ӘБЛІҚАС САҒЫНОВ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҒАНДЫ ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

SAGINOV TECHNICAL UNIVERSITY 1953



Пән атауы: Ферроқорытпалар өндіру технологиясының негіздері

Дәріс -1 «ФХМнС ҚОРЫТПАСЫ»

техника ғылымдарының докторы, профессор
НУРУМГАЛИЕВ АСЫЛБЕК ХАБАДАШЕВИЧ

Қарағанды, 2026

Дәріс №3
ФХМнС ҚОРЫТПАСЫ

Дәріс мақсаты: ФХМнС балқымасымен танысу және зерттеу

Дәріс жоспары:
1. Шикіқұрамды материалдардың сипаттамасы
2. ФХМнС қорытпасын алу физика - химиялық негіздері



1.Шикіқұрамды материалдардың сипаттамасы.

1.1 Хром кені. КСРО-да хром кенінің үлкен қоры бар, оның негізгі бөлігі Қазақстанда жинақталған (Донск кен орны (Дөң), Ақтөбе облысы). Хром кенінің негізгі хромды минералдарына (құрамында хромы бар) әдетте хромиттер деп аталатын хромшпинелидтер болып табылады. Ол бірнеше түрге бөлінеді: шын (таза) хромид $FeCr_2O_4$ (46,5% Cr), магнохромит (Mg,Fe) Cr_2O_4 (42%Cr), алюмохромит Fe (Cr, Al)$_2O_4$ (37% Cr) хромпикотит (Mg,Fe)(Cr, Al)$_2O_4$ оның құрамында 33% Cr бар. Хром шпинелидінің химиялық құрамы мына мәндерде тербеледі, %) Cr_2O_4-61,7-63,8; MgO-13,3-15,5; Al_2O_3-8,9-10,7; FeO-12,3-13,4. Хромшпинелидтің монолит түйіршіктерге цементтелетін минералдарының құрамы тұрақсыз, негізгі цементтеуші минерал серпентин $3(Mg,Fe)O{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H2O_2$. Сонымен бірге әдетте аз мөлшерде тальк, хлорит, магнезит, кварц түрлері, темір гидроксиді бар болады. Кен орнында хром оксидінің болуы хромшпинелид түйіпшігінің аралас жыныстағы қоюлығына байланысты және 30-63% шамасында шектеледі. Кремнезем цементтегіш жыныстар құрамына кіреді және магний мен алюминий циликаты түрінде кездеседі. Магний, алюминий және темір оскидтері хромшпинелидтер мен цементтегіш жыныстар құрамында кездеседі. Кальций оксидінің мөлшері 2,5% аспайды, ол апатит, фосфорит пен доломиттің қосындысымен негізделеді. Фосфордың мөлшері 0,003-0,05 шамасында, ал күкірт - 0,001-0,01% аралығында болады. Мардымсыз мөлшерде (пайыздың оннан бір бөлігіндей) никель, марганец, титан, кобальт, ванадий, мыс сияқты кейбір элементтер де кездеседі. Хром кені физикалық қасиеттеріне қарай берік (кесекті) және борпылдақ (ұнтақты) болып бөлінеді. Хромды ферроқорытпалар өндіру үшін құрамында 50% кем емес хром оксидті кен қолданылады. Феррохром металлургиясында кен құрылымының көңіл аударатын маңызды тұстары бар. Сондықтан хром кенінің классификациясын біршама қасиеттеріне қарай отырып жасау қажет: текстурасына, химиялық құрамына, хром мен темірдің қатынасына, цеменнттегіш жыныс сипатына, қорытпа жағдайына, т.с.с. ФХ650 маркалы көміртекті феррохромды балқытқанда массивті немесе тығызқиыршықты текстуралы және құрылымы ірікристалды болатын ірі кесекті рудалардың мөлшері 40-50% шамасында болуы тиіс, ал ФХ 800-де шамамен 25-30.

