad (3.83)$$

мұндағы  $CO_2$  мен CO газдарының  $CO_2 + CO$  қоспадағы, яғни реакция өніміндегі құрамы, %.

Осы өрнекті ескере отырып, 1 кг шихтадан алынатын металдың реакциясына қажетті көміртегінің меншікті шығынын мына формула бойынша анықтауға болады:

$$g_C = m_0 \cdot 10^{-2} \cdot Me \sum_{i=1}^{i=n} \Delta O_i (1 - 0,5\gamma_{O_1,i}), \text{ кг/кг шихта}, \quad (3.84)$$

мұндағы  $m_0$  – редуцирленетін металдың бірлігіне жоғары тотықтан газдалатын оттегінің меншікті салмағы Me;

$\Delta O_i$  – тотық редуциясының  $i$  сатысындағы газдалатын оттегінің барлық газдалатын оттегінің бөлігінен үлесі;

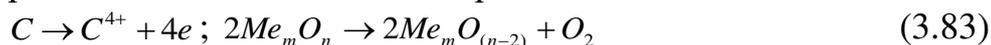
$\gamma_{O_1,i}$  – редуцияның  $i$  сатысында пайда болатын оттегінің салмақтық үлесі.

(3.84) теңдеуінен шихтаны металдауға кететін көміртегінің шығыны  $\gamma_{O_1,i}$  коэффициенті көбейген сайын азаятындығын көреміз.

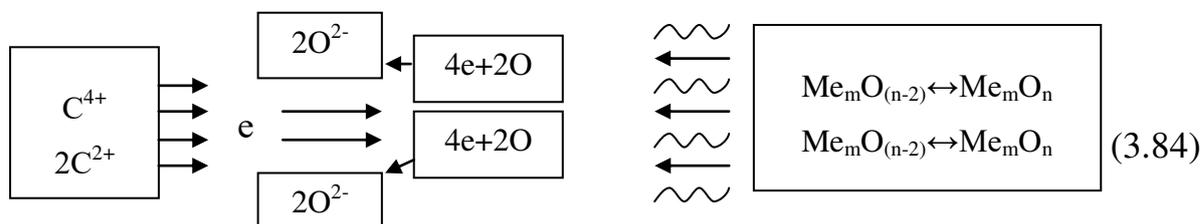
Сонымен жүйені қыздырған кездегі процестің жалпы механизмі [102]:

1. Қатты көміртегі бөлшектерінің бетіндегі электронды сәулелену және

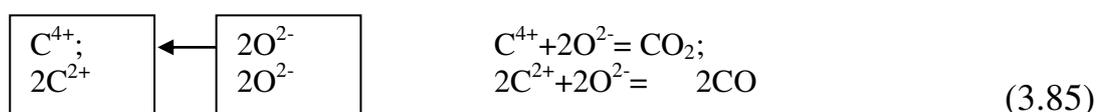
оксидті материалдардың бетінде металл оксидтерінің диссоциациясы



2. Электрондардың ағынын оксид бөлшектердің бетіне тасымалдау, оң көміртегі иондарының және теріс оттегі иондарының пайда болуы



3. Бос оттегі иондарын қатты көміртекті бөлшектердің бетіне тасымалдау



4. CO<sub>2</sub> және CO тұратын газ ағынының қоспасын қалыптастыру.

### Үшінші бөлім бойынша тұжырым

- Титан-магнетитті және ильменит концентраттарын редукциялап өңдеуге редукциялаушы реагенттердің жоғары дәрежедегі потенциалы қажеттігіне байланысты қатты көміртегін пайдаланудың теориялық мүмкіншіліктері қарастырылды;

- Кешенді титан-магнетитті және ильмениттен темірмен бірге басқа қоспалы легірлеуші металдар – марганец, хром, титан, ванадийді редукциялау үшін оксидтік шихтаны және көміртекті реагентті металл алуға дайындау шаралары қарастырылды;

- Металдарды еріген көміртегімен редукциялау шарты бойынша карбид түзілмеуі үшін көміртегінің артық мөлшері болмау қажет. Сондықтан қиын редукцияланатын металдар металдық күйге редукцияланып ерітіндіге өтеді, сәйкесінше карбид түзілу шектеледі. Процестің жүруі көптеген факторларға (температура, реагенттер концентрациясы, меншікті реакция беті және т.б) тәуелді. Процеске жағымды әсер ететін көрсеткіштерді реттеу арқылы, оның тиімділігін және алынатын металл өнімінің сапасын арттыруда елеулі жетістікке қол жеткіземіз.

- Кешенді кендік материалдар – Сәтбаев ильменит концентраты, Качканар титан-магнетитті концентратынан Fe, Mn, Cr, V және Ti металдарын қатты көміртегімен «Диссоциация-адсорбциялық механизм» негізінде редукциялау процесі бағаланды.

- Кесек шикізатты газ ағынымен металдандыру көрсеткіштерін қатты фазада көміртегімен редукциялау көрсеткіштерімен салыстыра отырып тікелей редукциялау процесінің артықшылығы анықталды.

#### 4 ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР

##### *Таза титан тотығын $TiO_2$ қатты көміртегімен редукциялау тәжірибелерін жүргізу.*

Теориялық зерттеулер бөлімінде көрсетілгендей, ильменит және титан-магнетит концентраттарын редукциялап балқыту мәселесі  $TiO_2$  жоғары концентрациясымен байланысты. Көрсетілген концентраттардың негізгі массасын темір және титан тотықтары құрайды. Сондықтан, ең бастысы темір мен титанды тікелей редукциялау процесінің жүрісі қызығушылық тудырады. Осы міндеттің қойылуына байланысты, химиялық таза тотықтарды пайдаланыланып алдын-ала тәжірибелік жұмыстар орындалды.

Техникалық таза  $TiO_2$  қостотығының 50 гр. мөлшерін ағаш көмірдің стехиометриялық мөлшерімен араластырдым. Фракциясы 1,0 мм. кем қоспаны кварцты түтікшеден дайындалған реакциялық ұяшыққа енгізедім және СУОЛ-44 12М құбырлы электр пешінің реакциялық зонасына орнатамын. Жүйе температурасын 10-12°C/мин жылдамдықпен 1000 °C дейін жоғарылаттым. Оқшауланған ұяшық орнатылған лабораториялық пеш газ есептеуішпен және газ талдағышпен байланысқан. Температураны жоғарылатқан кезде газдың бөліну байқалған жоқ.

Газдың бөлінуі келесі реакциялар жүру мүмкіндігінде ғана күтілді



немесе



Температура 1000°C қол жеткенде жүйені 20 минут осы температурада ұстап тұрамыз. Алайда, қыздыру барысында да, температураны 1000°C-та ұстап тұрған кезде де газдың бөлінуі байқалған жоқ, бұл титанның редукциялану реакцияларының айқын көрінісінің жоқтығын көрсетеді.

##### *Темір тотықтары мен таза $TiO_2$ титан тотықтарын қатты көміртегімен редукциялау тәжірибелерін жүргізу.*

Эксперименттік жұмыстың нәтижелері жарияланған [103-104].

Прокаттық окалина түріндегі темір тотықтары мен  $TiO_2$  сәйкесінше 70гр÷30гр. массалық қатынаста пайдаланылған тәжірибелер жүргізілді. Тотықты компоненттер қоспасын ағаш көмірдің стехиометриялық жұмсалатын шығын мөлшерімен араластырдым. Фракциясы 1,0 мм. кем алынған тотық-көміртегі қоспасын тәжірибелік ұяшыққа енгіздім және СУОЛ-044 12М2 пешінің реакциялық зонасына орналастырдым. Бірінші өткізілген тәжірибеге сәйкес жылдамдықпен жүйені қыздыру кезінде, температура 600°C-қа жеткенде газдың бөлінуі байқалды. Газ талдауы көрсеткендей, бөлінетін газ, металды тікелей редукциялау процесінен алынған өнім - CO және  $CO_2$  газдары болып табылды. Температураны жоғарылатқан сайын, газ бөліну жылдамдығы ұлғаяды, ол 1000-1050°C температурада максимумға жетті. Ары қарай 1150 °C

шамасындағы температураны 30 мин. бойы ұстап тұрдым. Уақыт өткен сайын, газ бөліну жылдамдығы азайды және металдандыру процесінің соңына қарай нолге дейін түсті, бұл темір редуциясының аяқталғандығын білдірді. Титан туралы айтатын болсақ, бұл температурада оның тек аз бөлігі редуцияланады.

Металданған өнім үлгілерін толық суытып ұяшықтан алдым, Тамман пешінде алунды тигелде балқыттым. Балқытылып алынған металл үлгілерінің талдауы 4.1 кестеде көрсетілген.

Кесте 4.1 – Балқытылып алынған металдың химиялық құрамы

Атауы	Химиялық құрамы, %						
	[S]	[P]	[C]	[Ti]	[Cr]	[Mn]	[Si]
Сынақ №2	0,014	0,095	0,31	0,29	0,24	0,27	0,3
Сынақ №3	0,015	0,08	0,3	0,3	0,24	0,27	0,51
Сынақ №4	0,015	0,08	0,3	0,29	0,23	0,26	0,6

#### ***Еріген көміртегімен TiO<sub>2</sub> редуциясы.***

Редуциялаушы реагент ретінде шойын пайдаланылған тәжірибелік зерттеулер орындалды. Шихтадағы редуцияланатын металл бірлігіне негізделіп есептелген газдалатын оттегінің мөлшеріне жұмсалатын қатты көміртегінің стехиометриялық мөлшерін анықтадым. Редуциялаушы реагент ретінде түйіршіктелген шойын қолданылатындықтан, қанша шойын жұмсалатындығын есептедім. Нәтижесінде, 100гр.÷12гр. массалық қатынаспен түйіршіктелген шойын мен химиялық таза TiO<sub>2</sub> шихтасы дайындадым. Алынған және дайындалған шихтаны, газ – реакция өнімдері - CO, CO<sub>2</sub> газдарын шығару үшін кварцты шыныдан жасалған герметикалық ұяшыққа енгіздім. Металдандыру 1150°C температурада жүргізілді және осы температурада газдың елеулі бөлінуі аяқталғанға дейін ұстап тұрдым, бұл темірдің толық редуциясы мен легірлеуші металдар тотықтарының бір бөлігінің редуциясының аяқталуын көрсетеді. Металданған түйіршіктерді герметикалық ұяшықта суытады, ары қарай 1650-1700 °C температурада балқыту пешінде балқыттым. Балқытылып алынған металл үлгілерінің талдауы 4.2 кестеде келтірілген.

Кесте 4.2 – Балқытылып шығарылған металдың химиялық құрамы

Атауы	Химиялық құрамы, %						
	[C]	[Mn]	[Si]	[Ti]	[Cr]	[S]	[P]
Сынақ №8	0,26	0,28	0,40	1,55	0,3	0,14	0,08
Сынақ №9	0,27	0,3	0,41	1,4	0,3	0,14	0,095
Сынақ №10	0,26	0,3	0,39	1,5	0,3	0,14	0,09

#### ***Кешенді ильменит концентратынан металл тотықтарын еріген көміртегімен редуциялау.***

Келесі тәжірибелік зерттеу үшін, шихта кешенді ильменит концентратынан және еріген көміртегіден жасалды. Концентрат ~0,074 мм. фракциясына дейін

ұнтақтадым және химиялық құрамы бойынша металл тотықтарын редукциялау кезінде газдалатын оттегінің мөлшерін анықтадым. Бұл кезде, тотықтардың  $Fe_2O_3 - Fe_{мет}$  дейін,  $MnO_2 - MnO$  дейін,  $V_2O_5 - V_2O_3$  дейін және  $TiO_2 - Ti_2O_3$  дейін бірінші сатылы газдалуына көңіл аударылды. Тотықтардың  $Cr_2O_3 - Cr$  дейін,  $V_2O_3 - V$  дейін және  $Ti_2O_3 - Ti$  дейін редукциялануы процестің соңғы сатысында жүреді. Кешенді шихтадан газдалатын оттегінің балансы және шойында еріген көміртегінің сәйкес мөлшерінің ескерілуімен, 1-2,0 мм фракциялы 100 гр. түйіршіктелген шойынға енгізілетін масса анықтадым. 100 гр. түйіршіктелген шойын мен 45 гр. тотықты компоненттерден тұратын қоспаны 1150 °C температурада металдандырдым. Түйіршіктелген шойын мен тотықты компоненттер арасында әрекеттесу процесінің көрсеткіштері мен экспериментті жүргізу уақытын үздіксіз тіркедім (кесте - 4.3).

Кесте 4.3 – Сәтбаев ильменит концентратын еріген көміртегімен редукциялау кезіндегі эксперименттің нәтижелері [107]

№ п/п	Время, мин	Т, °C	V <sub>газа</sub> , л	Состав газа, %		$\Delta O_{(CO)}$ , г	$\Delta O_{(CO_2)}$ , г	$\Delta O_i$ , г	$\Delta O$ , г	R	$W_B \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>
				CO <sub>2</sub>	CO						
1	0	850	Начало выделения газа								
2	10	900	0,3	12	87	0,056	0,186	0,242	0,242	0,051	0,0051
3	11	955	0,23	23	77	0,075	0,126	0,201	0,443	0,093	0,0038
4	10	990	0,22	30	70	0,094	0,11	0,204	0,647	0,136	0,0043
5	8	1020	0,3	22	78	0,094	0,167	0,261	0,908	0,191	0,0069
6	9	1045	0,4	11	89	0,063	0,254	0,317	1,225	0,258	0,007
7	8	1065	0,3	8	92	0,034	0,197	0,231	1,456	0,307	0,006
8	7	1080	0,36	8	92	0,041	0,236	0,277	1,733	0,365	0,008
9	5	1090	0,29	5	95	0,02	0,197	0,217	1,956	0,412	0,0094
10	5	1100	0,22	3	97	0,009	0,152	0,161	2,111	0,444	0,0064
11	6	1110	0,31	6	94	0,027	0,21	0,237	2,348	0,494	0,008
12	7	1120	0,54	4	96	0,031	0,37	0,401	2,749	0,579	0,012
13	8	1130	0,63	2,5	97,5	0,023	0,44	0,463	3,212	0,676	0,012
14	8	1140	0,59	5	95	0,042	0,4	0,442	3,654	0,769	0,012
15	10	1150	0,27	3	97	0,012	0,187	0,199	3,853	0,811	0,004
16	10	1160	0,42	4,5	95,5	0,027	0,286	0,313	4,166	0,877	0,006
17	10	1170	0,45	5	95	0,032	0,31	0,342	4,508	0,949	0,007
18	8	<b>1170</b>	0,2	6,5	93,5	0,018	0,134	0,152	4,66	<b>0,98</b>	0,003

Алынған металл үлгілерінің талдауы 4.4 кестеде көрсетілген.

Кесте 4.4 - Алынған металл үлгілерінің химиялық талдауы.

Атауы	Химиялық құрамы, %					
	[S]	[P]	[C]	[Ti]	[Mn]	[Si]
Сынақ №5	0,014	0,095	0,26	0,63	0,27	0,3
Сынақ №6	0,015	0,08	0,3	0,62	0,27	0,3
Сынақ №7	0,015	0,08	0,3	0,63	0,26	0,3

4.4 кестесінен көрініп тұрғандай, қиын редуцияланатын элементтердің Cr, Si, Ti ауқымды бөлігі металға өтеді, бұл еріген көміртегінің қиын редуцияланатын металл тотықтарымен әрекеттесу реакциясының тиімділігін көрсетеді.

***Әртүрлі қатынастағы тотықты компоненттедің қоспасын қатты көміртегімен редуциялау***

Тәжірибелік зерттеу үшін шихта құрамын, Сәтбаев ильменит концентраты мен прокаттық окалинадан, келесі массалық қатынаста дайындадым: 0,50-0,50; 0,40-0,60; 0,30-0,70. Шлактың сұйық қозғалғыштығын қамтамасыз ету үшін, шихта құрамына күйдірілген әктастың (CaO = 93 %) шағын үлесін қостым.

Қарастырылып отырған массалық қатынастардағы Сәтбаев ильменит концентраты мен прокаттық окалина қоспасының орташаланған химиялық құрамы 4.5 кестеде көрсетілген.

Кесте 4.5 – Қарастырылып отырған массалық қатынастардағы Сәтбаев концентраты мен прокаттық окалина шихтасының орташаланған химиялық құрамы

Массалық қатынасы	Химиялық құрамы, %												
	Fe	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	ппп
Сынақ № 11 0,50-0,50	50,08	22,40	0,50	2,9	0,25	0,165	0,11	24,82	0,14	0,625	-	0,017	3,86
Сынақ № 12 0,40-0,60	53,60	23,56	0,46	2,32	0,20	0,13	0,088	19,86	0,088	0,50	-	-	3,09
Сынақ № 13 0,30-0,70	57,11	24,74	0,42	1,74	0,15	0,10	0,066	14,89	0,066	0,37	-	0,016	2,32

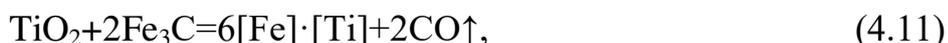
4.5 кестеде көрсетілген шихтаның үш түрі бойынша, екі сатылы тәжірибелік зерттеулер жүргіздім. Бірінші сатыда шихтаны қатты көміртегімен металдандыру бойынша жұмыстар орындадым. Ең бастысы, қатты еркін көміртегімен темірді толық редуциялау үшін қажетті ағаш көмірдің стехиометриялық шығынын анықтадым. Шихтаның тотықты бөлігін ағаш көмірмен араластырдым және оларды 1,0 мм. төмен фракцияға дейін ұнтақтадым. Әрбір көміртекті шихтаны 250 гр. мөлшермен, диаметрі 35 мм. кварц түтікшеден жасалған отқа төзімді оқшауланған ұяшыққа жүктедім. Шихтасы бар ұяшықты 500 °С дейін қыздырылған СУОЛ – 044 12-М2 құбырлы қыздыру пешіне енгіздім. Ары қарай қыздыру температурасын 10-15 °С/мин жылдамдықпен 1000 °С дейін жоғарылаттым, 1000 °С температурада 30 мин уақыт бойы ұстап тұрдым. Редуциялау реакциясы өнімдері - газдардың (CO<sub>2</sub>+CO) бөліне басталуы 620 °С кезінде байқалды. Температура жоғарылаған сайын газ қарқынды бөліне бастады, температура 1000 °С-ға жеткен кезде газдың бөліну жылдамдығы баяулайды. Темірді металдандыру процесінің аяқталғандығын газдың бөлінуі аяқталғаны бойынша тіркедім. 1000 °С температурада 15 мин ұстап тұрғаннан кейін, металданған үлгілерді суыттым

және химиялық құрамын талдадым, олардың нәтижелері 4.6 кестеде көрсетілген.