Бұл рудалардың қалпына келуі қиын, баяу балқиды және де шлакта нашар ериді, сондықтан олар пештің шлак-метал бөлімінде рудалық қабат түзеді, бұл дегеніміз көміртек пен кремнийі бар қоспа алуға мүмкіндік береді. Шекті феррохромды балқыту үшін құрылымы жұмсақ әрі жеңіл қалыпқа келетін кедей кенді пайдалану ыңғайлы. Ферроқорытпалар алу үшін Донск хром кендері құрамында 50% кем емес Cr_2O_3 бар (хромның (III) темір (II) оксидіне қатынасы 3 кем есем болса) түрінде жеткізіледі. Донск хром кені үшін байытудың жоғары көрсеткіштері гравитациялық әдіспен қамтамассыз етіледі. 45,6% кенін өндірістік бақылау кезінде 54,3-57,3% Cr_2O_3 концентраты алынды. Бұл рудалар кесек, борпылдақ және ұнтақ түрде кездеседі. Кесектік - цемент пен хромшпинелидтің беріктігіне байланысты. Хром кенінің түйірөлшемді құрамы жеке кен орнында, тіпті горизонттарда да тұрақты емес, және өте ұнтақтық фракциясымен сипатталады. Ұсақ ұнтақ қазбалар мен концентраттар әрқашан балқытуда эффективті пайдаланылмауы мүмкін, әсіресе көміртекті феррохромды балқытқанда. Сондықтан кенді кесектеу қажеттігі туындайды. Кесектеудің бір әдісі - агломерация. Бірақ бұл хромшпинелид түйіршіктерінің (2000°С жоғары) және цементтегіш жыныстардың (1400°С жоғары) балқу температурасының жоғары болуына байланысты қиындық тудыруы мүмкін. Агломерация әдісі 1953 жылы актөбе кенінде сыналды, жеңіл балқығыш цемент, мысалы темір кеніне, кварцит немесе дала шпатына аглошихта қосу арқылы фаялит алуға негізделген. Зертханалық және тәжірибелік-өндірістік сынақтар осы әдіспен құрамында аз мөлшерде флюсы бар сапалы агломерат алуға болатынын дәлелдеді. Ұнтақ кен (фракциясы 10мм аз) кремнийліктермен (51,6% Cr_2O_3, 11,6% FeO және 6,6% SiO_2) және темірлі цементпен (51,6% Cr_2O_3, 11,6% FeO и 6,6% SiO^2) и железистым. (48,8% Cr_2O_3, 15% FeO и 6,5% SiO_2) цементами. Құрамында 48,2-56,2 Cr_2O_3, 6,5-9,4 SiO_2, 10,5-13,2% FeO, 13,6-17,7 MgO, 1,2-1,9 CaO және 0,1-0,2 NiO бар агломерат алынды. 120мм - 65-89% фракциясы агломератының шығуы. Алынған агломерат көміртекті феррохромның балқуында сынағанда, оң нәтиже берді. Сапасы жағынан ең жақсы агломерат кремнийлік цемент кенінен алынды. Темірлі цементтен сапасы төмен агломераттың алынуы аглошихтаның өте тығыз болуымен түсіндіріледі, себебі агломерация кезінде газдың сорылуын қиындатады.

Кесектеудің бұл тәсілінің кемшілігі - агломерацияның көміртекпен не кремнеземмен шарасыз былғануы, салдарынан агломерация көміртексіз феррохромды балқытуға жарамсыз болып қалады. Осы кемшілік хром кені өндірісіне агломерацияны енгізуге мүмкіндік бермеді. Айтарлықтай кең қолданылатын кенді және ұсақ концентраттарды түйіршіктеп жентек тас алу әдісі.

1.2 Марганцевтік кен. Қазақстанның бақыланған марганец кен қорлары Жезқазған облысына жинақталған. Олар үш топтағы кен орнына біріктірілген: Жезді-Ұлытау, Атасу және Үшқатын кен орындары. Жезді-Ұлытау тобына Жезді, Промежуточный және Жаксы-Қотыр кен орындары кіреді. Бірінші кен орнында жер астында жүргізіледі, екіншіде - ашық әдіспен. Жаксы-Қотыр кен орнында өңделмейді. Жезді мен Промежуточный бір-біріне жақын орналасқан. Олар арасында 600м қашықтықта кенсіз аумақпен бөлініп тұр және бір-біріне геологиялық-өндірістік және минералдық сипаты жағынан ұқсас. Бұл кен орындарының негізгі кен минералы - браунит, ол барлық кен минералдарының 80-100%-ын құрайды. Одан кейін таралымы бойынша пиролюзит, псиломелан, манганит, гематит және темір гидроксиді тұр. Пиролюзит пен псиломелан Промежуточный кен орнында қышқылдану аумағында 15-20м бетінде таралған, және барлық минералдар кенінің 50% жуығын құрайды. Негізгі кендік емес минералдар: калий және дала шпаты, кварц, сирек плагиоклаз, биотит, карбонаттар және өте сирек барит пен турмалин. Жезді-Ұлытау тобының марганец кені құрамында марганецтің (15-17%) аз болуымен және кремнеземнің көп болуымен (40-49%) сипатталады, арақатынасы қанағаттанарлықтай P:Mn және Mn:Fe. Жезді кенінікі тығыз (көлемдік массасы 2,4-2,6т/м^3), берік, қиынбайытылады. Құрамында 45% көп марганец бар концентрат тек дәл ұсақтау (1,5мм дейін) арқылы ғана және байытудың күрделі жүйелерін қолданғанда ғана алынуы мүмкін. Бірақ осы жағдайда да концентрат шығуы 10% ғана болады. Кен орнында байыту фабрикаларындағы технология негізіне байытудың гравитациялы-магнитті схемасы енгізілген, ол ЦНИИЧМ-де өңделіп, «Сибэлектросталь» заводында өндірістік тәжірибеден өткізілген. Осы схема бойынша 30-32% Mn және 30-35% SiO_2 концентратын алуға болады. Жезді кенінің марганцевті концентраты құрамында марганец (22%) минимал мәнмен жеткізіледі.