Кесте 4.6 – Металданған материал үлгілерінің құрамы

Металданған шихта үлгілері	Химиялық құрамы, %										
	Fe <sub>обш</sub>	Fe <sub>мет</sub>	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	S	P	C
0,50-0,50	64,20	62,90	1,68	0,62	3,72	0,32	0,14	30,9	0,020	-	0,45
0,40-0,60	69,50	68,20	1,70	0,59	3,0	0,26	0,115	25,8	0,022	-	0,52
0,30-0,70	74,54	73,0	2,00	0,54	2,27	0,20	0,086	19,40	0,023	-	0,48

Металданған өнімнің 150 гр.-дық үлгілерін дайындадым. Әрбір мөлшерленген шихтаға құрамында 4,0 % [C] болатын 1-2 мм фракциялы 100 гр. түйіршіктелген шойын енгіздім. Металданған өнімнің түйіршіктелген шойынмен қоспасын араластырдым және диаметрі 50 мм кварцты түтікшеден жасалған отқа төзімді оқшауланған ұяшыққа енгіздім. Ұяшықты шихтамен бірге жұмысшы камераның 1600 °C дейін қыздырылылатын RHTV 120-150/16 жоғары температуралық құбырлы пешіне орналастырдым. Температура 1150 °C-қа дейін жоғарылаған кезде қиын редуцияланатын металдарды - Mn, Cr және Ti редуциялау реакциясының өнімі - газдың бөліне бастады. Температура жоғарылаған сайын құрамы CO газынан құралатын газ бөліну жылдамдығының артуы байқалды. Температураны 1165 °C дейін жеткізіп, жүйені осы температурада 15 мин аралығында ұстап тұрдым. Газдың шығуы титанның еріген көміртегімен редуциялануы (4.11) реакциясы бойынша жүретіндігі туралы ақпаратты береді.



Бөлінген CO газының мөлшері бойынша редуцияланған титан мен шығындалған еріген көміртегінің мөлшерін анықтайды.

$$g_{\text{Ti}} = [48/(2 \cdot 22,4)] \cdot V_{\text{CO}} = 1,071 \cdot V_{\text{CO}}, \text{ гр}, \quad (4.12)$$

$$g_{[\text{C}]} = [12/22,4] \cdot V_{\text{CO}} = 0,5357 \cdot V_{\text{CO}}, \text{ гр}. \quad (4.13)$$

мұндағы, 1,071 – Ti мөлшері гр /дм<sup>3</sup> CO;

0,5357 – көміртегі мөлшері гр/дм<sup>3</sup> CO

Реакцияның газ тәрізді CO өнімінің белгіленген қосынды мөлшері, үш позиция бойынша 4,9-5,3 дм<sup>3</sup> аралығында орналасады. Жоғары температуралық редуциялаудан кейін пешті суыттым. Суытылған ұяшықтан редуциялап-металдандыру процесінің өнімдерін шығардым. Әрбір шығарылған үлгіні 3 т қысыммен пресстеп, пресстелген металданған материалды Тамман пешінде 1600 °C температурада балқыттым. Қарастырылып отырған әрбір нұсқа бойынша металл үлгілері балқытылып шығарылды. Металдарды масс-спектрометриялық талдау нәтижелері 4.7. кестеде келтірілген.

Кесте 4.7 – Титанды еріген көміртегімен редуциялаудан кейін балқытылып алынған металл үлгілерінің химиялық құрамы

Поziциясы бойынша металл үлгілері	Химиялық құрамы, %							
	[C]	[Mn]	[Cr]	[V]	[Ti]	[Si]	[S]	[P]
0,50-0,50	0,42	0,69	0,14	0,13	6,04	0,25	0,018	0,04
0,40-0,60	0,48	0,47	0,09	0,08	5,93	0,28	0,016	0,03
0,30-0,70	0,45	0,40	0,07	0,06	5,76	0,22	0,015	0,03

Көрініп тұрғандай, балқытылып алынған металл үлгілерінің химиялық құрамы легіріленген болат құрамына сәйкес келеді, көміртегі концентрациясы 0,42-0,48 % аралығында ауытқиды.

Редуциялау реагенті қатты бос көміртегі мен тотықты компоненттер арасында әрекеттесу процесінің кинетикалық көрсеткіштері мен эксперимент уақытын үздіксіз тіркедім. Тәжірибе нәтижесі 4.8 кестеде көрсетілген [107].

Кесте 4.8 - Сәтбаев концентратын қатты көміртегімен редуциялау кезіндегі эксперименттің нәтижелері

№ п/п	Время, мин	Т, °С	V <sub>газа</sub> , л	Состав газа, %		$\Delta O_{(CO)}$ , г	$\Delta O_{(CO_2)}$ , г	$\Delta O_i$ , г	$\Delta O$ , г	R	W <sub>B</sub> · 10 <sup>-3</sup> , мин <sup>-1</sup>
				CO <sub>2</sub>	CO						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0	600	Начало выделения газа								
2	18	700	1,2	21,0	79,0	0,676	0,360	1,036	1,036	0,05	0,002
3	9	770	1,15	18,0	82,0	0,673	0,296	0,969	2,005	0,098	0,005
4	7	820	1,2	19,0	81,0	0,694	0,325	1,019	3,024	0,148	0,007
5	6	860	1,35	19,0	81,0	0,781	0,366	1,147	4,171	0,204	0,009
6	5	890	1,35	18,5	81,5	0,786	0,357	1,143	5,314	0,259	0,011
7	4	915	1,25	17,0	83,0	0,741	0,303	1,044	6,358	0,31	0,013
8	4	940	1,4	16,5	83,5	0,835	0,330	1,165	7,523	0,367	0,014
9	5	960	1,65	15,5	84,5	0,996	0,365	1,361	8,884	0,43	0,013
10	5	980	1,6	16,0	84,0	0,960	0,366	1,326	10,21	0,5	0,014
11	5	1000	1,7	13,0	87,0	1,056	0,316	1,372	11,582	0,565	0,013
12	4	1015	1,5	14,0	86,0	0,921	0,300	1,221	12,803	0,625	0,015
13	5	1030	1,6	7,0	93,0	1,062	0,160	1,222	14,025	0,684	0,012
14	5	1045	1,75	6,5	93,5	1,168	0,162	1,33	15,355	0,749	0,013
15	5	1060	1,4	2,0	98,0	0,980	0,040	1,02	16,375	0,799	0,01
16	9	1080	1,3	4,0	96,0	0,891	0,074	0,965	17,34	0,846	0,005
17	17	1100	1,05	1,0	99,0	0,742	0,015	0,757	18,097	0,883	0,002
18	15	1130	0,9	1,0	99,0	0,636	0,013	0,649	18,746	0,914	0,002
19	12	1150	0,9	3,0	97,0	0,623	0,038	0,661	19,407	0,947	0,003
Выдержка 15 минут											
20	15	<b>1165</b>	0,8	1,0	99,0	0,565	0,011	0,576	19,983	<b>0,98</b>	0,002

**Титан-магнетит концентратының редуциялау процесін зерттеу.**

Эксперименттік жұмыстың нәтижелері халықаралық баспаларда жарияланды [105-106].

Эксперименттік зерттеу шихтасы Качканар титан-магнетиттік концентраты мен ағаш көмірінің қоспасынан дайындалды. Зерттеу әдістемесі жоғарыда жасалған эксперименттік жұмыстарына сәйкес жүргізілді.

Кесте 4.9 - Алынған металданған болат үлгілерінің химиялық құрамы

Атауы	Химиялық құрамы, %					
	[S]	[P]	[C]	[V]	[Ti]	[Mn]
Сынақ №14	0,006	0,07	0,26	0,36	0,6	0,12
Сынақ №15	0,007	0,07	0,25	0,35	0,5	0,1
Сынақ №16	0,0065	0,06	0,24	0,36	0,6	0,11

Кесте 4.10 - Алынған металл үлгілерінің талдауы

Атауы	Химиялық құрамы, %					
	[S]	[P]	[C]	[V]	[Ti]	[Mn]
Сынақ №17	0,006	0,07	0,26	0,43	0,6	0,14
Сынақ №18	0,007	0,07	0,25	0,42	0,6	0,13
Сынақ №19	0,0065	0,06	0,24	0,43	0,6	0,11

*Моношихтадан редукциялап балқыту әдісі бойынша болат алу процесін зерттеу.*

Зерттеу барысында алынған нәтижелер жарияланған [104-105].

Зерттеу кезінде шихта дайындалған компоненттердің химиялық құрамы 4.11-ші кестеде көрсетілген

Кесте 4.11 – Алынған шихтаның орташа химиялық құрамы

Компоненттердің атаулары	Химиялық құрамы, %												
	Fe	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P	C
Агломерациялық қалдық және прокаттық окалина қоспасы 0,6:0,4	58,78	21,96	0,62	0,30	0,41	0,31	4,96	1,90	6,48	1,74	0,03	0,07	-

Металдандырылған түйіршіктердің химиялық талдау нәтижелері 4.12-кестеде көрсетілген.

Кесте 4.12 - Металданған өнімнің химиялық құрамы

Компоненттердің атаулары	Химиялық құрамы, %												
	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>мет</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P	C
Тәжірибе 1	76,74	73,62	0,79	0,38	0,40	0,52	6,88	2,44	8,34	2,24	0,03	0,06	1,2
Тәжірибе 2	77,10	74,0	0,80	0,40	0,41	0,50	6,76	2,22	8,12	2,15	0,03	0,05	0,92
Тәжірибе 3	76,82	73,70	0,78	0,40	0,42	0,51	6,78	2,21	8,11	2,14	0,03	0,05	0,80

Талдаудың нәтижелері 1100 °С температурада темірдің тікелей редуциялануы және хром мен ванадийдің тек қана жоғары тотығы болғанын көрсетеді. Құрамында темір, марганец, хром және ванадий оксидтері тізбектей фазалық өзгерісіне негізделіп жасақталған әдістеме бойынша металл құрамды қоспаның бірлігінен (100 г) аталған металдарды редуциялау үшін жұмсалатын ағаш көмірінің стехиометриялық шығыны анықталды. Дайындалған екі компонент - кен мен ағаш көмірін 0,5 мм. фракциясы түзілгенше ұнтақтадым және араластырдым, одан кейін табақшалы түйіршіктегіште түйіршіктелетін ұнтақ көміртекті темір-кендік материал алдым. Байланыстырушы ретінде меластың сулы ерітіндісі пайдаланылды. Фракциясы 6,0-12,0 мм. түйіршіктер алынды. 400 ° С температурада зертханалық пеште кептіргеннен кейін, көп жүктеме кезінде жеткілікті беріктікке қол жеткізілді және моношихтаның ішіндегі массаалмасу процестерін қазіргі кезде бір фактор - жылу берілісінің әсерімен жүзеге асыруға болады.

Моношихтаны диаметрі Ø 40 мм оқшауланған ұяшыққа жүктеп СУОЛ - 044 12-М2 құбырлы электр пешіне енгіздім. Оқшауланған ұяшыққа жалғанған газ шығу құбыры газ есептегішке және газ анализаторға қосылды, газдың шығымы мен құрамын үнемі өлшеуге жағдай жасалды, газ бөліну 600°С кезінде байқалды.

Жүйенің қыздыру температурасы 18 °С / мин. жылдамдықпен 1000-1100°С-ге дейін жеткізілді және 30 минут осы температурада ұсталды. 30 минуттан кейін газдың бөліну жылдамдығы СО<sub>2</sub> мазмұнын шамамен 18% -ға дейін қысқарды. Атмосфералық температураға дейін суытылған ұяшық пештен алынды. Алынған металдалған ақшыл сұр түсті материал құйылды.

Материалдардың металдандырылған үлгілері RHTV 120-150 / 16 жоғары электр-кедергі пешінде балқытылды. Алунды тигельдегі 130 гр. салмағы бар материалдың сынамасы пештің шахтасына түсірдім. Тигель үстіңгі жағынан материал қабатына тазартылған аргон ағыны үрледім. Пеш 1500-1550 ° С температураға дейін 32 °С / мин жылдамдықпен қызды. Сұйық фаза пайда болғанда, аргонмен үрлеуді тоқтаттым. 1550 °С температура 15 минут бойы сақталды және балқыманың қайнауы байқалды. Балқытылған балқымасы бар тигель пештен алынып, ауамен салқындатылды және сындырдым. Металл құймасы шлактан тазалап, салмағы өлшенді. 130 г массадағы материалдың әрбір үлгісінен алынған металдың салмағы сәйкесінше 102; 105; 104 гр. болды.

Алынған металл сынамаларын химиялық құрамы 4.13-кестеде көрсетілген.

Таблица 4.13 – Балқытылып алынған металл үлгілерінің химиялық құрамы

Компоненттердің атаулары	Химиялық құрамы, %						
	[C]	[Mn]	[Cr]	[V]	[Si]	[S]	[P]
Тәжірибе 1	0,80	0,61	0,27	0,31	0,15	0,03	0,04
Тәжірибе 2	0,48	0,62	0,28	0,41	0,18	0,03	0,03
Тәжірибе 3	0,45	0,60	0,29	0,32	0,16	0,03	0,03

#### 4.1 Тәжірибелік зерттеулер нәтижелерін талдау

Күрделі титан-магнетитті және ильменитті концентраттардың құрамында темірмен қатар қиын редукцияланатын металл оксидтері –  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$  болатындықтан көрсетілген металдардың жалпы редукциялануын қамту үшін редукциялау реагент түрінде қатты көміртегін қолдану қабылданды. Сондықтан тәжірибелік зерттеулердің әр сатысында металдың редукциялануы жалпы тікелей редукциялануымен сипатталады. Металл тотықтары мен қатты көміртегі арасында қыздыру арқылы жүретін қатты фазалы реакциялардан екі түрлі ғана газ –  $CO$ ,  $CO_2$  бөлініп шығатындығы анықталады. Тәжірибе нәтижелерін талдау ерекшелігі осы екі газдың шығымының температура мен тотық фазалардың деңгейіне байланысын көрсету болды.

Дәстүрлі теория бойынша металдың тікелей редукциялануы тек  $CO$  газының бөлініп шығуымен түсіндіріледі. Сондықтан да, осы теорияға сүйене отырып жасақталған барлық технология бойынша редукцияланған металдар көміртектенеді, яғни шойын алынады. Алынған шойыннан болат алу үшін конвертер пешінде тотықтандырып-балқыту процесі міндетті түрде қолданатын болды. Қысқаша айтқанда, ірі екі сатылы металлургиялық кешен барлық дүниежүзілік металлургияда орын алады.

Тікелей редукциялау процесінің газ өнімдері тек  $CO$  ғана емес,  $CO_2$ -де болатындығын ескеріп, шихта қоспасына қатты көміртегін мөлшерін стехиометриялық шығынмен ғана береміз, металданған өнімде артық көміртегінің қалдығы сақталады, сондықтан ары қарай балқыту кезінде алынатын металл қорытпа көміртектенбейді, тікелей болат түрінде ( $[C] = 0,50-0,80\%$ ) шығады. Мұндай тікелей үздіксіз редукциялап-балқыту процесі металлургияны екі сатылық кешеннен бірсатылы кешенге алмастыруға мүмкіншілік береді.

Мұндай технологияны жасақтау металдардың тікелей көміртегімен стехиометриялық мөлшерде редукциялануын нақты және жоғары деңгейде жүргізілуін қамтамасыз етуге тікелей байланысты. Осыған орай жасалынған тәжірибелік зерттеулер темір және одан басқа легірлеуші металл тотықтары бар титан-магнетитті және ильменитті концентраттарын металдандырып редукциялай балқытуын талдауға арналады.

Барлық тәжірибелік зерттеулерде металдардың тікелей редукциялануының жалпы сипаттамасы - металдарды тікелей редукциялау реакцияларының газ өнімдері –  $CO$  және  $CO_2$  газдарының түзілуі, газдың құрамы металл тотықтарынан газдалған оттегінің мөлшеріне байланысты. Олар келесі формуламен анықтайды, г.:



Олардың қосындысы:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{V_0 + V_{CO_2} + V_{CO}}{V_0}, \text{ гр} \quad (4.16)$$

мұндағы  $V$  – белгілі бір уақыт аралығында газ көлемі,  $\text{дм}^3$ ;

$\text{CO}_2, \text{CO}$  – бөлініп шыққан газдағы мөлшері, %.

Сынақтарды, газ бөліну аяқталғанға дейін жалғастырады, бұл берілген температурада немесе электрлі пеш температурасы  $1150-1190^\circ\text{C}$  (температуралық шектеу) жеткен кезде Fe, Mn, Cr, V және Ti айтарлықтай толық немесе шекті редуциясын білдіреді. Тәжірибе тоқтатылған кезде, жүйеге қайтадан таза Ar береді, алмалы қақпақта келтеқұбырды өлшеу жүйесінен босатады. Ar келтеқұбыр арқылы атмосферға шығады. Реакция түтікшесін баяу қозғалта отырып пештен шығарады және оны Ar атмосферасында бөлме температурасына дейін суытады. Күйдіру нәтижесінде күміс-сұр түсті кеуекті материалдарды алады. Редуциялау дәрежесі мен жылдамдығын анықтайды.

Шихтаның редуциялану дәрежесін келесі формуламен анықтайды, бірлік үлесі:

$$R = \Delta O / \Sigma O_{\text{ш}}, \quad (4.17)$$

мұндағы  $\Delta O$  – CO және  $\text{CO}_2$  түрінде газдалатын оттегінің қосынды мөлшері;

$\Sigma O_{\text{ш}}$  – газдалатын шихта оттегісінің қосынды мөлшері.

Редуция жылдамдығы келесі өрнек бойынша анықталады, бірлік үлесі/мин:

$$\omega_R = \Delta R / \Delta \tau, \quad (4.18)$$

мұндағы  $\Delta \tau$  – редуция дәрежесінің өзгерісіне  $\Delta R = R_{i+1} - R_i$  сәйкес келетін уақыт өсімі (мин).

Редуциялау процесінің кинетикасын анықтайтын, қатты отынның аса маңызды қасиеті оның реакциялық қабілеттілігі болып табылады. Жоғары реакциялық қабілеттілігіне ие редуционермен жұмыс істеу кезінде, металдандыруды аса төмен температураларда және қыздыру процесінің қысқа мерзімінде жүзеге асыруға болады.

1. Таза тотықтар  $\text{TiO}_2$  пен қатты көміртегінің қоспа шихтаны редуциялану мүмкіншілігін тексеру титан-магнетитті концентратын одан ары зерттеуге барысында пайдаланылды. Оның қатты көміртегімен әрекеттесу реакциясы тек жоғары температурада ғана жүретіндігі термодинамикалық көрсеткіштерден белгілі. Бірақ тәжірибеде ұсақдисперті оксидті қолданудың ерекшелігін анықтау үшін оның көміртегімен  $1000^\circ\text{C}$  температурадағы әрекеттесуі тексеріліп, редуциялық реакцияның жүрмейтіндігі анықталды.

2. Келесі тәжірибеде сол таза  $\text{TiO}_2$  оксидке прокаттық окалина және де стехиометриялық мөлшерде көміртегін араластырып шихта дайындадық,  $1150^\circ\text{C}$  температурада жасалған жұмысты қайталадық. Оның нәтижесінде темірдің толық металдануы және үстіне титанның металл фазасындағы мөлшерінің  $0,63\%$ -ға дейін жеткені байқалды. Жүргізілген екі тәжірибенің айырмашылығы екінші тәжірибеде металданған темір фазасы құрылып, ол басқа металлдарды

еріткіш матрицаға айналғандықтан титан аз мөлшерде болса да редукцияланды. Бұл тәжірибе темір матрицасының басқа металдарды редукциялануына әсер етеді дегенді дәлелдеді.

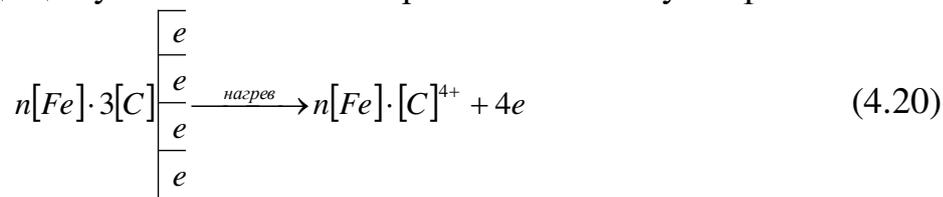
3. Ильменит концентратын мен прокаттық окалина қосылып жасалған шихтаны еріген көміртегімен редукциялау реакциясының жүруі келесі жағдайлармен түсіндіріледі. Темір мен титан тотықтарының химиялық беріктілігі бойынша, олардың қатты көміртегімен редукциясы температураның әртүрлі деңгейінде жүреді. Темір, 1000 °С температурада металды күйге дейін айтарлықтай толық редукцияланады, ал титан  $TiO_2$  тотығынан 1150 °С температурада енді ғана редукциялана бастайды. Көрсетілген металдардың тікелей редукциялану кинетикасы мен температуралық деңгейінің мұндай айырмасы, титан-магнетит концентраттарын өңдеуде белгілі бір қиындықтарды тудырады. Дегенмен міндеттің белгілі бір дәрежеге дейін шешілуіне, металды темірде титанның ерігіштігін және ерітіндіден қатты көміртегі активтілігі артуының ескерілуімен, титанды тікелей редукциялаудың анықталған тәсілдемесі арқылы қол жеткізуге болады.

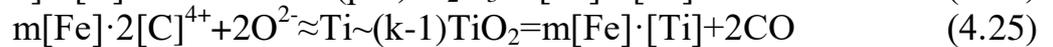
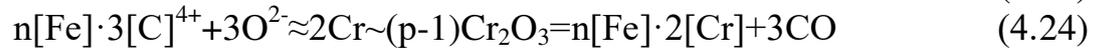
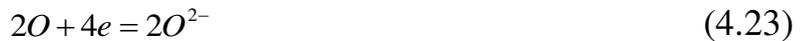
Шихта құрамындағы темір бойынша толық металданғаннан кейін,  $TiO_2$  тотығы  $\alpha - Fe_{мет}$  металды фазасымен байланыста болады және сәйкес температурада шихта құрамына редукцияланған титан темірде жақсы ерігіштімен белгілі, редукцияланған титан темір матрицасының құрамына кіреді.

Металдарды редукциялау реакциясының дамуы темір мен жоғарғы  $MnO_2 - MnO$  дейін,  $V_2O_5 - V_2O_3$  дейін тотықтарының редукциялау температурасының жоғарылауымен байланысты. Тәжірибелік деректерден көрініп тұрғандай, берілген реакциялар  $CO$  қатар  $CO_2$  газдарының елеулі мөлшерде бөлінуімен жүреді. Ары қарай аса жоғары температуралар мен қиын редукцияланатын  $MnO, Cr_2O_3, V_2O_3, TiO_2$  тотықтардың редукциясы кезінде негізінен  $CO$  газы бөлінеді,  $CO_2$  мөлшері нөлге дейін түседі, бұл диссоциациялау серпімділігінің күрт төмендеуі мен тотықтар беріктігінің артуын көрсетеді. Дегенмен, тәжірибелер нәтижелерінің көрсетуі бойынша, бір жағынан, тек тотықтар диссоциациясы және екінші жағынан түйіршіктелген шойын бөлшектерінің бетінде электронды эмиссиясы есебінен, реакциялар жеткілікті қарқынды өтеді. Өзара әрекеттесетін компоненттер қозғалысын ескере отырып, реакциялар келесі ретпен жазылуы мүмкін.



Осы реакциялардың өту механизмі келесі ретпен сипатталуы мүмкін

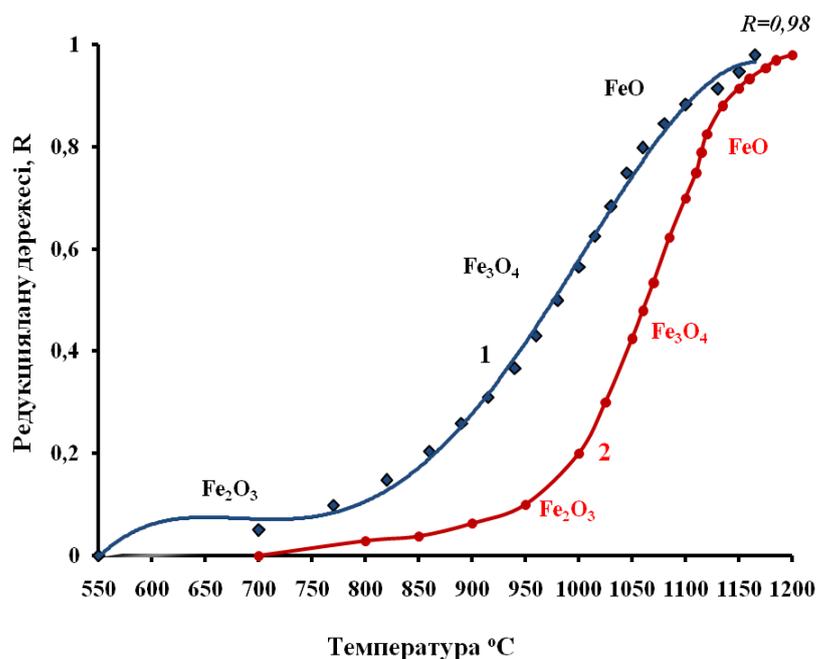




Жаңа қосылыстардың (молекулалардың) нақты түзілуінің алдында, әдетте электрондар мен иондардың аса ұсақ және жеңіл бөлшектерінің қозғалысы жүреді. Іргелі ғылым деректеріне сәйкес, кез-келген химиялық қосылыс диссоциацияға ұшырайды. Көптеген химиялық қосылыстар (тотықтар, сульфидтер, сульфаттар, карбонаттар) диссоциация кезінде газ тәрізді заттар ( $O_2$ ,  $S_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ) бөледі. Бұл газдар кристалдық тордан кенеттен бөлінбейді, адсорбцияланған және хемосорбцияланған ішқабаттар арқылы бөлінеді. Тікелей диссоциацияланатын кристалдық тор бетінде осы ішқабаттардың түзілуі сөзсіз. Сондықтан жаңа механизм диссоция-адсорбциялық деп аталады. Еріген көміртегі пайдалану мысалында, диссоциациялық-адсорбциялық механизм әрекеті айқын байқалады. Еріген көміртегіні пайдаланудың қосымша артықшылығы, редуцияланатын металл өзі жеке фаза құрмайды, редуцияланған сайын бірден ерітіндіге өтеді.

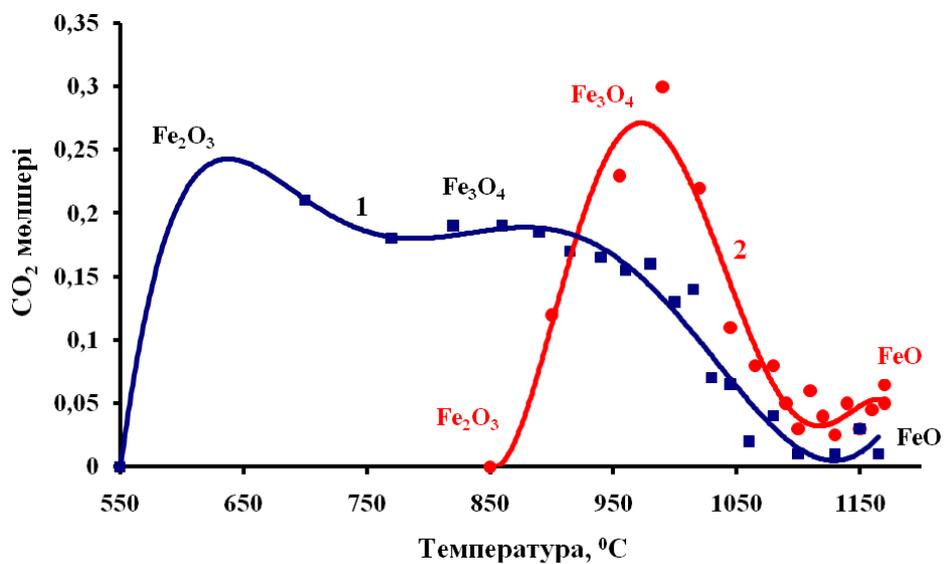
Ильменит концентратын редуциялап өңдеу бойынша жүргізілген тәжірибелік зерттеулер, ағаш көмірде еркін көміртегінің орнына еріген көміртегіні пайдалану тиімділігін көрсетті. Редуциялау реагенті ретінде 4,0-4,5 % еріген көміртегі концентрациясымен түйіршіктелген шойын пайдаланылуы мүмкін.

Алайда, ильменит концентратынан титанның еріген көміртегімен толық редуциялануы айтарлықтай жүзеге асырылуы мүмкін емес. Сондықтан шихтада  $TiO_2$  массалық үлесін шектеу үшін, шихта құрамына прокаттық окалина қосып темір тотығының массалық үлесін ұлғайту қажет.

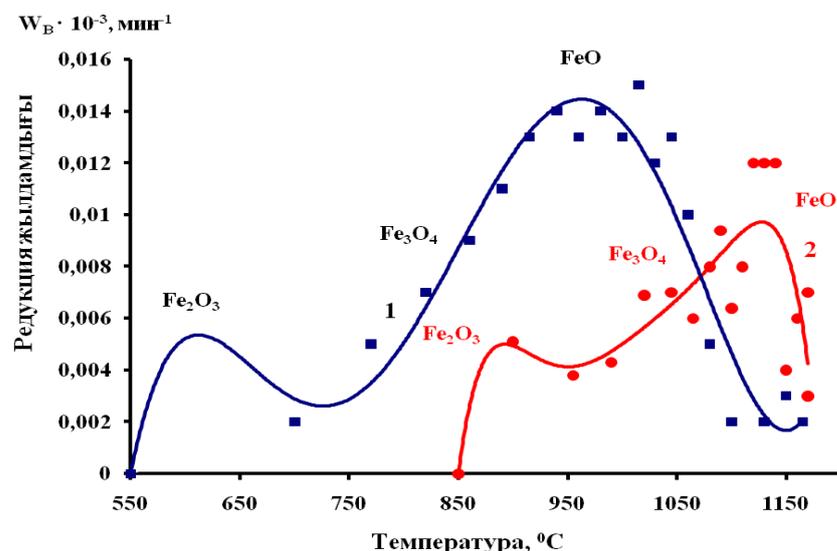


1- қатты бос көміртегімен; 2 – шойынның құрамындағы еріген көміртегі

Сурет 4.1 - Fe редукциялануының температураға тәуелділігі



Сурет 4.2 - Бөлініп шыққан газдың CO<sub>2</sub> мөлшерінің температураға тәуелділігі



Сурет 4.3 - Редукция жылдамдығының температураға тәуелділігі

4. Екі компонент - Нижний Тагил металлургиялық комбинатының (НТМК) металлы өнеркәсіптік қалдықтары және химиялық құрамына байланысты арнайы таңдалған. Көріп отырғанымыздай, агломераттық қалдықта CaO және SiO<sub>2</sub> концентрациялары жоғары және прокаттық окалина қоспасында CaO концентрациясының төмендігі байқалады. Сондықтан осы екі компоненттің қосындысы өздігінен шлактанатын шихта құрамын береді. Агломерат қалдығы 0,6 мен прокаттық окалина 0,4 массалық үлес қатынасында қоспаның орташаланған құрамы 4.11-ші кестеде ұсынылған және металды редукциялап-балқытуды технологиясына сәйкес келетін шихтаның негізділігін CaO / SiO<sub>2</sub> = 1.3 береді. Ағаш көмір іс жүзінде шлак құрайтын оксидтерді енгізбейтін қатты редукциялаушы реагент.

Жүйеде температура көтерілген сайын, газдың бөліну жылдамдығы артты, ол CO<sub>2</sub> және CO екі компонентінен тұрады.

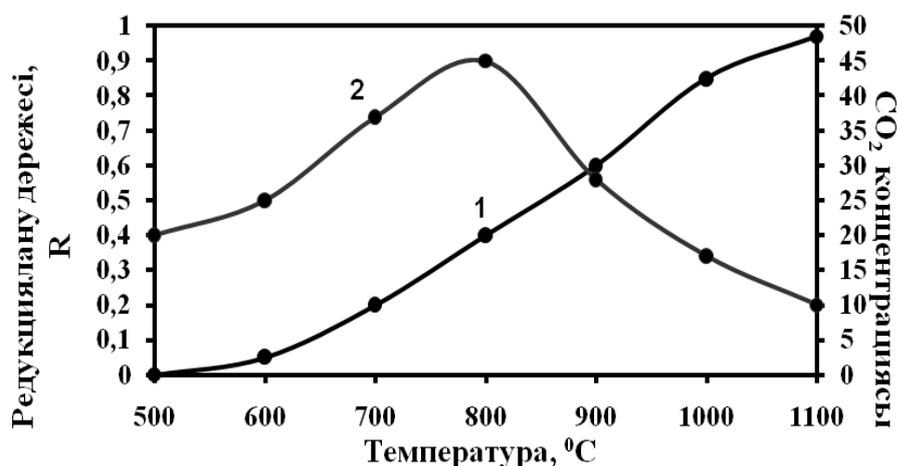
Сондықтан оның толық құрамын сипаттау үшін CO<sub>2</sub> концентрациясын өлшеу жеткілікті болды. Газдағы CO<sub>2</sub> концентрациясы және металдың редукциялану дәрежесінің температураға тәуелділігі 4.4-суретте көрсетілген.

Бастапқы моношихтаның толық редукциялануы теңдеумен анықталған газдандырылған оттегі мен көмірдің жалпы массасына сәйкес келеді

$$\Delta m_{\phi} = 1,25 \cdot 10^{-2} \sum_{i=1}^{i=n} ((CO + 1,57CO_2)_i \cdot \nu_i),$$

мұнда CO, CO<sub>2</sub> - осы газдардың концентрациясы і-ші көлемнің і-ші үлгісінде.

Металдандыру процесінен кейін стехиометриялық есептелген қатты көміртегінің мөлшерінің шамамен 0,8-1,2% қалады, кейіннен MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және аздап SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> оксидтерін жоғары температурада редукциялау үшін жұмсалды. Осыған байланысты металданған өнімдердің осы үлгілерін балқыту үлкен қызығушылық тудырды.



1 – редукциялану дәрежесі; 2 – CO<sub>2</sub> концентрациясы

Сурет 4.4 – Газ құрамының және металдардың редукциялану дәрежесінің өзгеру тәуелділігі

Моношихтадан балқытылып алынған металл үлгілері үш легірлеуші металмен - Mn, Cr және V легірленген легірленген болат болып табылады. Болаттағы легірленген металдарының концентрациясы моношихтаның құрамына байланысты. Моношихтаның металл құрамды компоненттері ретінде құрамында бағалы легірлеуші элементтер кездесетін өндірістік ұсақ қалдықтарды пайдалауға болады. Мұндай жинақталған және пайдаланылмаған қалдықтар көп.

Компоненттердің массалық коэффициентін реттеу легірленген металдардың оксидтерінің тиімді концентрациясын белгілеуге мүмкіндік береді. Үлкен зауыттарда және фабрикаларда металл-оксидті өнеркәсіптік қалдықтардың әртүрлі жинақталуының немесе тиімсіз пайдаланылуының қазіргі жағдайы әлемдік проблема болып табылады. Ұнтақ және дисперсті металл құрамды қалдықтардан тұратын көміртегі бар моношихтаны дайындау мен өңдеу технологиясын енгізу сапалы болаттар мен қорытпалардың қалдықсыз өндірісін дамыту болашағын ашады.

**Материалдардың құрылымын талдау үшін JSM 5910 электронды микроскопы пайдаланылды,** ол кристаллографиялық жазық деңгейде жұқа құрылымды зерттеу үшін арналған, фазалардың сандық және сапалық құрамын және фазалық түрленулер кезінде қалдық кернеуді анықтайды.