Мұндай концентраттағы 1т марганецтің өзіндік құны никопольдік кен концентратына қарағанда 2,6 есе артық. Сонымен қатар фракцияның жіңішке болу себебінен (0-2мм) балқыту алдында Жездінің концентратын кесектеу қажет, және бұған тағы да қосымша шығын болады. Орталық Қазақстандағы геологиялық басқарма зертханасының мәліметтері бойынша Жақсы-Қотыр кен орнының марганец рудаларын байыту жұмысы біршама ұқсас көрсеткіштермен өтеді. Атасу (Қаражал) тобына 8 кен орны кіреді: Батыс, Шығыс, Солтүстік Қаражал, Үлкен, Орта және Кіші Қтай, Керегетас және Қылыш. Қордың басым көпшілігі Батыс және Шығыс Қаражалда, Үлкен Қтайда жинақталған (бірінші мен үшіншісі тасымалданады). Батыс Қаражалдың пайдалы қазба кеніне күрделі ішкі құрылым тән. Шығыс бөлігінде 90-150м тереңдікте ежелгі қышқылданудың қабығы, ал орталығында 250м тереңдікке дейін біршама артық мөлшерде сульфатты күкірті баритизация аймағы дамыған. Бұл орынның марганец кені темір кенін өндіргенде ілеспелі пайдалы қазба ретінде қарастырылады. Марганец кенінің негізгі минералдарына: браунит, гаусманит, родонит, родохрозит, қышқылдану аймағында - пиломелан болып табылады. Қоспа ретінде сульфидтері бар. Кенсіз минералдарынан кварц, кальцит және баритизация аймағында - барит кең таралған. Физикалық күйі кені тығыз, берік, көлемдік массасы 3,2 т/м^3, Mn - 19-23% мөлшерде. Бұл кен орнының кені жоғары негіздігімен ерекшеленеді (1,0:1,2) және оңай қорытылатын санатқа жатады. Атасу кен басқару мәліметтері бойынша оксидті рудадағы ашық әдіспен өндірілетін марганецтің орта мөлшері 25%-ды құраса, ал негізділігі 0,2 аспайды. Кен орнында марганец мөлшерінің жоғары болуына қарамастан, құрамында 35% Mn бар I сортты концентрат алу 15% құрайды. Үлкен Қтай кен орны маргенцтің мөлшері Mn-19% псиломеланды, браунитті және пиролюзитті түрлерімен ұсынылады. Байытусыз ферромарганец балқытуға жарамды бай марганец кенінің мөлшері жалпы қордың 8%-ын құрайды. Үлкен Қтай кенінде аз мөлшерде фосфор болғанымен, мышьякпен (деін 0,1) және сүрмемен (0,15%) ластанған. Шығыс Қаражал кен орны екі аумақтан түзілген екі кен шоғырынан құрылған, марганец мөлшері Mn - 18-28%.

Осылайша барлық Атасу кен тобының марганец кені марганец мөлшерінің аз болуымен, темір мен кремнеземнің жоғары болуымен, және де байытусыз стандартты марганец ферробалқығыштарын балқытуға жарамайтындығымен сипатталады. Уралмеханобр институты Атасу марганец кен тобы қиын байытылатындар қатарына жататынын бекітті. Марганец концентратының 8-12% шығуында концентраттан марганецті бөлу 25-30%-ды құрайды. Темірмарганецті концентрат өндіргенде марганецті бөлу 60% құрауы мүмкін. Бірақ мұндай концентрат темірді бөліп тастау мақсатында қосымша металлургиялық қайта өңдеуді қажет етеді. Үшқатын кен орны тобының құрамына Үшқатын III, Жомарт, Қамыс кен орындары кіреді. Бұл орындардың кені негізінен марганецті, темірлі-марганецті, темірлі және қорғасынды-баритті немесе қорғасынды-мырышты кенмен біріккен. Мүжілу аумағы 150м тереңдікке дейін таралған. Үшқатын III кен орнының кені екі типке бөлінеді: қышқылданған және қышқылдығы бар алғашқылар. Оксидті қышқылданған марганецті кеннің негізгі минералдары: псиломелан, екінші дәрежелілері - пиролюзит, вернадит, манганит, гематит. Оксидті бірінші руда негізінен браунит ретінде, сирек гаусманит, псиломелан, родохрозит және гематит ретінде ұсынылады. Кенсіз минералдары - кальцит, кварц және саздылар. Сапасы жағынан Үшқатын кені елімізде пайдаланылатын барлық марганец рудаларын басып озады. Қышқылданған кенде марганецтің орташа мөлшері 35,95% дейін, ал бірінші реттікте - 29,53 құрайды. Физикалық жағынан қышқылды кен борпылдақ, көлемдік массасы 2,0 т/м^3, бірінші реткілер - тығыз, берік 3,0 т/м^3 болып келеді. Қышқылданған кен оңай байытылады да, 50-53% мөлшерде марганец концентратын алуға болады. бірінші реткі кенді байыту нашар нәтиже береді. Концентратқа марганец пен бірге фосфор менкремнезем бөлініп шығады. Силикомарганецті балқыту үшін металлургиялық жарамдылық бағасына марганецтің 30 және 36% Mn және 24 және 20% Mn кенінің жезді концентраттары ұшырайды. Алынған силикомарганец құрамында аз мөлшерде фосфордың (0,1-0,15%) болуымен сипатталды, бірақ балқыманың техникалық-экономикалық көрсеткіштерін қанағаттанарлық деп есептеуге келмейді. Марганецті максималды бөліп алу сәйкесінше 76,8, 66,6 және 57% құрады, ал шлак қысқалығы - 1,5, 3,2 және 4.5 - 5,8.

КазССР-дің Химия-металлургия институты зертханасының зерттеулері негізінде жетілмеген Жезді кені мен күлі көп Екібастұз көмірінен АМС (алюминий-марганец-кремний) қорытпасының жартылай өндірістік балқымасы жүргізілді. Шихтаның құрамына кіретін барлық оксидтер мен көмір күлінің толық қалпына келтіру әдісі арқылы шлаксыз тәсілмен АМС қорытпасының жиынтық түрін алуға мүмкіндік туды. Қорытпадағы элементтер мөлшері мынадай мәндер аралығында болды, %: Mn - 28-40, Si - 36-45, Al - 7-15, C - 0,1-0,6, P - 0,01-0,04. Қорытпаға қоспалардың өтуі, %: Mn - 75-90, Si - 52,8-90, Al - 15-35, P - 51-64 құрады. Жұмыстарда марганец қорытпасыннан шикі марганец кенін өндіру зерттеулері келтірілген. Атасу кен орны тобынан (Үлкен Қтай, Шығыс және Батыс Қаражал) құрамында Mn 25-40% мөлшерлі марганецті шлак ерітіп алу ұсынылды. Mn:SiO2>1,6 қатынасындағы шлакты орта және әлсіз көміртекті элетросиликотермиялық балқыту үшін, ал $Mn:SiO_2<1,6$ қатынастағы шлакты силикомарганец ерітіп алуда қолдану ұсынылады. АМС қорытпаларын еріту үшін Атасу кенін пайдалану осы балқыманың техника-экономикалық көрсеткішін жақсартуға мүмкіндік берді. Үшқатын III кен орны силикомарганец, АМС қорытпасын, көміртекті рафинадталған ферромарганец алу үшін сыналды. Тәжірибе жұмыстарының нәтижесінде Орталық Қазақстанның марганец кенін өндірудің келесідей технологиялық схемасы ұсынылды: 1) Қышқылданған Жезді немесе Қаражалдық карбонатты марганец кені қоспасын СМи - 17 және СМи - 20 маркалы силикомарганецке қорыту, қорытпадан марганец алынуы - 85%. Үшқатын орнынан I сортты қышқылданған (қайта қалпына келтіруші - ангарлық шала кокс) кеннен қуаты 1200 кВ/А пеште СМн - 17 маркалы силикомарганец ерітіп алынды. Шикі рудадан силикомарганец еріту осы кен орнындағы концентраттардың агломерациясына қарағанда айтралықтай тиімді. 2) Үшқатын III орнының бірінші реткі (I-III сортта) және қышқылданған (I сорт) кенінен көміртекті және рафинадталған ферромарганец ерітіп алу. Алынған жеңіл көмертектелген ферромарганецтің химиялық құрамы ГОСТ шарттарын сәйкес келеді, ал фосфор мен көміртектің мөлшері 4755-70 ГОСТ-пен реттелген шектік мәннен айтарлық аз. Ондай ферромарганец өндірісте металлургиялық марганец орнына марганецті қорғасын ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Шикі Үшқатын кенін пайдалану осы орындағы агломераттарды өндіруге қарағанда тиімді. 3) АМС қорытпасына балқыту. Қорғасын қышқылданғанда АМС қорытпасы 45% ферросилиций толығымен және сирек ферромарганец пен алюминийді алмастырады. 4) Жиынтық ФХМнС (темір-хром-марганец-кремний) қорытпасына еріту. Шихталы материалдар ретінде хромды және марганецті кен, коксик және Екібастұз көмірі қолданылды. Құрамында 35-50% марганец бар ферросиликомарганецке балқыту. Тәжірибелі ферроқорытпалар қорғасын мен шойын өндіргенде жақсы қолданылды. Орталық Қазақстанның марганецқұрамды шикізатын пайдаланудың ұсынылатын сызбасы марганец бөліп алу өндірісін 10-18%-ға арттырып, дефицитті коксик орнына арзан орнынбасушы (екібастұз көмірімен, және ангар шала коксымен), құрамында фосфор аз (ГОСТқа қатысты) марганец балқымаларын алуды, 1т мақсатты ферроқорытпаға барынша аз шикі материал шығынын, марганец өндірісін еліміздің шығыс жағындағы тұтынушыларға жақындатуды қамтамасыз етеді.