Қондырғы негізі электрондар көзі (зеңбірек) болып табылады, ол қыздырылған тізбектен  $10^{-4}$  мм. сын.бағ. кем қысымға дейін айдалған камераға электрондар ағынын шығарады. Микроскоптың оптикалық сұлбасы бөлшектенетін қуыс баған болып келеді. Бағанның бір жағына электронды зеңбірек орналастырылады, екіншісінде – жылтыр экран немесе фотопластинка. Электронды зеңбірек пен экран арасында электромагниттік линзалар – қысқа фокусты, объективті, аралық және проекциялық рет-ретімен орналасады.

Электронды зеңбірек электрондар көзі болып табылады. Ол вольфрам катодынан, басқару электроды мен анодтан тұрады. Катод пен фокустаушы электрод жоғары кернеуде (40-60 кВ) тұрады. Электронды зеңбірек жұмыс істеп тұрғанда, катод арқылы электр тоғын жібереді. Қыздырылған вольфрам сымы электрондар шығарады. Фокустаушы (басқарушы) электродтың потенциалы, катодпен салыстырғанда теріс мәнге ие. Басқарушы электрод пен катод арасындағы электрлік өріс жинақтаушы линза қызметін атқарады. Электрондар басқарушы электрод саңылауы арқылы шығады және басқарушы электрод пен анод арасындағы шашыратқыш электр өрісінің әсерінен жоғары жылдамдыққа дейін қарқындылайды. Баған ішінде электрондар инерция бойынша қозғалады. Электронды сәуленің қарқындылығы, катодтың қызу тоғы мен үдемелі электрод кернеуі өзгерген кезде өзгере алады.

**Тәжірибелік үлгілерді химиялық талдау үшін SPECTROLAB Jr<sup>CCD</sup> химиялық құрамын талдағыш пайдаланылды** – ұшқында және/немесе доғада спектрді қоздыру және жартылай өткізгіш CCD-детекторларымен, металдар мен қорытпалардың химиялық құрамын талдау үшін арналған үстелдік оптикалық эмиссиялық спектрометр. Негізгі техникалық сипаттамалары: тұтынатын қуаты ~ 1,2 кВт; кернеу 220±20 В, тоқ жиілігі 50 Гц; Ar тазалығы 99,998%; Ar шығыны ~ 300 л/сағ.

Құрал, Fe, Al, Cu және Zn негізінде 20 дейін легірлеуші элементтердің (Cr, Mn, V, W, S, P, C, Nb, Mo, Ni, Ti, As және т.б.) қосылысы бар қорытпалардың химиялық құрамын анықтауға мүмкіндік береді. Зерттелетін үлгілердің өлшемі үлкен болуы мүмкін (көлденең қимасында 200 мм. дейін).

Толық талдау жүргізу 20 секунд уақыт алады. Құралмен жұмыс істеу қарапайым – сынаманы ұшқын үстеліне қою, сынама номерін жазу және іске қосу тетігін басу керек. Талдау жүргізу компьютермен басқарылады. Нәтижелер монитор экранына шығарылады және кейін статистика үшін басып шығарылады. Талшық оптикасының пайдаланылуы дәстүрлі жүйелермен салыстырғанда құралдың нақтылығы мен икемділігін күрт арттырады.

Металл үлгілерінің электрөткізгіштік қасиеті болу керек. Үлгіні ұшқын үстеліне орналастырады және электр доғасын немесе үлгі мен электрод арасындағы доғаны қоздырады. Бұл кезде металдың бір бөлігі буланады, ал буда үлгі құрамындағы барлық элементтер кездеседі. Осы элементтер атомдарын қоздыру нәтижесінде белгілі бір спектрлік сызықтармен жарық сәулеленеді, кейін осы жарық кіре беріс арқылы өтеді, дифракциялық торға түседі, спектрге бөлінеді және сәйкес қабылдағыштарға (фотоэлектронды көбейткіштерге) түседі. Электрлік дабыл түрленеді, кейін дабыл шамасы бойынша калибрлеу қисықтары көмегімен сәйкес элементтің концентрациясы анықталады. Дабылды өңдеу барысында қажетті талап етілетін түзетулер енгізіледі (интерференцияны түзету және т.с.с.).

**Алынған болат үлгілердің құрамындағы металл емес және металл қосындыларын сандық бағалау.** Болат құю өнеркәсібінде металл емес қосындылар (МЕҚ), әртүрлі маркалы болат пен қорытпалардың микроқұрылымы мен басты механикалық, физикалық және химиялық

қасиеттеріне елеулі әсерін тигізетіндігі мәлім. Алайда тек бір МЕҚ ролі әртүрлі болат пен қорытпалар үшін әрі теріс әрі оң болуы мүмкін. Металл емес қосындылардың әсері олардың сипаттамаларына (құрамы, морфологиясы, өлшемі, мөлшері, орналасуы) және алынатын болат сапасына қойылатын талаптарға тәуелді болады. Сондықтан болатта металл емес қосындылардың түзілуі мен тәртібін бақылау, соңғы болат өніміне қойылатын талаптарға қол жеткізу үшін болат балқыту өндірісінің маңызды мақсаттарының бірі болып табылады. Мәселен, жоғары сапалы қымбат болат маркаларын (мысалы, мойынтірек болат, арнайы коррозияға ұшырамайтын болат, қолданбалы болат және т.б.) өндіруде аса маңызды. Сондықтан, қолданыстағы әдістерді жетілдіру және болат өндіру технологиясының тиімділігін арттыруда болат үлгілеріндегі металл емес қосындыларын нақты бағалау және сипаттау маңызды.

Осыған байланысты, құйылған күйдегі болатта металл емес қосындылардың пішінін өзгерту, көлемі мен өлшемін азайтуға бағытталған шаралар, болат өндірісінде олардың сапасын арттыру үшін маңызды тәжірибелік мәнге ие.

Болаттың металл емес қосындылармен ластану дәрежесін аса сенімді сандық бағалау мен олардың сапасын бағалау үшін, соңғы жылдары үш өлшемді (3D) зерттеу әдістемесі ұсынылған. Бұл әдістеменің мәні, металл емес қосындыларды бөліп алу үшін электролиттік экстракцияны пайдалану, кейіннен тұнбаға түскен әртүрлі фазалы қосындылар бөлшектерін СЭМ-ге зерттеу болып келеді. Бейметалл қосындыларын зерттеудің мұндай әдістемесі аса келешегі зор, сенімді және Жапония, Оңтүстік Корея, АҚШ пен Швецияның жетекші зертханаларында кеңінен пайдаланылады [108].

Болаттың сапалық көрсеткіштеріне кері әсерін тигізетін металл емес қосындылар болат үлгілерінде әртүрлі пішінде болуы мүмкін. Олардың өлшемі бірнеше микроннан миллиметрдің бірнеше үлесіне дейін өзгереді.

Сынақ алдында зерттелетін болат үлгісінің бетін тотық қабатынан, кірден және шаңнан тазаладым. Металл үлгіні дыбыстық толқындар әсерімен ацетонмен, кейіннен бензинмен шайдым. [109].



Сурет 4.4 - Құрамы 3D-әдісімен зерттелген балқытылып алынған болат үлгісі

Электролиттік экстракцияда зерттелініп отырған үлгінің еру жылдамдығын анықтау үшін, үлгінің өлшемін (12,03 x 10,04 x 8,75 мм) өлшедім және үлгінің салмағын (6,7753 гр.) анықтадым. Металл сынамасын дәлдік үшін метанолмен шаядым, аспапқа бекітіп және ауа ағынымен кептірдім.



Сурет 4.5– Үлгінің өлшемдерін өлшейтін аспап



Сурет 4.6 – Зерттелетін металл үлгісінің салмағы

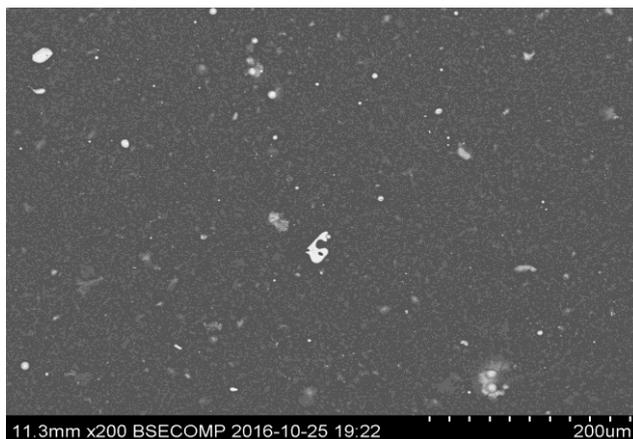


Сурет 4.7 - Еріту әдісімен металл үлгілерін зерттеуге арналған құрылғы

Қондырғыға бекітілген үлгіні арнайы электролит 10% АА сұйықтықтың беттік деңгейінен шамамен 3,5 мл төмен батырдым және қондырғыны іске

костым (сурет 4.7). 45-60 мА тоқ пен 150 мВ кернеу (800 немесе 1200 кулон зарядымен) беру кезінде зерттелініп отырған үлгінің металдық негізінің еруі жүреді. Болат үлгісі ериді, ал қосындылар шыны ыдыстың түбіне шөгеді.

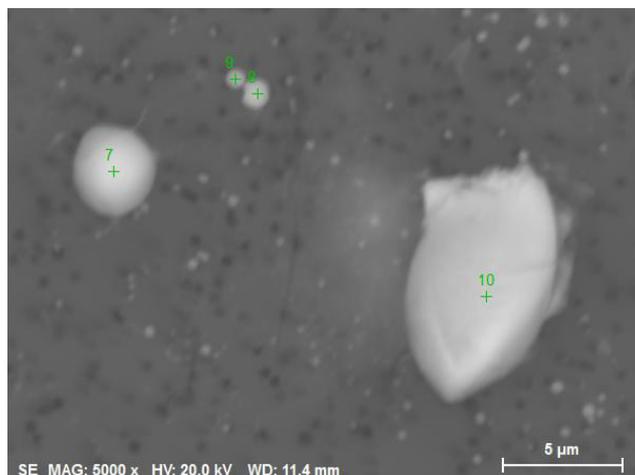
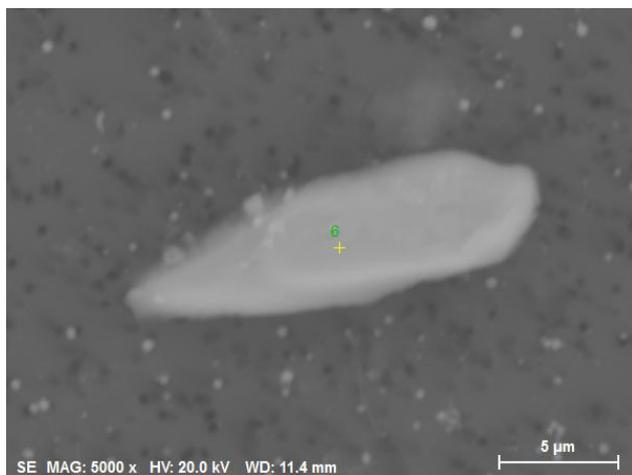
Электролиттік ерітуден кейін, тұнбаны поликарбонат сүзгіші (0,05-5мк өлшемді ашық кеуектері бар қабықша) арқылы өткізеді. Мембраналы қабықшалы сүзгіштер бетіне бөлініп алынған қосындыларды (металл және металл емес) СЭМ көмегімен 300 – 10000 дейін үлкейту кезінде зерттейміз (сурет 4.8). Зерттелініп отырған тұнба бетінің жалпы ауданы шамамен 0,6 м<sup>2</sup> дейін болады.



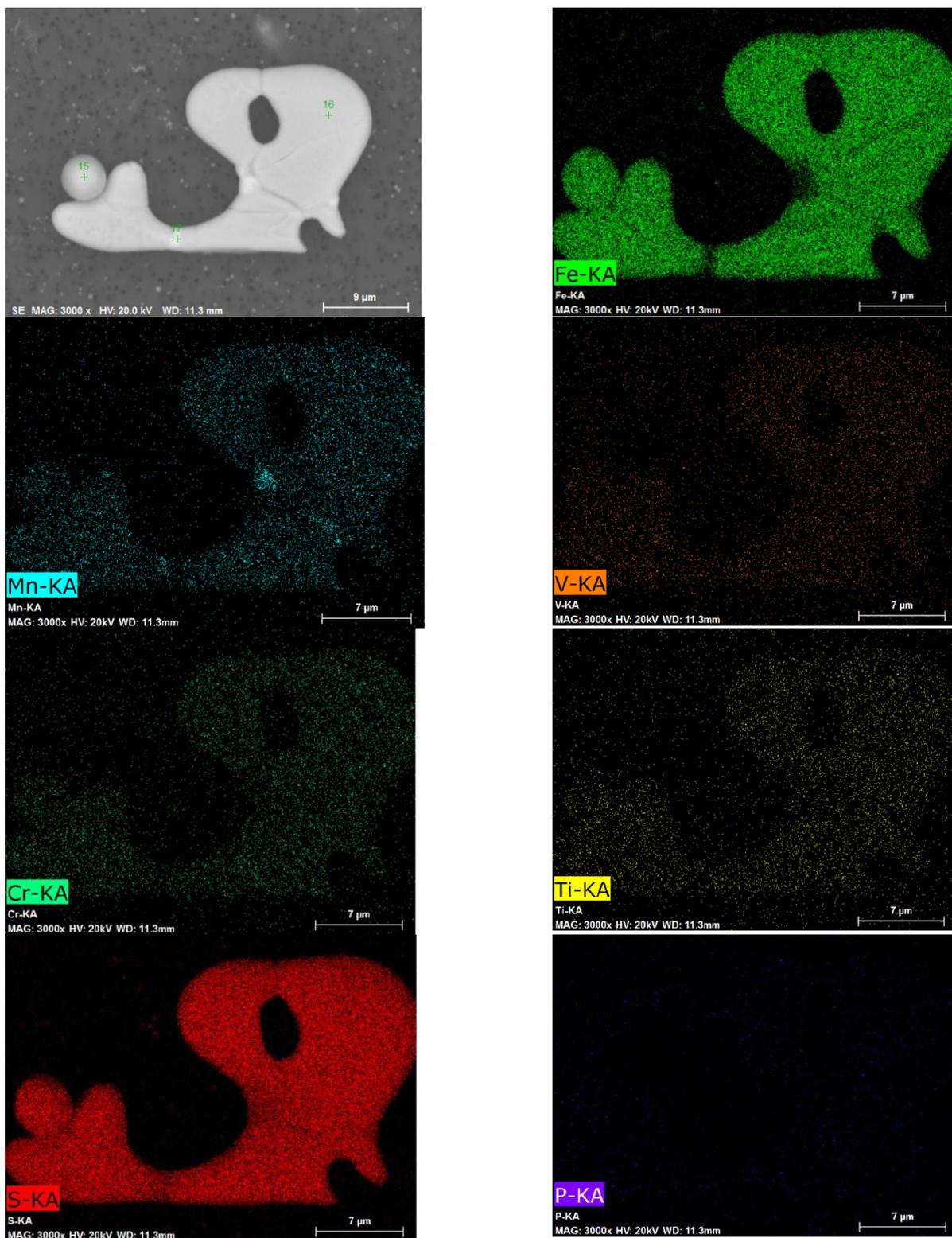
Сурет 4.8 –Электролиттік экстракциялаудан кейін сүзгіш қағаз бетіндегі кластерлер қосындыларының типтік СЕМ-кескіні, x200

Зерттелінніп отырған металл үлгісінің салмағы экстракция барысында 6,7753 гр-нан 6,6574 гр. дейін азайды, демек, 0,118 гр. металл ериді. Бұл кезде сүзгіш бетінде 0,118 гр бейметалл қосындыларының тұнбасы түзілді. Фазалық құрамы бойынша қосындылар легірлеуіші металдарға жатады.

4.9 және 4.10 суретте табиғаты әртүрлі қосындылардың морфологиясын көруге болады.



Сурет 4.9– Болат үлгідегі морфологиясы әртүрлі титан қосындыларының морфологиясы, x5000 үлкейту кезінде



Сурет 4.10 – Болат үлгідегі x3000 үлкейтілген қосындылар морфологиясы, және қосындыларда элементтер таралуы

СЭМ деректерін өңдеу көрсетуі бойынша, зерттелген болат үлгісі металл және металл емес қосындыларымен ластанған. Пішіні әртүрлі көптеген, кейде дөрекі, тікенек қосындылар кездеседі.

Зерттеу нәтижелері, сканерлеу электронды микроскопты қолданып үшөлшемді (3D) зерттеу әдісінің тиімділігін көрсетеді. Әдіс - ластану дәрежесінің сенімді сандық сипаттамаларын алуға және болат сапасын бағалауға мүмкіндік береді. Мұндай зерттеулер, қорытпаларды тазалау, легірлеу, балқыту және құю процестерінің технологиясын оңтайландырудың ғылыми-негізделген тәсілдемесі үшін негіз болып келеді.

Кешенді титан-магнетит және редуциялаушы реагенттен тұратын шихтадан балқытылып шығарылған, табиғи легірленген болаттың металдық негізін электролиттік еріту әдісімен анықталған металл емес қосындылардың химиялық құрамы, пішін, өлшемі мен салыстырмалы мөлшері зерттедім. Металдық материалдарда металл емес қосындыларды электролиттік бөліп алу әдісін және алған тұнбаны сканерлеу электронды микроскобында зерттеу әдісін үйлестіру тиімді.