1.3 Екібастұз көмірі. Павлодар облысының Екібастұз кен орнының тас көмірі ФХМнС, АМС, ФСА т.б. қорытпаларын алуда қайта қалпына келтіруші ретінде коксикпен бірге пайдаланылды. Көмірдегі органикалық масса негізінен 65% аспайды, минералыд қоспасы - 35% , оның ішінде 11,5% еркін күйде болады, күлдің мөлшері 40-50%. Екібастұз көмірі күлді көп шығаратын минералды қоспасының көп болуымен сипатталады. Күлді бөлігінің қоспаларына кремний диоксиді мен алюминий оксиді жатады. Барлық жағынан қарағанда көмірдің күл бөлу көрсеткішін көрсететін альюминий мен жыныс көмірінің қатынасы бір-біріне тәуелділігі байқалады. Көмір күлінің химиялық құрамы мына шамада болады, %: SiO_2 -60-70, Al_2O_3-20-32, Fe_2O_3-3-4, CaO+MgO-1-2, K_2O+Na_2O-1-2. Күл көп шығаратын көмірді жиынтық ферробалқымаларды электробалқытуға пайдалану оның технологиялық ерекшелегіне, температураның сол фракцияның термотұрақтылығына әсері, 20-12000˚С температура шамасында механикалық беріктікке әсерімен байланысты. Жұмсара бастау температурасы 13920˚С тең, балқу шамамен 1580-16400˚С арасында жүзеге асады. Осы фракцияның микросызаттарында температураны үздіксіз 100мин/ жылдамдықпен өсірсе, 900-1000˚С шамасына дейін жетеді.

Температураны 800˚С дейін жоғарылату көмірдің механикалық қасиетіне айтарлықтай әсерін тигізбейді. Ары қарай температура өсе берсе беріктік қасиетінің күрт өзгеруіне әкеледі, бұл жағдайы массаның ұшып шығуы және күлдердің жоғары оксидтерінің диссоциация процесінің дамуымен түсіндіріледі. Шамамен 1000˚С температурада төментемпературалы өзгерістер процесстері аяқталады. Жүйедегі ары қарайғы өзгерістер күлдің оксидті фазасының көмір көміртегі арқылы қайта қалпына келу процестерінің басталуымен байланысты, яғни, механикалық беріктік кемиді. Ферроқорытпалардың электротермиялық балқуы кезінде қолданылып отырған көміртектік қалпына келтірушінің электрөткізгіштігі үлкен мәнге ие. Оның электрөткізгіштік кедергісінің артуы жоғарғы екінші реттік кернеумен жұмыс істеуге мүмкіндік береді, бұл өз ретінде пештің өндрістік электрлік пайдалы әсер коэффициентінің артуына көмектеседі. Коксқа минералды қоспалар қосса, оның электрлік кедергісі артатыны белгілі болды. Зерттеулерге қарағанда, Екібастұз көмірі 650-700˚С температурада қыздыру шамасына тәуелсіз диэлектрик болатыны анықталды. Температураның 700-1000˚С аралығында Екібастұз көмірінің электрөткізгіштігі кокстың өткізгіштігінен қарағанда 60-65% құрайды, сәйкесінше, бұл көмірдің электротермия кеніне жоғары сапалы қалпына келтіруші болатынын білдіреді.

2. ФХМнС қорытпасын алу физика - химиялық негіздері

ФХМнС (темір-хром-марганец-кремний) балқымасы өндірісінің теориясы мен тәжірибесіне И.П. Казачковтің, Н.П. Меликаевтің жұмыстары арналған. Қорғасын балқымасы бірсатылы сызбасы құрастырылды. Еркін темір оксидінің қайта тотықсыздану процессі салыстыралы түрде төмен температурада ағады. Басқа да оксидтердің тотықсыздану реакциялары, сонымен қатар аралық және соңғы өнімдердің өзара мүмкін болатын процестері қарастырылды. Әдебиеттерге сәйкес, хром кенінің тотықсыздануі хромиттің тотықсыздануінен $FeCr_2O_4$+C басталады:

$$FeCr_2O_4 + C = FeCrO_3 + CO. \quad (1)$$

Тотықсызданудің бастапқы температурасы 1010˚С құрайды. (1) реакциясының нәтижесінде пайда болған еркін хром оксидінің тотықсыздануі мына реакциялар арқылы жүруі мүмкін:

$$Cr_2O_3 + 13/3C = 2/3Cr_3C_2 + 3CO; \quad (2)$$

$$Cr_2O_3 + 27/7C = 2/7Cr_7C_3 + 3CO; \quad (3)$$

$$Cr_2O_3 + 81/23C = 2/23Cr_{23}C_6 + 3CO;\ (4)$$
$$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO;\ (5)$$

P_{CO}=1 атм. шарты орындалғанда (2)-(5) реакцияларының тотықсыздану температурасы сәйкесінше 1104, 1134, 1175 және 1264˚С құрайды. Тәжірибе нәтижелеріне қарағанда, хром оксидінің тотықсыздану (2)-(4) реакцияларының бастапқы температурасы 1090-1185˚С шамасында болады. Магнохромиттің $MgCr_2O_4$ тотықсыздануі мына реакциялар арқылы жүруі мүмкін:

$$MgCr_2O_4 + 13/3C = 2/3Cr_3C_2 + MgO + 3CO;\ (6)$$
$$MgCr_2O_4 + 27/7C = 2/7Cr_7C_3 + MgO + 3CO;\ (7)$$
$$MgCr_2O_4 + 81/23C = 2/23Cr_{23}C_6 + MgO + 3CO;\ (8)$$
$$MgCr_2O_4 + 3C = 2Cr + MgO + 3CO;\ (9)$$

Магнохромит түзілу жылуының айтарлықтай айырмашылығына (20,9кДж және 153,8кДж) байланысты (6)-(9) реакциялары знергиясының Гиббс өзгерісінің дәл мәнін беретін теңдеу алу мүмкін емес. Магнохромиттің тотықсыздануінің бастапқы температурасын бағалау үшін бойынша реакцияның Гиббс энергиясының өзгеру мәні: $MgO + Cr_2O_3 = MgCr_2O_4$ 0-1535˚С ΔG_T^0 = 17300+0.8T температуралары шамасында, яғни сәйкесінше 1225, 1265, 1310 және 1385˚С шамасында. Марганецтің тотықсыздануі барысында ерекше көңіл аудартатыны MnO мен родонит $MnSiO3$ реакциялары, себебі жоғарыдағы марганец оксидтері жоғары температурада оттегі бөлу арқылы диссоцияланады. Бұл кезде мына реакциялар түзілуі мүмкін:

$$MnO + 10/7C = Mn_7C_3 + CO;\ (10)$$
$$MnO + 4/3C = 1/3Mn_3C + CO;\ (11)$$
$$MnO + C = Mn + CO;\ (12)$$
$$MnSiO_3 + 10/7C = 1/7Mn_7C_3 + SiO_2 + CO;\ (13)$$
$$MnSiO_3 + 4/3C = 1/3Mn_3C + SiO_2 + CO;\ (14)$$
$$MnSiO_3 + C = Mn + SiO_2 + CO;\ (15)$$

(10)-(12) реакциялардағы қалпына келтіру температуралары сәйкесінше 1275, 1370, 1405°С құрайды, және бұл нәтиже тәжірибелік мәнмен сәйкеседі.

(13)-(15) реакциялары бойынша марганецтің тотықсыздану реакциясы балқу арқылы жүреді, себебі MnO балқу температурасы $MnSiO_3$ (1270°C) тотықсызданууінің бастапқы температурасынан төмен. (13)-(15) реакциялары бойынша марганецтің тотықсыздану температурасы сәйкесінше 1340, 1460 және 1480°C құрайды, және де тәжірибелік нәтижелермен сәйкес келеді. Кремнийдің тотықсыздану механизмін қарастырмай тұрып, екі маңызды реакцияны айтайық:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO; \quad (16)$$

$$SiO_2 + 2C = Si_c + 2C; \quad (17)$$

Н.В.Толстогузов және басқалар сенімді тәжірибелік мәліметтер негізінде кремний SiC карбидінің құрамында 22% кремнийі бар металмен теңдікте болатынын көрсетті. Құрамында 10% кремнийі бар ФХМнС қорытпасының балқуы кезінде (16) реакцияның жүруі мүмкін емес. (17) реакция үшін тотықсыздандудің бастапқы температурасы 1665°C құрайды. Қорытпадан кремнийдің тотықсыздану реакциясында:

$$SiO_2 + 2C = Si_c + 2CO; \quad (18)$$

Құрамында SiO_2=40 мас.% шлактар үшін кремнезем (SiO_2) белсенділігін 0,8 тең деп қабылдады. (18) реакияның тотықсызданууінің бастапқы температурасы 1682°C құрайды. (2)-(18) реакцияларының талдауы оксидтердің тотықсыздану процестерінің 1100-1670°C температурасы аралығында өтетінін көрсетті, және мына ретте: хром және кремний оскиді, сондай ақ, марганец шала тотығы. Температураны нақты бағалау үшін қалпына келтірілетін металлдардың темірде еруі және шлак түзілуге әсері есепке алынады. ФХМнС қорытпасының соңғы нәтижесі орта есеппен, %: Cr-40, Mn-20, Si-10, C-5, Fe-2; марганец пен кремний қалпына келгенге дейін темірде хромның мөлшері: 40x100/40+25=61,5 (немесе ~ 60) құрайды.

Бұл шарт орындалғанда хромның тотықсызданууінің негізгі реакциялары мына түрде болады:

$$Cr_2O_3 + 3C = 2[Cr]_{60\%} + 3CO; \quad (5a)$$

$$MgCr_2O_4 + 3C + SiO_2 = 2[Cr]_{60\%} + MgSiO_3 + 3CO; \quad (9a)$$

тотықсыздандудың бастапқы температурасы 1250 и 1355ºC құрайды.