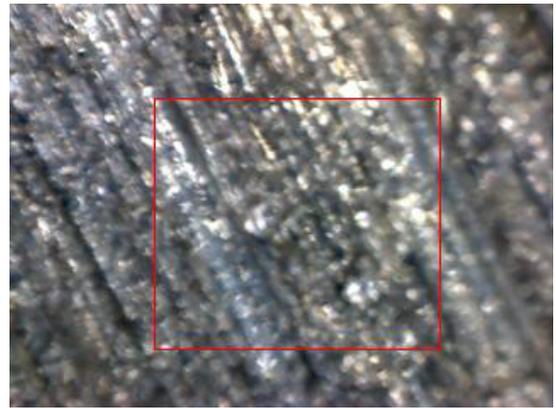
**Болат үлгісін рентген-флуоресценттік талдау.** Болат үлгісін рентген-флуоресценттік талдау (РФТ) – элементтік құрамын алу мақсатымен затты зерттеу, яғни элементтік талдаудың заманауи спектроскопиялық әдістерінің бірі. Оның көмегімен әртүрлі элементтерді табуға болады. РФТ әдісі зерттелінетін материалда рентген сәулесімен сәулелендіру кезінде туындайтын спектрді жинау және талдауға негізделген. Жоғары энергетикалық фотондармен әрекеттесу кезінде зат атомдары қозған күйге өтеді, бұл электрондардың төменгі орбитальдан аса жоғары энергетикалық деңгейге тіпті атом иондануына дейін өтуі түрінде көрінеді. Атом қозған күйде аз уақыт шамамен бір микросекунд болады, одан кейін тыныш қалыпқа (негізгі күйіне) қайта оралады. Бұл кезде сыртқы қабықшалар электрондары түзілген бос орындарды толтырады, ал энергияның артық мөлшері не фотон түрінде шығарылады, не энергия сыртқы қабықшаның басқа электронына беріледі. Мұнда әрбір атом қатаң түрде берілген мәнге ие энергияны фотонмен шығарады, мысалы темір рентген сәулелерімен сәулелену кезінде  $K\alpha = 6,4$  кэВ фотондарын шығарады. Ары қарай, сәйкесінше энергия мен квант мөлшері бойынша зат құрылымын анықтайды. Сәулелену көзі ретінде рентген түтікшелері немесе қайсы-бір элементтердің изотоптары пайдаланылуы мүмкін. Сәулелену изотоптарын кіргізу және шығаруға әрбір мемлекеттің қоятын өз талаптары болатындықтан, рентген-флуоресценттік техника өндірісінде соңғы уақытта рентген түтікшесін пайдалануға тырысады.

Детекторға түскеннен кейін, фотон кернеу импульсіне түрленеді, ол есептеуіш электроникамен есептеледі және мәні компьютерге беріледі. Алынған спектр шыңдары бойынша, үлгіде кездесетін элементтерді сапалы анықтауға болады. Рентген-флуоресценттік әдіс өнеркәсіпте, ғылыми зертханаларда кеңінен пайдаланылады. Қарапайымдылығы, экспресс-талдау мүмкіндігі, нақтылығы, күрделі сынама дайындау жоқтығы арқасында оны қолдану салалары кеңеюде.

Түсіру РАМ 30-g микронд-микроскоп аппаратында жүргізілді.

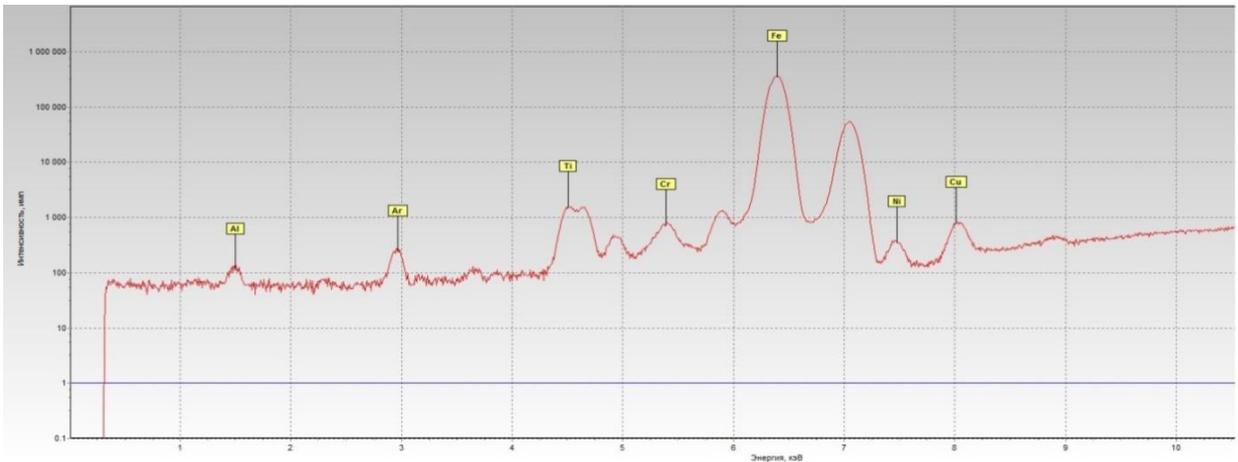


Сурет 4.11 – Металл үлгісі



Сурет 4.12 – Түсіру облысы, x 400 үлкейту

Қарқындылық графигі қарқындылықтың барлық мәндері сыятындай етіп, қарқындылық осі бойынша логарифмдік шкалада тұрғыздым.



Сурет 4.13 – Қатты фазалы редуциялаудан кейін металл үлгісінің энергетикалық спектрі

Аргон сызығы - бұл тасымалдағыш газ салдарынан. Ол ескерілмейді. Белгіленбеген шыңдар – бұл элементтердің бетта-сызықтары.

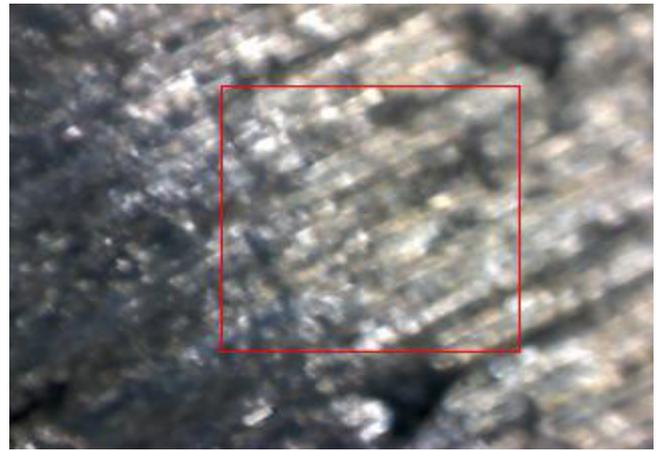
Сапалық талдау: Ti, Cr, Fe, Mn, V. Металл

Кесте 4.16 – Осы үлгінің сандық талдауы

Элементтер:	Ti	V	Cr	Fe	Mn
Концентрациялар:	0.6	0.1	0.3	98.7	0.3

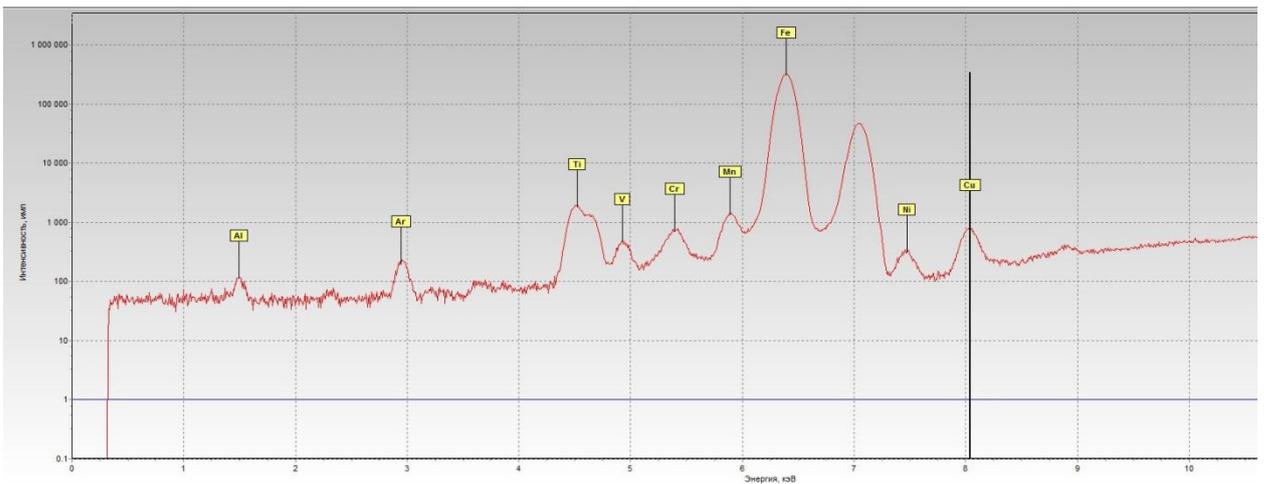


Сурет 4.14 – Металл үлгісі



Сурет 4.15 – Түсіру облысы, x 400 үлкейтілген

Логарифмдік шкаласы қарқындылық барлық мәндері сыятындай қарқындылық осі бойынша тұрғызылды.



Сурет 4.16 – Қатты фазалы редуциялаудан кейін металл үлгісінің энергетикалық спектрі

Аргон сызығы - бұл тасымалдағыш газға байланысты және ескерілмейді. Белгіленбеген шыңдар – бұл элементтердің бетта-сызықтары.

Кесте 4.17 – Осы үлгінің сандық талдауы

Элементтер:	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Концентрациялар:	0.88	0.1	0.3	0.44	98.28

**Болат үлгісін рентген-фазалық талдау.** Барлық осы процестерде материалдарды пайдаланудың анықтаушы факторы олардың химиялық және фазалық құрамы болып табылады. Кристалл дененің фазалық құрамын

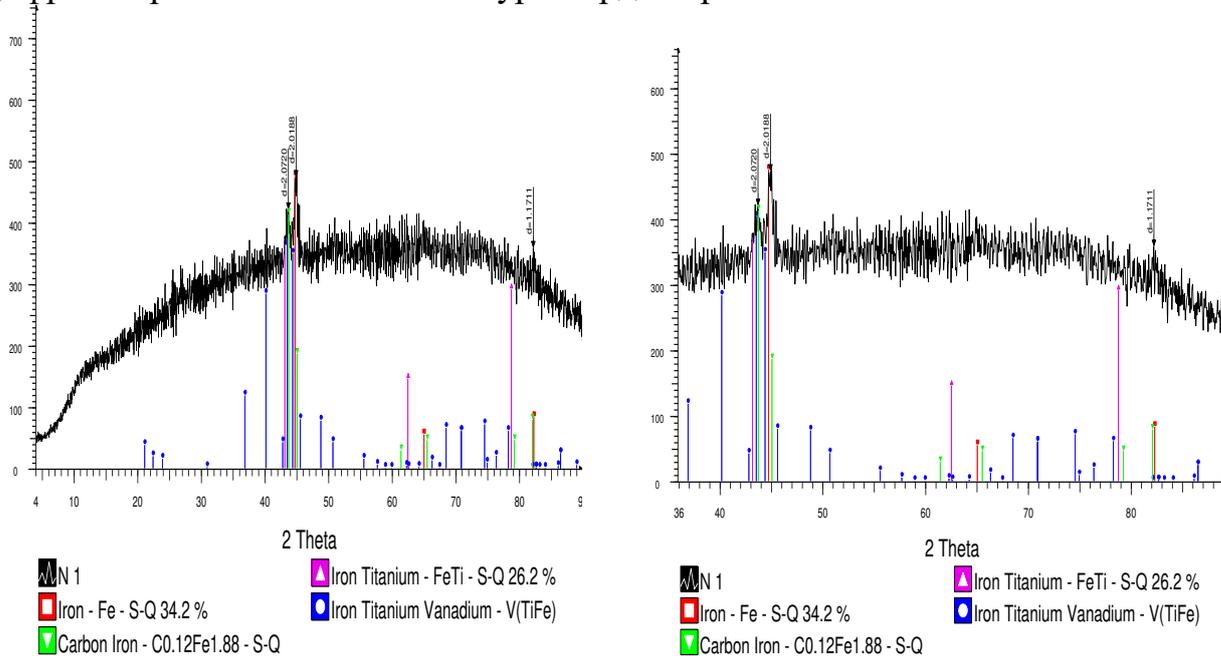
анықтаудың заманауи әдістерінің бірі рентгенді-фазалық талдау (РФТ) әдісі болып табылады. РФТ негізіне кристалдық торға рентгенді сәулелердің дифракциялану құбылысы салынған. Сапалы және сандық фазалық талдау орындау үшін заманауи рентгенді аппаратура – рентгендік дифрактометрлер пайдаланылады, ол талдауды жылдам және жоғары нақтылықпен жүргізуге мүмкіндік береді.

Рентгенді-фазалық талдаудың (РФТ) негізгі міндеті, зерттелетін үлгіден берілетін диффраграмманы талдау негізінде қоспада кездесетін әртүрлі фазаларды анықтау болып табылады. Қоспада заттың анықталуы оның жазықтықаралық қашықтығын жинау және рентгенограммада сәйкес сызықтардың салыстырмалы қарқындылығы бойынша жүргізіледі.

Когерентті шашыратылған рентген сәулелері өзара интерференциялайды, бұл кезде рентгенді сәулеленудің дифракциялық тор қызметін кристалдық тор атқарады, себебі кристалдың жазықтық аралық қашықтықтар сәулелену толқынының ұзындығына сәйкес келеді.

Түсіру D8 Advance (Bruker) аппаратында жүргізілді,  $\alpha$ -Cu, түтікше кернеуі 40 кв, тоқ 40 ма. Алынған диффрактограмма деректерінің өңделуі мен жазықтық аралық қашықтық есебі EVA бағдарламалық қамту көмегімен жүргізілді. Сынамалардың түсіндірілуі мен фазалардың анықталуы, PDF-2 Ұнтақ дифрактометриялық деректер базасының пайдаланылуымен Search/match бағдарламасы бойынша жүргізілді.

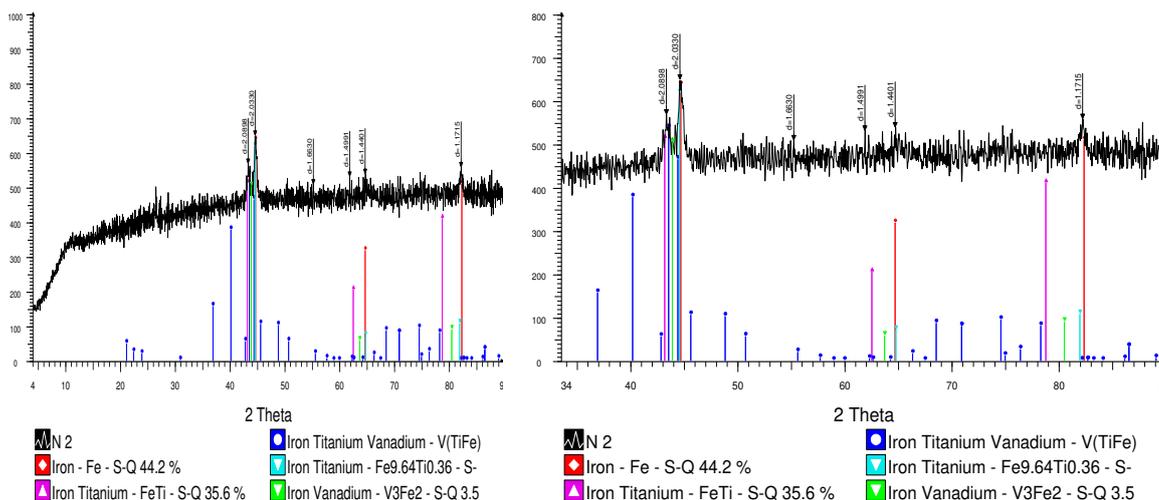
Металл үлгісі бойынша алынған рентген-фазалық сараптаманың диффрактограммасы 4.17 – 4.19 суреттерде көрсетілген.



Сурет 4.17– Металл үлгісінің диффрактограммасы

Кесте 4.18 – Алынған металл үлгісінің фазовый сараптамасы

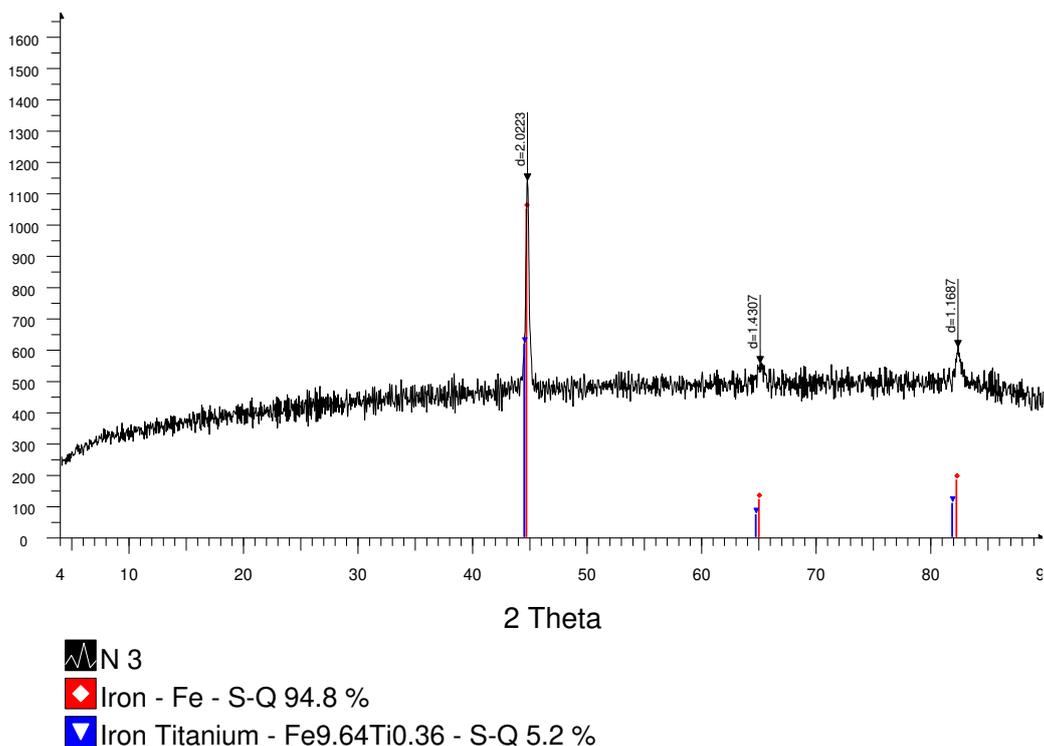
Қосылыс атауы	Формула	S-Q%
Темір	Fe	34.2
Көміртекті темір	C0.12Fe1.88	29.7
Темір-титан	FeTi	26.2
Темір-титанды ванадий	V(TiFe)	9.9



Сурет 4.19– Металл үлгісінің дифрактограммасы

Кесте 4.19 – Алынған металл үлгісінің фазовый сараптамасы

Қосылыс атауы	Формула	S-Q%
Темір	Fe	44.2
Темірлі титан	FeTi	35.6
Темір-титанды ванадий	V(TiFe)	12.7
Темірлі титан	Fe9.64Ti0.36	4
Темірлі ванадий	V3Fe2	3.5



Сурет 4.20 – Металл үлгісінің дифрактограммасы

Кесте 4.20 – Алынған металл үлгісінің фазовый сараптамасы

Қосылыс атауы	Формула	S-Q%
Темір	Fe	94.8
Темірлі титан	Fe <sub>9.64</sub> Ti <sub>0.36</sub>	5.2

Металда С концентрациясы жоғары болған жағдайда, цементит карбид:  $Ti_3C$ ;  $Cr_3C$ ;  $MnC$  фазалары болуы мүмкін. Алайда, біздің үлгіде көміртегі концентрациясы [C] 1,0% кем және Fe ерітіндісінде кездеседі. Себебі, темір барлық редукцияланған металдарды Cr, Mn, Ti, V ерітудің жоғары қабілетіне ие және негіз болып табылады.

Дифрактограмма деректерінен көрініп тұрғандай, барлық редукцияланған легірлеуші металдар болат үлгісінде еріген.

#### Төртінші бөлім бойынша тұжырым

- Металдарды редукциялау процессі металл оксидтерінен оттегінің көміртегімен қосылып газға айналуы арқылы жүруіне байланысты металдардың редукциялану дәрежесі газдалған оттегінің мөлшерімен анықталады;

- Дайындалған көміртекті шихтаның құрамындағы Fe, Cr, V, Ti и Mn-мен оксид түрінде байланысқан жалпы оттегінің 98%-н құрайды. Ал 1150-1200°C температура интервалында газдалған оттегінің мөлшері 85-87%-ға көтерілді;

- бөлініп шығатын газдағы  $CO_2$  – нің ең үлкен мәні температура 1100°C жеткен кезде байқалады, температура 1100°C жоғара температурада осы газдың қалыпты мөлшерк біртіндеп төмендейді, себебі металл оксидтерінің жоғары;

- жалпы редуция жылдамдығының нақты айқын экстремумы фазаға және температураға байланысты, бірақ 900-1050°C температуралар интервалында редуция жылдамдығы елеулі түрде артады және 1165°C температурата өзінң ең кіші мәніне ие болады. Бұл Fe редуциялануының аяқталуына байланысты редуция жылдамдығының төмендегендігін көрсетеді.

## 5 ТИТАН-МАГНЕТИТ ЖӘНЕ ИЛЬМЕНИТ КОНЦЕНТРАТТАРЫН ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАҚТАУ

Титан-магнетит және ильменит концентраттарын өндеу күрделілігі мен мәселесі концентраттарда титан тотығының жоғары концентрациясына байланысты. Оған қоса концентраттардың екі түрінде де темір мен ванадий тотықтары кездеседі, олардың металл балқымасы түрінде бөлініп алынуы маңызды тәжірибелік мәнге ие.

Домна пешінде титан-магнетиттерді редуциялап-балқытып, ванадий құрамды шойын шығарылады, кейіннен ванадийді конвертер шлактарына өткізіп және оны шлактан бөліп алатын технология әзірленген.

Ильменит концентратын редуциялап-балқыту технологиясы да, құрамынды қоспа металдар болатын шойынды және титан мөлшері жоғары шлакты балқытып алумен байланысты. Редуциялап-балқыту технологиясының екі нұсқасын талдаған кезде, титанды  $TiO_2$ -нан редуциялау процесі мен балқытылып алынатын металды титанмен легірлеу мүмкіндігі практикада қарастырылмаған.

Тәжірибелік зерттеулер нәтижелерінің талдауының көрсетуі бойынша, темір мен қоспа металдар – ванадий, марганец, хром металл балқымасында жеткілікті толық редуцияланады. Оған қоса, титанның аз бөлігі тікелей редуцияға ұшырайтыны және металл балқымасының ерітіндісіне өтетіні көрсетілді. Титанның тіпті аз мөлшері (0,30-0,50) болат сапасына елеулі әсерін тигізеді. Осы тұрғыдан, титан-магнетит және ильменит концентраттарын өндеудің аса ұтымды және тиімді технологиясы жасалды.

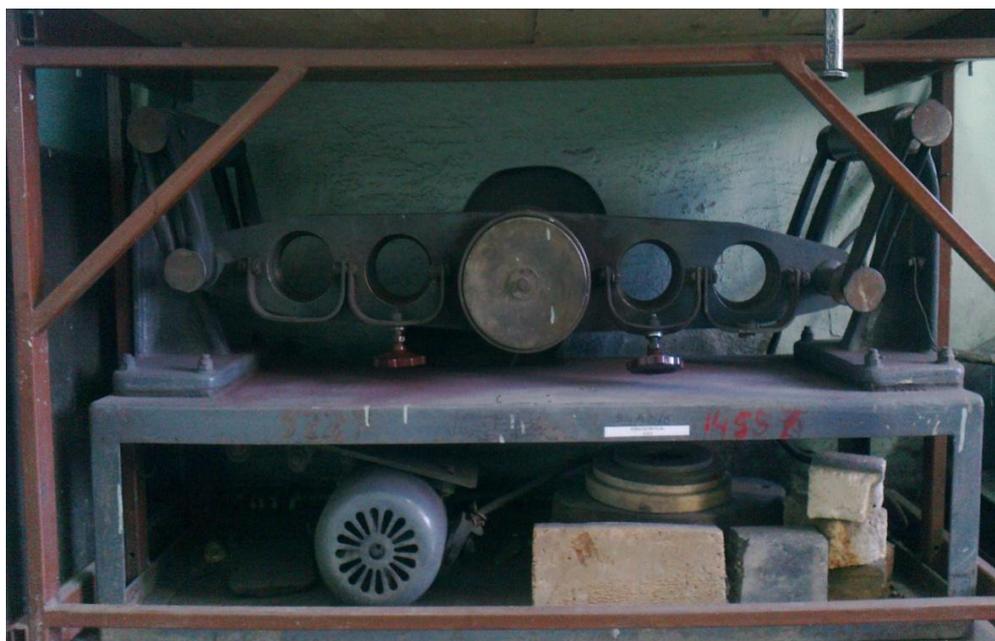
Редуциялау процестерінің тиімділігі аталған концентраттар негізінде шихта дайындау технологиясын жасаудан басталады.

Берілген диссертациялық жұмыстың «Теориялық зерттеулер» бөлімінде баяндалған металдар редуциясының механизмі мен кинетикасы жөніндегі теориялық тұжырымдамаларға сүйенсек, шихта дайындау кезінде жүйенің РЖБ (реакциялық жанасу беті) сияқты көрсеткіші қамтамасыз етіледі. Сондықтан, берілген массалық қатынаспен шихта компоненттерін таңдағаннан кейін, қоспа 1,0 мм кем фракциясына дейін ұсақтауға ұшырайды. Бұл үшін алғашқы шикізат компоненттерін ұсақтап дисперсті материал алынады.

Шихтаның массалық қатынасын анықтау кезінде, анықтаушы компоненттердің бірі байытылған көмір немесе ағаш көмір болып табылады, оның стехиометриялық шығыны бөлініп алынатын барлық металдардың, оның ішінде титан тотығының берілген бөлігінің редуциялануын қамтамасыз етеді. Қолданыстағы өндірістік агрегаттарда дисперсті кен-көмір қоспасының редуциялану процесін жүзеге асыру үшін, оны жентектеу қажет.



Сурет 5.1 – Шихта компоненттеріне арналған бункерлер



Сурет 5.2 – Электр-вибрациялық ұсақтағыш

Шихта көлемінде әрбір компонент бірдей таралуы үшін шихта компоненттері өте жақсы араластырылуы керек. Нәтижесінде жүйе металданған кезде редукциялық процестің барлық көлемде біркелкі жүруін қамтамасыз етеді.



Сурет 5.3 - Араластырғыш

Қоспаны жентектеудің аса қолайлы тәсілі, байланыстырушы нитроцеллюлоза лак (НЦЛ) ерітіндісін қосумен және араластыру арқылы мен түйіршіктеу болып табылады. Табақшалы немесе барабанды түйіршіктегіште түйіршіктеу нәтижесінде 8,0-30,0 мм фракциялы кен-көмір жентектерін алуға болады. Кен-көмір жентектерін түйіршіктеу үшін табақшалы түйіршіктегіш қолданылады.



Сурет 5.4 – Табақшалы түйіршіктегіш

Оларға қажетті механикалық беріктілікті беру үшін, шикі кен-көмір жентектерін кептіру пешінде 300-400°С температурада кептіру қажет.



Сурет 5.7 – Кептіру пеші

Кептірілген және беріктендірілген кен-көмір жентектері бірегей металлургиялық сипаттарына ие бастапқы дайындалған шикізат болып келеді.

Дәстүрлі технологияда пайдаланылатын кесектелген және флюстелген агломераттармен және жентектермен салыстырғанда, дайындалған кен-көмір жентектерінің құрамында, құрамы нақты есептелген болат, мәселен легірленген болат алынуын қамтамасыз ететін барлық қажетті компоненттер мен реагенттер болады. Металдандыру мен балқыту процестері үшін өнеркәсіптік шахталы немесе құбырлы пешке [110] жүктеу кезінде ешқандай қоспаларды (кокс, көмір, флюс) қажет емес, тек бір ғана әрекет - берілген температураға дейін қыздырылуы керек.

Жоғарыда көрсетілген фракциялы кен-көмір жентектері жеткілікті жақсы газ өткізгіштігіне ие және шахталы пеште шихта қабаттары ыстық газ ағынымен (ЫГА) – жылутасымалдағышпен (ЫГТ) үрлене алады. Кен көмір жентектерін металдандыру және металданған өнім алу үшін кіре берісте 1400°С бастапқы температурамен ЫГТ үрлеу жеткілікті. Үрленетін ЫГТ және шахталы пеш ішінде металдарды тікелей редуциялаудың газ тәрізді өнімдерінің құрамы бірдей болады және келесі көрсеткіш бойынша  $CO_2$  және  $CO$  концентрациялық қатынасымен сипатталады

$$\eta_{CO_2} = \frac{CO_2}{CO+CO_2} = 0,25 - \quad (5.1)$$

Газдардың мұндай қоспасы кен-көмір шихтасында металдарды тікелей редуциялау реакциялары үшін бейтарап болып табылады және процесс барысына ешбір әсерін тигізбейді.

Газдар қоспасы шахталы пештің колошнигі (салғышы) арқылы шығады, шаң ұстау мен газдарды ылғалды тазалау скрубберлерінің орналасу реті бойынша тазаланады және екі ағынға: 1) қыздыру қондырғысы арқылы БГТ түрінде қайтарымға; 2) зауыттың газдар газ құбырына бөлінеді.

Шахталы пештің астынан шығарылатын металданған өнім, ары қарай оқшауланған шлюз камералары арқылы балқыту агрегатына түседі, мұнда металдың балқытылуы мен болат пен шлак балқымаларының шығарылуы жүреді. Металданған өнімнің артық мөлшері болған жағдайда, оның бір бөлігі шлюз камералары арқылы жинақтаушы бункерге түседі.

Жасақталған технологияның дәстүрлі технологиядан принципиалды ерекшелігі келесі көрсеткіштермен көрсетілген.

1) кокс шығынын және осыған байланысты коксохимөндірісін толық жояды;

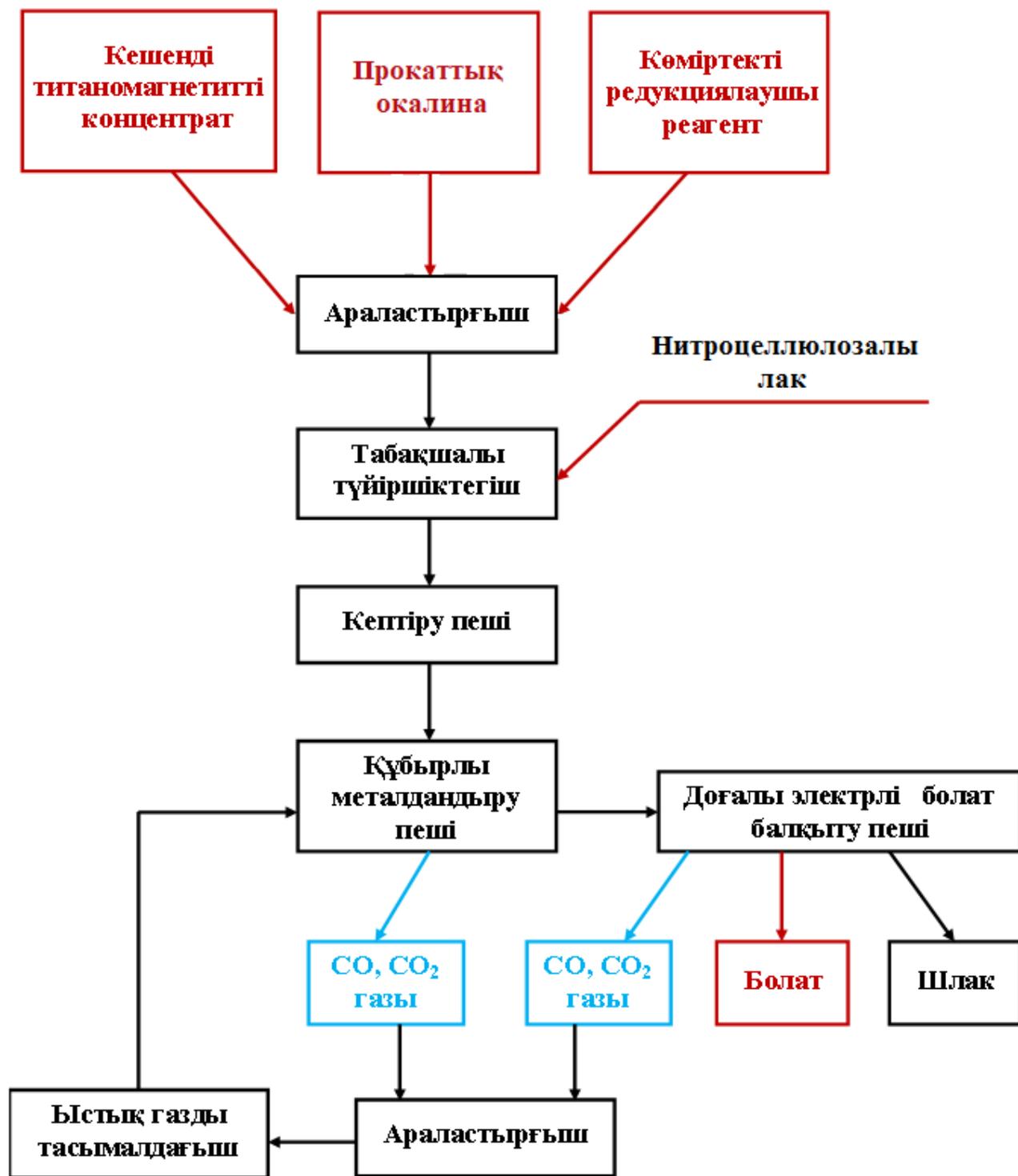
2) конвертерде болатты тотықтырып балқыту процесін және онымен қоса конвертерлі шлакпен бағалы металдардың үйіндіге жоғалуын жояды;

3) кен-көмір жентектерін үздіксіз редуциялап-балқыту процесінен бөлінетін газ ағындары мен түзілетін қатты қалдықтарды толық және тиімді пайдаланылуын қамтамасыз етеді (суре - 5.8).

Титан-магнетит және ильменит концентраттарынан титанның қиын редуцияланатындығын және оның аз бөлігін редуциялап болатты легірлеу қажеттілігін ескере отырып, технологияның екінші нұсқасы жасалды, ол да кен-көмір жентектерін дайындаудан басталады.

Егер сипатталған технология бойынша шихтаның тотықты бөлігінің құрамына көміртегі құрамды редуционердің стехиометриялық есептелген мөлшері енгізілетін болса, онда екінші нұсқада цементиттің немесе темірде еріген көміртегінің 4,0-4,5% деңгейінде түзілуі үшін қажетті, оның артық мөлшері енгізіледі. Тәжірибелік зерттеулер нәтижелерінің көрсетуі бойынша, темірде еріген көміртегі, еркін көміртегіге қарағанда,  $TiO_2$  қатысты аса тиімді редуционер болып табылады.

Олардың айырмашылығы келесідей, еркін көміртегімен  $TiO_2$  тотығынан титанды редуциялау кезінде, тікелей редуциялаудың ары қарай жүрісіне кедергі келтіретін  $TiC$  карбиді түзіледі және процесс тежеледі; ал еріген көміртегімен редуциялау кезінде орын басу реакциясы жүреді, яғни титанның редуцияланған металдық атомы темір матрицасында ериді және оның редуциялану реакциясы солдан оңға, яғни ары қарай даму жағына қарай ығыстырылады. Осылайша, болатта титан концентрациясы мен оның легірлену дәрежесінің ауқымды жоғарылауына қол жеткізуге болады.