Хром мен темірмен бірге идеалға жақын ерітінді түзетінін еске алып, марганец қалпына келе отырып таза темірде келесі концентрацияға дейін ериді деуге болады: 20х100/20+40+25=23,5% (немесе ~ 25%). Марганец тотықсыздану реакциясы үшін:

$$MnO + C = [Mn]_{25\%} + CO; \quad (12a)$$

$$MnSiO_3 + C + MgO = [Mn]_{25\%} + MnSiO_3 + CO; \quad (15a)$$

қалыпқа келудің бастапқы температурасы 1285 және 1200ºС құрайды. Кремнийдің тотықсыздану реакциясы:

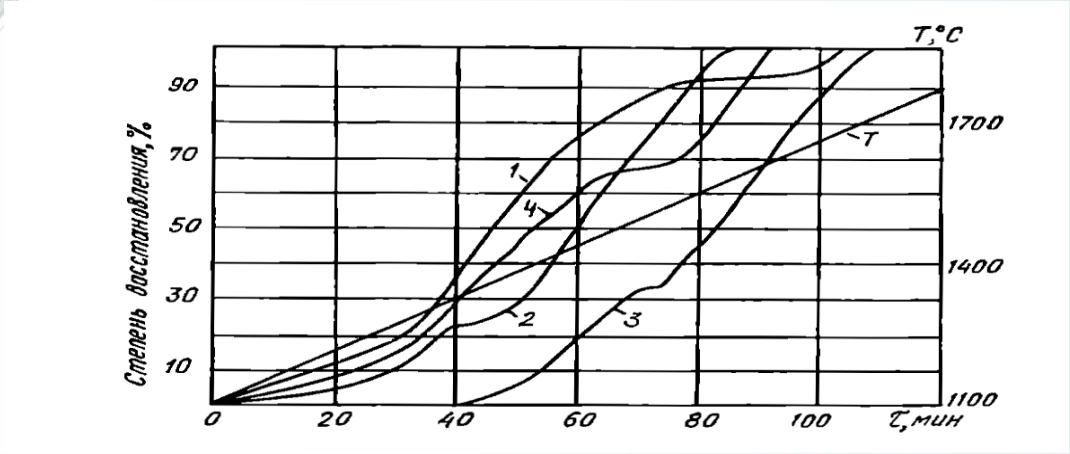
$$SiO_2 + 2C = [Si]_{10\%} + 2CO; \quad (17a)$$

және

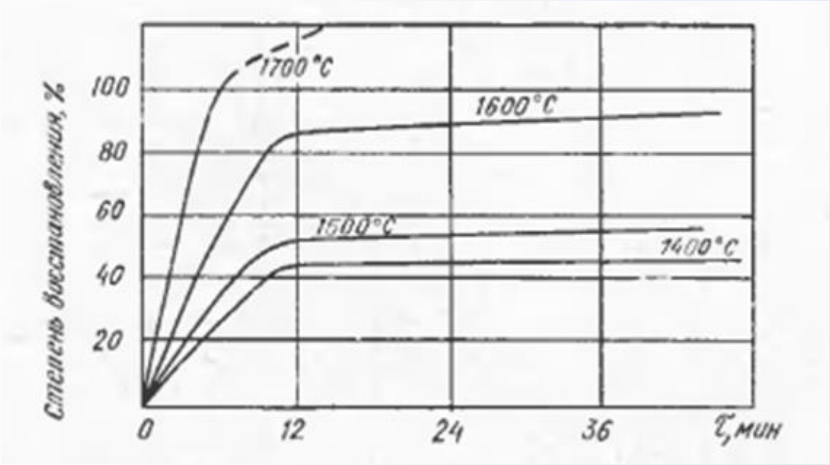
$$(SiO_2) + 2C = [Si]_{10\%} + 2CO; \quad (18a)$$

реакциялары түрінде өтеді, температура төмен болғандықтан кремнийдің темірде, хромда және марганецте еруі баяу болады. Кремний атомының темір, марганец және хром атомдарымен байланыс беріктіктері арасындағы айырмашылықты ескермей, және темірде еріген кремний белсенділігі мәнін пайдалана отырып, (17а) және (18а) реакцияларының тотықсыздануінің бастапқы температурасы сәйкесінше 1380 және 1400°С болатынын көреміз. Алынған нәтижелер тәжірибе мәліметтерімен қанағаттанарлықтай мәнде сәйкес келеді. Сонымен, 1400°С температурадағы Атасу марганец кенінен марганец шлагы балқытпасын алуда жанама металда 0,3-2,1% кремний кездеседі. (5а), (9а), (12а), (15а), (17а) және (18а) реакцияларындағы температураға тәуелді Гиббс энергиясының өзгерісі 1- суретте келтірілген. Егер (15а) реакциясының бастапқы өте төмен температурасын ескермесек, онда ФХМнС қорытпасын балқытуды мынадай ретпен айтуға болады: - 1100°С температураға дейін темір еркін оскидтер мен хромиттен қайта тотықсыздануі жүреді; - 1100-1275°С температурада хромның кром оксидінен тотықсыздануі, 1225°С шамасынан жоғары мәнде магнохромиттен қалыпына келуі жүреді; - 1380°С жоғары температурада кремнийдің тотықсыздану реакциясы түзіледі. Дегенмен бұл аталған температураларда тотықсыздану реакциялары кинетикалық кедергілерге тап болады, әсіресе (9а), (15а) типіндегі қатты фазалы көпмолекулалы реакциялар.