Сурет 5.8 – Титан-магнетитті концентраттарды редуциялап легірленген болат алу технологиялық сұлбасы

Шихта құрамына енгізілетін көміртегі құрамды редуциялау реагентінің артық мөлшері балқытылып шығарылатын металда көміртегі концентрациясының өзгеруіне әсер етпейді, себебі көміртегінің артық мөлшерімен кен-көмір жентектері көміртегі құрамды жентектердің жалпы массасының үлесін ғана құрайды және ондағы көміртегінің артық мөлшері

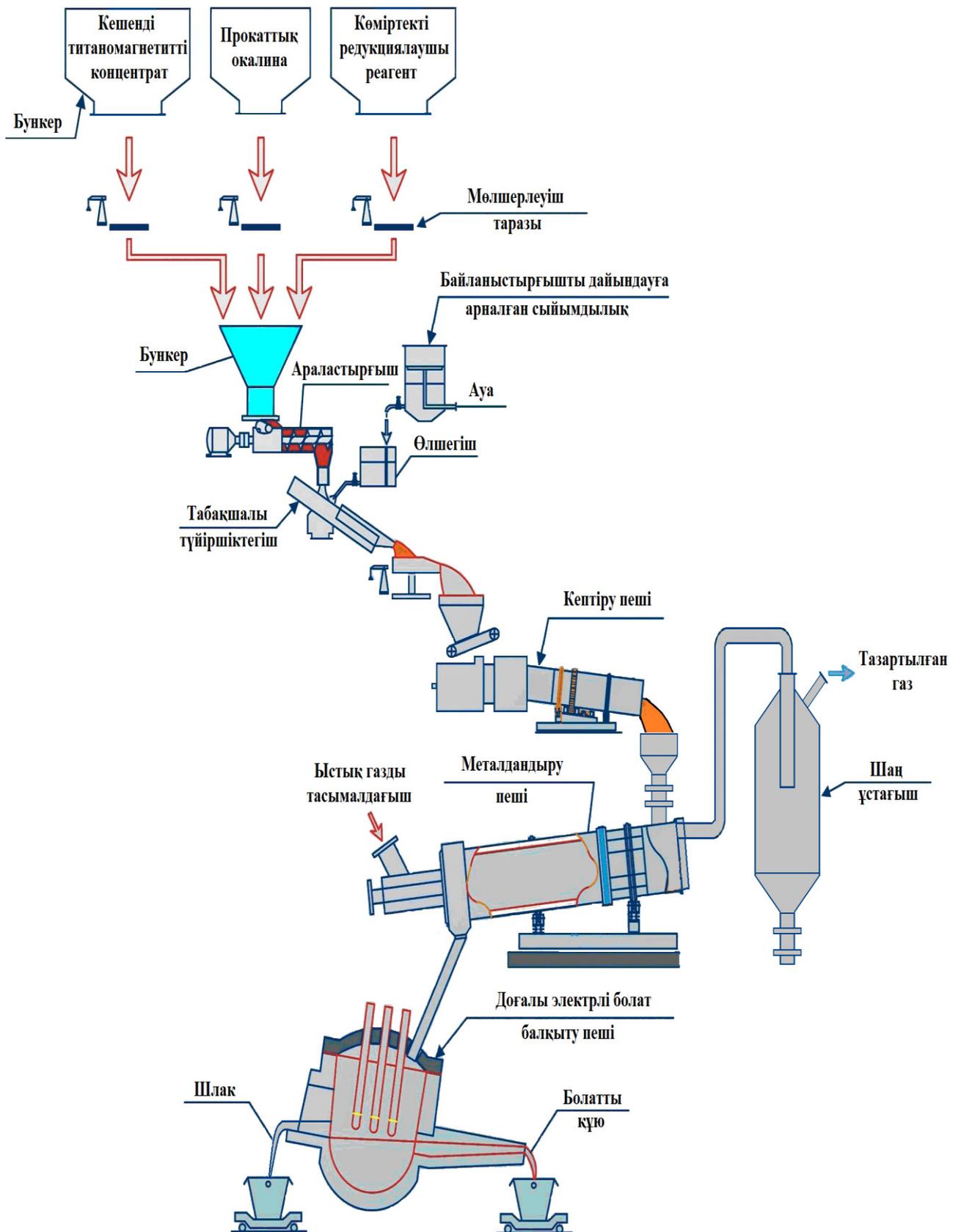
титан редукциясына шығындалады. Жентектердің осы үлесінен балқытылып шығарылатын металда титан концентрациясы  $[Ti]_1$ , балқытылатын металдың қосынды мөлшеріндегі орташа концентрациясынан  $[Ti]_2$  біршама жоғары болады.

Сондықтан, жентектердің бірлік массасында көміртегінің артық мөлшерімен жентектердің массалық үлесі келесі қатынаспен анықталады

$$\gamma_{изб} = \frac{[Ti]}{2}, \quad (5.2)$$

Егер  $[Ti]_1=2,0\%$  және  $[Ti]_2=0,5\%$ , онда 1 т кен-көмір жентектерінде көміртегінің артық мөлшерімен кен-көмір жентектерінің массалық үлесі  $\gamma_{изб}=0,5/2=0,25$  құрайды.

Жасақталған технология бойынша технологиялық сұлба жасалды, ол 5.8-ші суретте көрсетілген.



Сурет 5.9 – Титан-магнетитті концентраттарды редуциялап легіріленген болат алу аппараттық сұлбасы

### **Бесінші бөлім бойынша тұжырым**

Титан-магнетитті және ильменит концентратын өңдеудің үздіксіз редуциялап-балқыту технологиясы жасақталды. Технология үздіксіз жүретін үш сатыдан тұрады: 1) шихтаны дайындау; 2) көміртекті шихтаны металдандыру; 3) металданған өнімді балқыту.

Әлемдік технологиялар бойынша металданған өнімдерді тек қана электрлік доғалы пештерінде балқытады. Ұсынылып отырған технологияның ерекшелігі металданған өнім отындық энергия бойынша балқытылады. Отыннан шығатын энергияның құны электр энергиясынан шығатын энергияның құнынан 4 есе төмен. Сондықтан алынған металдың өзіндік құны екі есе төмен.

Ұсынылып отырған технологияда металдандыру процесін жүргізуге арналған жаңа құбырлы пешті пайдалану туралы инновациалық патент (- № 31705. Способ металлизации железорудного сырья в трубчатой печи и устройство для его осуществления) алынды.

## ҚОРЫТЫНДЫ

**Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша қысқаша қорытынды.**

1. Титан-магнетитті концентраттарды өңдеу технологияларына шолу жасалды, олардың жетістіктері мен келешегі көрсетілді;

2. Титан-магнетитті концентратының құрамындағы темір және химиялық мықтылығы жоғары металл оксидтерін қатты көміртегімен тікелей редукциялау әдістемесі жасақталды;

3. Теориялық және эксперименттік зерттеулер нәтижелері сарапталып процестің ДАМ-механизмі арқылы жүретіндігі анықталды;

4. Темірдің және легірлеуші металдардың қатты көміртегімен тізбектей-фазалық редукциялану процесінің кинетикалық көрсеткіштері кесекті шикізаттардың газбен редукциялану процесінің көрсеткіштерімен салыстырғанда тиімді екендігі анықталды;

5. Көміртегімен жоғары дәрежеде металданған темір және легірлеуші металдардың редукциялануы арқылы металданған өнім алынды;

6. Металданған өнімдерді жоғары температурада Тамман пешінде редукциялай-балқыту арқылы табиғи легірленген болат алынды.

**Қойылған міндеттің толық шешілуі.** Теориялық және эксперименттік зерттеулер нәтижесінде тікелей легірленген болат алу жаңа технологиясы жасақталды.

**Нәтижелерді нақты пайдалану туралы ұсыныстарды және бастапқы деректерді әзірлеу.** Диссертацияда сипатталған зерттеулер мен әдістемелердің теориялық және эксперименттік нәтижелері өндіріс өнімділігін арттырады, жаңа технологияны қолдану титан-магнетитті концентраттардан тікелей табиғи легірленген жоғары сапалы болат алуды қамтамасыз етеді.

**Осы саладағы ең жақсы жетістіктермен салыстырғанда орындалатын жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау.** Орындалған теориялық және тәжірибелік зерттеулер қиын өңделетін кешеді кендік материалдардың оксидтерінен Fe, Mn, V, Cr және Ti металдарын қатты көміртегімен редукциялау мүмкіндігін көрсетеді.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Лебедев В. А., Рогожников Д. А. *Металлургия титана: учебное пособие*, Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2015. –194 с.
- 2 Бошкаева Л.Т. *Совершенствование технологии электротермической плавки ильменитовых концентратов Казахстана с флюсующими добавками. ... канд. техн. наук.: 05.16.02. – Алматы: КазНТУ, 2009. – 23 с.*
- 3 Быховский Л.З., Пахомов Ф.П., Турлова М.А.. *Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // Семинар. – 2008. № 8, – 209-215.*
- 4 Абдибеков Е.К., Гриненко В.И., Есенжулов А.Б., Петлюх П.С., Хворостян В.Н. *Комплексное освоение титан-циркониевого месторождения Шокаш // Сталь. - 2003. №6. – С.50-51.*
- 5 Иванов Г.И., Дубова Н.Б. *Исследование института «ВНИИцветмет» по развитию минерально-сырьевой базы Казахстана // Повышение технического уровня горно-металлургических предприятий Казахстана: сб. науч. тр. ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2000. - С.145-150.*
- 6 *Информационно-аналитический обзор. АО «Центр инжиниринга и трансферта технологий. – Астана, 2006.*
- 7 Вязовецкий Ю.В., Карелов С.В., Иванчук А.В., Ковалевский А.Ф. *Тымлайское рудное поле - новая сырьевая база титаномагнетитовых руд в Казахстане. КР ҮҒА-ның Хабарлары. Геологиялық; ссриясы. Известия НАН РК. Серия геологическая, 2009. №3. – С. 40-49*
- 8 Еремин Н.Я., Усков Е.Д., Батуев М.А. *Организация производства редких металлов на базе отходов Качканарского горно-обогатительного комбината // Горный журнал. – 1993. № 9-10. – С. 9-10.*
- 9 Леонтьев Л.И., Ватолин Н. А., Шаврин С.В., Шумаков Н. С. *Пирометаллургическая переработка комплексных руд. - М. : Metallurgia, 1997. - 432 с.*
- 10 Резниченко В.А., Шабалин Л.И. *Титаномагнетиты, месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, –1986. – 294 с.*
- 11 Липин В.Н. *Металлургия чугуна, железа и стали.– М.: Химтехиздат, – 1925. Т. 1. – 1009 с.*
- 12 Шманенков И.В. *Плавка уральских титаномагнетитов. – М;.-Л.: Цветметиздат, –1932. – 84 с.*
- 13 Захаров И.Ф., Вечер Н.А., Леконцев А.Н. и др. *Качканарский ванадий. – Свердловск: Среднеуральское кн. изд-во, –1964. – 301 с.*
- 14 Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. *Специальные стали. – М: Metallurgia, –1985. – 408 с.*
- 15 Лякишев Ю.П., Слотвинский – Сидак Н.П., Плинер Ю.Л. и др. *Ванадий в черной металлургии. М.: Metallurgia, 1983, - 192 с.*
- 16 Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. *Ванадий и его сплавы. - М.: Наука, –1969. – 234 с.*

17 Пат. РФ № 2159288. Способ доменной плавки титаносодержащего железорудного сырья. /А. А. Баков, А. В. Баков, Д. Н. Волков, Л.Ю. Гилева, С.А. Загайнов, Н.Г. Крамаренко, А.М. Лобыч, О.П. Онорин, И. А. Сергиенко, Б. С. Тлеугабдулов // Бюл, №32. – 2000.

18 Пат. РФ № 2034031. Способ доменной плавки титано-магнетитов. /Б. В. Качула, В.А. Кобелев, В.А. Шатлов, Б.А. Марсуверский, А.Ю. Чернавин, Б.С. Тлеугабдулов и др. // Бюл, №12. –1995.

19 Пат. РФ № 2351657. Способ доменной плавки титаносодержащего железорудного сырья /А. В. Кушнарев, А. Б. Юрьев, С. В. Шаврин, С. А. Загайнов, Б. С. Тлеугабдулов и др. // Бюл. № 10. 2009.

20 Балла, Г. Ф. Способ выплавки ванадиевого чугуна // Сталь. – 1946. - № 2. - С. 72-75.

21 Технологическая инструкция «Производство чугуна», ТИ 102 Д - 78 — 2000, ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Н-Тагил, 2000.

22 Технологическая инструкция «Производство чугуна на доменных печах с бесконусным засыпным устройством», ТИ 102 — Д — 132 2007, ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Н-Тагил, 2007.

23 Иванов, О. К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала. - Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, –1997. – 488 с.

24 Загайнов С.А., Шаврин С.В., Онорин О.П., Тлеугабдулов Б.С., Журавлев Д.Л., Филиппов В.В. Анализ работы доменной печи № 6 НТМК и разработка рекомендаций по совершенствованию технологии выплавки ванадиевого чугуна. Бюллетень Черметинформация «Черная металлургия». – 2007, № 2. – 92 с.

25 Горшколепов М.М., Колибаба В.Л. Проблемы Качканара. – Свердловск: Среднеуральское кн. изд-во, –1971, – С. 16-25.

26 Еремин Н.Я., Стаханов В.В., Войцехович Е.Б // Обогащение руд. – 1969. № 5. – С. 5-8

27 Баллон И. Д., Буклан И.З., Муравьев В.Н. и др. Фазовые превращения материалов при доменной плавке. - М.: Металлургия, –1984. – 152 с.

28 Малахов, И.А., Малахова Л. В. Нижне-Тагильский пироксенит-дунитовый массив и вмещающие его породы // Труды Института геологии и геохимии УФ АН. – Свердловск, –1970. Вып.3. – 166 с.

29 Соболев М.Н. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. – М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, –1936. – 315 с.

30 Брицке Э.В., Тагиров К.Х., Шманенков И.В. Доменная плавка титаномагнетитов с применением в шихте нефелиновых сиенитов // Изв. АН СССР ОТН, –1941. №1. – С. 13-30. №2. – С. 9-40.

31 Rossi A.J. Titanium in blast Furnace // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. V.12. –91 p.

32 Kroll W.J. Problems in the metallurgy of titanium // Metall. – 1955. –V.9. – P.1-6

- 33 Rossi A.J. Titanium in blast // Trans. AIME. – 1992. V.21. –83 p.
- 34 Брицке Э.В., Шмоненков И.В., Тагиров К.Х. Доменная плавка кусинских титаномагнетитов на Верхнетуринском заводе // Труды Ин-та прикладной минералогии. – 1932. – С. 7-20.
- 35 Шаврин С.В., Фролов В.В., Захаров И.Н. и др. Особенности технологии доменной плавки титаномагнетитовых руд // Сталь. – 1966. №5. – С. 392-397.
- 36 Фролов В.В., Пушкаш И.И., Шаврин С.В. Потери металла со шлаком при плавке титаномагнетитов // Труды Ин-та металлургии УФАН СССР. – 1969. Вып.17. – С.54-61.
- 37 Фролов В.В., Шаврин С.В., Захаров И.Н. и др. Доменная плавка титаномагнетитов с использованием в шихте железобоксита // Труды Ин-та металлургии УФАН СССР. – 1969. Вып.17. – С. 32-39.
- 38 Иванов Г.И., Дубова Н.Б. Исследование института «ВНИИцветмет» по развитию минерально-сырьевой базы Казахстана // Повышение технического уровня горно-металлургических предприятий Казахстана: сб. науч. тр. ВНИИцветмет. - Усть-Каменогорск, – 2000. – С.145-150.
- 39 Козлов В.А., Павлов А.В., Батракова Л.Х., Шаяхметова Р.А. и др. Исследования состава и свойств обуховских ильменитов // КИМС, – 2000, № 2, – С. 42-44.
- 40 Шаяхметов Б.М., Козлов В.А., Павлов А.В., Шаяхметова Р.А. О роли науки в расширении сырьевой базы и техническом перевооружении производства титана, магния, ванадия в Казахстане // КИМС. – 1999. №2. – С.77-82.
- 41 Куламбаев Б.О. Физико-химические исследования процессов термического восстановления титан-железосодержащих оксидных продуктов: автореф. ... канд. техн. наук.: 05.16.02. – Алматы: ЦНЗМО, 2007. – 20 с.
- 42 А.с. 249886. ЧССР. Способ производства сплавов, содержащих железо, титан, алюминий и кремний / Vobok L., Harmaniak J., Parcía F. и др.; опубл. 15.03.88.
- 43 Красиков С.А., Надольский А.Л., Паздников И.П. и др. Перспективы получения высококачественного ферротитана // Тр.межд. научно-практ.конф. «Научно-технический прогресс в металлургии». – Темиртау, – 2009. – С.197-199.
- 44 Пат. 2329322 Украина. Способ получения высокотитанового ферросплава из ильменита / Чепель С.Н., Звездин А.А., Полетаев Е.Б.; опубл. 20.07.2008.
- 45 Резиченко В.А. Электротермия титановых руд. – М.: Наука, – 1969. – 208 с.
- 46 Резниченко В.А., Соловьев В.И., Карязин И.А., Бочков Б.А. Опытное промышленное освоение двустадийного процесса плавки железотитановых концентратов // Процессы получения и рафинирования тугоплавких металлов. – М.: Наука, – 1975. – С. 19-35.

- 47 Резниченко В.А., Соловьев В.И., Бочков Б.А., Пухов Г.В. Исследование двухстадийного процесса электроплавки пудожгорского титаномагнетитового концентрата // Процессы производства титана и его двуокиси. – М.: Наука, – 1973. –С. 31-36.
- 48 Udy M.C.// Mining Cong. J. – 1962. –V. 48. № 10. – P. 39-44.
- 49 Sato J., Murai K., Kuboyama N. Combinet thermal and electrothermal reduction by Elektrokemisk rotary kiln and electric furnace system // Journal of Iron and Steel Institute. – 1965. –V. 203. Part 8. –P. 799-803.
- 50 Arakawa Hideo. Preliminary reduction of iron and sand in a rotary furnace. Improvement of reduction by a rotary kiln // Journal of Iron and Steel Institute of Japan. – 1996. - V .52. № 1. – P.10-22.
- 51 Arakawa Hideo. Prereduction of iron sands in a rotary kiln .Improvement of reduction by a rotary kiln // Journal of Iron and Steel Institute of Japan. –1965.- V.51. – P. 661-664.
- 52 Мовсесов Э.Е., Печенкин В.П., Быстренин М.Н. Двухстадийный способ получения титанового шлака // Metallургия и горнорудная промышленность. – 1965. №4(34). – С. 49-51.
- 53 Pat. 9765868(US). Method for the selective recovery of metallic iron and titanium oxide values from ilmenits / Moklebust Olav // РЖМ. – 1974.9Г 183.
- 54 А.с. 188011. СССР. Способ получения титановых шлаков из железотитановых концентратов / В.М.Козлов, М.Б.Рапопорт, Ю.Б.Шмонин // Открытия. Изобретения.
- 55 Rose E.R // Econ. Geol. Rept. Geol. Surv. Canada. – 1969. №25. – P.177-180.
- 56 Iron and Steel. – 1968. №4. – 13 p.
- 57 Ridley J.W. // Mining Mag. – 1968. -V.119. №1. – P. 3-4.
- 58 Kear D.// New Zealand 8-th Commonwealth Min.and Met. Congress-Proc. – 1965. - V.7. Apr.6-8. – 219 p.
- 59 Coore Brian // Ind.Miner. (Gr.Brit.). – 1978. № 132. – P. 39-53.
- 60 Чумарова И.В. Производство ванадиевых сплавов за рубежом. Обзорная информация. - М.:”Черметинформация”. Сер.”Ферросплавное производство”. – 1986. Вып.2. – 22 с.
- 61 Гарина И.М. Обобщение опыта работы установки с вращающимися печами для производства губчатого железа за рубежом . Обзорная информация .- М.:”Черметинформация”. –1981. – 63 с.
62. Rose E.R // Econ. Geol. Rept. Geol. Surv. Canada. – 1973. №27. – P.123-126.
- 63 Planner B.P. // Mining and Metallurgy. – 1942. - V.23. №466. – P.58-59.
- 64.Sade A.M. // Metall Bulletin, special issue. South Africa. – 1968. – P.87-91.
- 65 Матида Тэцуити. Новый метод получения стали на заводе фирмы “Явато Сэйтэцу” с применением низкоскоростной вращающейся печи конического типа // РЖМ. – 1964.11В 130.

66 Arakawa Hideo. Prereduction of iron sands in a rotary klin.//J. Iron and Steel Inst.Japan. - 1965. - V51. №12. - P. 2301-2309.

67 High grade iron from titanium ore new Canadian process//Steel Internation. – 1966. - V.1. №4. – P.130.

68 Pat. 3257198(US). Benefication of ore / Volk W., Weber K.L. // РЖМ. - 1967. 7В 119П.

69 Pat. 3224870 (US). Reduction of ilmenite and similar ore / Johnson C., Volk W. / РЖМ. – 1966. 9Г. 168П.

70 Пат. 19411. (Япония). Способ извлечения железа из высокотитанистых железистых песков / Дзякуро Такао // РЖМ. – 1965. 11В 95П.

71 Pat. 1174812 (DE).Verfahren zur partillen Reduktion von oxidischen Erzen mittels reduzierender Gase im einem Schachtofen / Miksits M.,Roeder A. // РЖМ. – 1966. 2В 161П.

72 Тимошенко Н.Н., Борок Б.А., Тепленко В.Г., Соловьева З.В. Металлургическая переработка ильменитового концентрата и титаномагнетитов с целью получения железного порошка и продукта с высоким содержанием титана // Титан и его славы.- М.: – 1961. Вып .5. – С. 69-74.

73 Измоденов А.И., Измоденов Ю.А., Дмитриев Ю.Г. Обогащение и доводка титановых концентратов методом восстановительного обжига в индукционных печах с последующей магнитной сепарацией // Титан и его славы.- М. – 1961. Вып. 5. – С. 34-37.

74 Пат. 10705 (Япония). Способ извлечения ценных составов из железистого песка/Уэно Киндзиро//РЖМ.1966.5В 120П.

75.Пат . 9807 (Япония).Метод извлечения компонентов из железистого песка / Уэно Киндзиро // РЖМ. – 1965. - V.8. №1. – P. 3-15.

76 O'Brien D.J., Marshall T. Spheroidization in metalized iron titanium ores // New Zealand J.Sci. - V.8. №1. – P.3-15.

77 O'Brien D.J., Marshall T. Conversion of ilmenite to high titania products and spheroidal iron // New Zealand J. Sci. – 1968. - V.11. № 1.

78 Pat. 273076 (AU) Method of recovering iron from ores or specifically titanium-containing iron ores or chromium-containing iron ores / Sasabe Takao // РЖМ. – 1968. В142П.

79 Eulenstein F., Krus A. Eisengewinnung in Trommelofen // Stahi und Eisen. – 1937. J.57. Н.1. – P. 6-17.

80 Durrer R. Verhutzen von Eisenerzen. Dusseldorf. Verlag Stahleisen. – 1954, 159 S.p

81 Back A.E., Chindgren C.J., Peterson R.G. // U.S. Bur. Mines.Report investigation. – 1952. N.4902. Aug.15p.

82 Исокангас П. минеральные месторождения Финляндии. Минеральные месторождения Европы. – М.: Мир, – 1982. Т1. – С.74-155.

83 Карепина С.И., Птицын А.Н., Авдоница М.П., Рыбалко Б.Ф. Комплексное использование титаномагнетитовых руд // Тез. докл. Всесоюзн.

конф. по комплексному использованию руд и концентратов . – М.: – 1975. – С. 38-39. (Ротапр. ИМЕТ АН СССР).

84 Елохин Ф.М., Довшлпол В.И., Медведев А.А., Рябов А.К. Титаномагнетиты и металлургия Урала.– Свердловск: Среднеуральское кН. изд-во, – 1982- 144 с.

85 Инновационный патент. - №30875 Способ кислородно-конвертерной переработки ванадийсодержащих чугунов / С.М. Тлеугабулов, Г.М.Койшина, Е.М. Алдангаров. /заявлено 06.03.2014; опубл. 24.12.2015.

86 Бобкова О.С., Топтыгин А.М., Приходько В.В. Теоретические основы процессов выплавки сталей и сплавов. – М.: Металлургия, – 1987. – С. 22-28.

87 Мазуров Е.Ф., Бобкова О.С., Барсегян В.В. и др. Использование рудных и шлаковых материалов для легирования электростали марганцем и хромом в 100 т ковшах с основной футеровкой // Журнал «Сталь». –1994. №1. – С. 23-25.

88 Бушев А.П. и др. Легирование стали безазотистыми экзотермическими ферросплавами // Металлургия и коксохимия: Сб. научн. тр. – М., – 1969. – Вып. 14. – С. 71-75.

89 Тлеугабулов С.М. Теоретические основы получения металлов, сплавов и перспективных материалов. – Алматы: Ғылым, 2001. – 332 с.

90 Воскобойников В.Г. Металлургия чёрных металлов. – Москва: Металлургия, – 2002. – 450 с.

91 Любан А.К. Кинетика и механизм восстановления железа углеродом // Журнал «Сталь», – 1947, №2. – С. 163.

92 Чуфаров Г.И., Татиевская Е.П. Механизм и кинетика восстановления металлов // Физико-химические основы доменного производства и современная практика производства чугуна. Свердловск: Металлургиздат, – 1956, – С. 21-64.

93 Гельд П.В. Роль газовой фазы при восстановлении окислов твёрдым углеродом // Химия и технология редких элементов. ТР. ин-та химии УФАН СССР. Свердловск, – 1957. Вып.8. – С. 8-14.

94 Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – Москва: ИКЦ «Академкнига», – 2007. – 464 с.

95 Тлеугабулов С.М., Нурумгалиев А.Х. Результаты исследования процесса получения комплексного сплава из углеотходов // Журнал «Сталь», Москва, – 2005, №7. – С. 57-60.

96 Тлеугабулов С.М., Сұлтамурат Г.И. Металлургиялық процестердің теориясы: Оқулық. –Алматы: Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰЗТУ, – 2016. – 491 б.

97 Tleugabulov S.M., Ryzhonkov D.I., Altybayeva D.Kh., Koishina G.M. Limitation of metal carbonization results in implementation of ‘Ore-Steel’ process. International Journal of Chemical Sciences. (India). 13(1), – 2015, №2. –P.391-402, ISSN 0972-768X, Scopus (IF-0.229).

98 Тлеугабулов С.М., Тлеугабулов Б.С., Койшина Г.М., Алтыбаева Д.Х., Тажиев Е. Б. Управление процессами в фурменной и противоточной зонах

доменной печи регулированием расхода топливных добавок. Научно-производственный технический журнал «Сталь», – 2015, № 8, – С. 16–2.

99 Tleugabulov S.M., Tleugabulov B.S., Koishina G.M., Altybaeva D.Kh., Tazhiev E.B.. Regulation of High Temperature BlastFurnace Processes by Adjusting the Fuell Additive Supply. Steel in Translation (United Kingdom), – 2015, Vol. 45, No. 8, p. 578–583. ISSN 0967–0912, Scopus (IF-0.232).

100 Тлеугабулов С.М. Диссоциационно-адсорбционный механизм и кинетика восстановления железа углеродом // Журнал «Сталь». – 1991, №1. – С. 15-18.

101 Қойшина Г.М., Тлеугабулов С.М. Қиын редуцияланатын металдарды көміртегімен редуциялау механизмі жөнінде // Халықаралық ғылыми журнал «Қазақстан-Британ техникалық университетінің хабаршысы», – 2017, № 2. – Б. 122-127.

102 Тлеугабулов С.М., Абииков С. Б., Койшина Г.М., Татыбаев М. К. Основы и перспектива развития восстановительной плавки стали. Научно-технический журнал «Металлы». № 2, – 2018.

103 Тлеугабулов С.М., Койшина Г.М. Исследование процесса твердофазного восстановления трудновосстановимых металлов // XIV INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONGRESS MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS: Year I, Issue 4(4), Vol. IV, TECHNOLOGIES. VARNA, BULGARIA. 13-16.09.2017, – P. 296-297.

104 Тлеугабулов С.М., Рыжонков Д.И., Койшина Г.М. Использование ильменитового концентрата для получения природнолегированной стали. // НАУКА И ИННОВАЦИЯ В XXI ВЕКЕ: АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ, ОТКРЫТИЯ И ДОСТИЖЕНИЯ: V Международная научно-практическая конференция. В 2 ч. Ч. 1 – Пемза: МЦНС «Наука и Просвещение» -5 августа – 2017, – С. 84-86.

105 Тлеугабулов С.М., Тлеугабулов Б.С., Койшина Г.М., Алтыбаева Д.Х., Тажиев Е.Б. Восстановительная плавка моношихты. Научно-производственный технический журнал «Металлург», – 2016, №1, – С. 35-40.

106 Tleugabulov S. M., Tleugabulov B. S., Altybaeva D. Kh., Tazhiev E. B. Smelting reduction of a monocharge. Scientific and Production Technical Journal Metallurgist (Russia), Vol. 60, Nos. 1–2, May, – 2016.

107 Тлеугабулов С.М., Койшина Г.М. Исследование процесса восстановления трудновосстановимых металлов растворенным углеродом. // Международная научно-практическая конференция «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса». 27-28 апреля, 2017, Алматы, Казахстан. – С. 419-423.

108 Janis D., Inoue R., Karasev A., Jönsson P.G. Application of Different Extraction Methods for Investigation of Nonmetallic Inclusions and Clusters in Steels and Alloys // Advances in Materials Science and Engineering Volume 2014, Article ID 210486. 7 p.

109 Койшина Г.М., Тлеугабулов С.М. 3-D оценка включения в стали выплавленной из титаномагнетитового концентрата. Фундаментальные и

прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации сборник статей VII Международной научно-практической конференции, 15 ноября 2017. В г. Пенза, – С. 102-107.

110 Инновационный патент. - № 31705. Способ металлизации железорудного сырья в трубчатой печи и устройство для его осуществления. / Тлеугабулов С.М., Койшина Г.М., Алтыбаева Д.Х., Тажиев Е.Б.; заявлено 13.03.2015 ; опубл. 22.12.2016.

## ҚОСЫМША А

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по академической работе  
КазНУТУ имени К.И. Сатпаева  
Р.М. Искаков  
2017 г.

АКТ №

**внедрения (материалов диссертационной работы) в учебный процесс**  
Комиссия в составе:

Председатель: Абишева З.С., директор ГМИ, д.т.н., профессор, академик  
НАН РК

(ФИО, должность, уч. звание, уч. степень)

Члены: Барменшинова М.Б., профессор, к.т.н., Досмухамедов Н.К.  
асс.профессор, к.т.н., Смагулов Д.У., профессор, д.т.н.

(ФИО, должность, уч. звание, уч. степень)

рассмотрели материалы диссертационной работы докторанта PhD Койшиной Г.М. по теме: «**Исследование кинетики прямого восстановления металлов в многокомпонентной оксидной системе и разработка технологии получения легированных сталей**» (научный руководитель – д.т.н., проф., акад. НИА РК **Тлеугабдулов С.М.**).

### **Апробация полученных результатов:**

Результаты диссертационной работы апробированы участием на Международных научно-практических конференциях:

- XIV International scientific Congress Machines. Technologies. Materials: Year I, Issue 4(4), Vol. IV, Technologies. Varna, Bulgaria. 13-16.09.2017;

- Наука и инновация в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: V Международная научно-практическая конференция. В 2 ч. Ч. 1 – Пемза: МЦНС «Наука и Просвещение» -5 августа 2017; г.Пемза, Москва.

Результаты НИР доложены на факультете «Исследование материалов и инжиниринга» Королевского технологического института - KTH (Швеция, Стокгольм), опубликованы в международных журналах «Metallurgist» (Russia) – **Web of Science Core Collection (IF-0.243)**, Steel in Translation (United Kingdom) – **Scopus IF-0.232**, International journal of Chemical Sciences (India) - **Scopus (IF-0.229)**. Получен инновационный патент РК - № 31705. Способ металлизации железорудного сырья в трубчатой печи и устройство для его осуществления.

### **Актуальность и научная новизна:**

Технология комплексной переработки трудноперерабатываемого сложного по составу титаномагнетитового сырья направлена на выплавку ванадиевого чугуна с последующим извлечением ванадия и карбидообразования титана с путем восстановления. Проведенные в работе научные исследования и разработанная на их основе технология комплексного извлечения железа, ванадия и титана из трудноперерабатываемого титаномагнетитового сырья является **актуальной** и представляет большой **практический интерес** для предприятий черной металлургии Казахстана и России.

### **Комиссия приняла решение о внедрении в учебный процесс:**

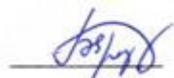
- новые научные результаты «Диссоциационно - адсорбционного механизма» восстановления оксидов металлов с твердым углеродом;
- научные основы новой высокоэффективной технологии комплексной переработки трудноперерабатываемого титаномагнетитовых концентратов;

- новые данные прямого получения легированной стали;  
- при изучении дисциплин «Современные и перспективные технологии переработки сырьевых ресурсов черной и цветной металлургии», «Модифицирование и легирование конструкционных материалов». При подготовке студентов, магистрантов, докторантов PhD по специальности «Металлургия» и «Материаловедение и технология новых материалов».

Директор ГМИ

  
З.С. Абишева

Заведующий кафедрой  
«МиОПИ», канд.техн. наук

  
М.Б. Барменшинова

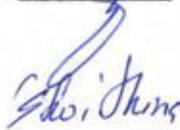
Ассоц. профессор каф. «МиОПИ»,  
канд.техн. наук

  
Н.К.Досмухамедов

Професор каф. «СМиТМП»,  
д-р техн. наук

  
Д.У.Смагулов

PhD докторант

  
Г.М. Койшина

## ҚОСЫМША Б

Министерство образования и науки Республики Казахстан

НАО "КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА"  
(НАО "КазНТУ имени К.И. Сатпаева")

ГРНТИ: 53.31.17

УДК: 669.052

Номер госрегистрации: 0115РК01810

Инвентарный номер:

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке НАО

"КазНТУ имени К.И. Сатпаева",

д-р Ф. м. н., профессор

М.К. Орунханов

2017 г.



ОТЧЕТ

О НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
КОМПЛЕКСНОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

(заключительный)

2213/ГФ4

Программа 217 «Развитие науки»

Подпрограмма 102 «Грантовое финансирование научных исследований»

Приоритет: «Рациональное использование природных ресурсов,  
переработка сырья и продукции»

Научный руководитель проекта  
д-р техн. наук, акад. НИА РК

С.М. Тлеугабулов

Алматы 2017

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель,  
главный научный сотрудник,  
д-р техн. наук, профессор:



подпись, дата

С.М. Тлеугабулов  
(реферат, введение,  
разделы 1 – 4, заключение)

Исполнители:

Ведущий научный сотрудник,  
канд. техн. наук:



подпись, дата

С.Б. Абилов  
(введение, разделы 1 – 4)

Старший научный сотрудник,  
канд. техн. наук, профессор:



подпись, дата

А. Джантуреев  
(разделы 1 – 4)

Научный сотрудник,  
магистр экономических наук:



подпись, дата

Е.М. Алдангаров  
(разделы 1 – 4)

Научный сотрудник,  
докторант PhD:



подпись, дата

Г.М. Койшина  
(разделы 2 – 4)

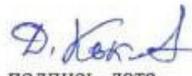
Научный сотрудник,  
докторант PhD:



подпись, дата

Е.Б. Тажиев  
(разделы 2 – 4)

Младший научный сотрудник,  
магистрант:



подпись, дата

Д.К. Көккөзов  
(разделы 2 – 4)

Инженер,  
магистр технических наук:



подпись, дата

Н.Б. Асабаев  
(разделы 2 – 4)

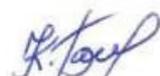
Инженер,  
канд. техн. наук:



подпись, дата

А.М. Бикинеев  
(разделы 2 – 4)

Нормоконтролер – Инженер,  
магистрант:



подпись, дата

Б.К. Тлеубекова  
(разделы 2 – 4)



**SCIENTIFIC AND TECHNICAL UNION  
OF MECHANICAL ENGINEERING  
BULGARIA**

**AWARDS**

**A**

**DIPLOMA**  
**FOR THE PARTICIPATION IN THE**



**XIV INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONGRESS  
SUMMER SESSION**

**MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS**

**TO**

*PhD Student, Koishina G.*

FOR THE REPORT

RESEARCH OF PROCESS OF SOLID-PHASE REDUCTION OF HARDLY REPARABLE METALS



VARNA, 13-16.09.2017

**Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering**



# CERTIFICATE

настоящим удостоверяется, что

**Койшина Гулзада Мынгышкызы**

Mag. техн. наук, докторант PhD  
НАО Казанский национальный технический университет имени КИСаттаева

автор научной работы:

**«3-D ОЦЕНКА ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ ВЫГЛАВЛЕННОЙ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО  
КОНЦЕНТРАТА»**

принят(а) участие в VII Международной научно-практической конференции  
**«ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ:  
АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ, ДОСТИЖЕНИЯ И ИННОВАЦИИ»**,

15 ноября 2017 г.,  
г. Пенза, РФ



Директор МЦНС  
«Наука и Просвещение»  
к.с.н. Гуляев Г.Ю.



НАУЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ  
БИБЛИОТЕКА



**НАУКА И ПРОСВЕЩЕНИЕ**  
МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР НАУЧНОГО СОТРУДНИЧЕСТВА