Хром мен марганец кенінің тотықсыздану кинетикасын және де ФХМнС балқытпасын алуда шихтаның кинетикасын алу үшін массалық әдіспен зерттелді. Процесстің кинетикасы арқылы зерттеу жүргізу екі сатылы тәжірибеден тұрады. Бірінші сатыда Тамман пешінде температураны 1100-нан 1700°С дейін жайлап жоғарылатқанда, кен және олардың қоспаларының тотықсыздану жылдамдықтары салыстырылды. Әрбір тигельге (отбақыр) батырылған шихтаның нақты мөлшері марганец (II) оскидінің, оксидтің, хром мен кремний диоксидінің тотықсыздануі кезінде түзілген көміртегі оксидінің мөлшері 1 граммнан аспайтындай болатын есептеулер арқылы алынды. Шихтасы бар тигель ұшқыш құрамын жою үшін, және де темір оксидтерінің тотықсыздануі үшін, марганец жоғары оксидтерінің ыдырауы үшін шамамен 1500°С температурада тұрақты масса алынғанға дейін (шамамен 15 минут) ұсталып тұрады. Содан кейін пештегі температура 5-6 минут жылдамықпен арттырылды. Бұл кезде кеннің тотықсыздану жылдамдығы қалпына келтіру координатасындағы уақыт бойынша қисығының тік артуымен сипатталады. 1550°С дейінгі температурада тотықсыздану жылдамдығы жоғары болатыны - хром рудасы (1-қисық). Атасу марганец рудасының тотықсыздануі (2-қисық) температураның барлық бөлігінде Жезді кеніне қарағанда жоғары, толық тотықсыздану 1700°С температурада жүзеге асады. 1550°С-ден жоғары температурада Атасу марганец кені хром кеніне қарағанда толығырақ қалпына келеді. Жезді марганец қоспасы кенінде 1:0,4:0,4 қатынастағы Атасу марганец рудасының қалыпқа келуі (4-қисық) - марганец концетратына қарағанда хром және марганец рудасының тотықсыздануі жоғары болатынымен салысырмалы түрде болады. Марганец кенінің иілген қисықтары Атасу кені марганецінің 1350°С температурада, ал Жезді концентратының 1550°С температурада тотықсыздану процессі аяқталып, әрі қалыпка келуі 27 және 40% құрайтынын көрсетеді. Хром кенінің тотықсыздану қисығында 1500°С температурада қалыпқа келу дәрежесі 88% құрайтын иілу байқалады, ол хром оксидінің тотықсыздануінің аяқталуын көрсетеді. Шихтаның тотықсыздану қисығында 1520°С температурада қалыпқа келу дәрежесі 70% сәйкес келетін иілу байқалады, бұл хром мен марганец оксиді, және кремний оксидінің тең жартысының қалыпқа келуінің аяқталуын білдіреді.



Сурет 1 - Т температурасына байланысты хром (1) , Атасу марганец кенінің (2) , марганец концентратының (3) және ФХМнС қорытпасын балқытуға



Сурет 2 - Шихтаның тотықсыздану дәрежесінің температураға тәуелділігі

Тәжірибенің екінші сатысында 1400, 1500, 1600 және 1700˚С температурадағы изотермиялық тұрақтылықты ұстап тұрғандағы шихтаның тотықсыздануі зерттелді (сурет 2). 1400 және 1500°С температурада шихтаның қалыпқа келу дәрежесі максимал 50 және 58% құрайды. 1600 бен 1700°С температурада қалыпқа келу жылдамдығы күрт артып, шихтаның 2 мен 6 минутта қалыпқа келудің қажетті дәрежесіне қол жетеді. Осылайша, оксидтердің тотықсыздануінің жоғары дәрежесі мен ФХМнС жиынтық қорытпаларының балқымасының қалыпқа келу жылдамдығы 1600-1650°С температурада алынатыны белгілі болды. Шлактың физика-химиялық қасиеті көп ретте кез-келген металлургиялық процестің дұрыс түзілуін және алынған қорытпаның сапасын анықтайды. Тіпті, «шлаксыз» деп аталатын ферросилиция балқымасы процессінде де (балқыманың 3-5% массасынан шлактың алынуы) шлактың құрамы мен қасиетіне көп мән беріледі. Шлагы өте көп ферроқорытпа өндірісінде (феррохром, силикомарганец, бірсатылы ферросиликохром) шлак құрамы балқыма технологиясы үшін шешуші мәнге ие. Шлакты балқыту температурасы жанғыштардың температурасын анықтайды, сәйкесінше металдың да белгілі қызуын анықтайды. Шлактың тұтқырлығы мен тығыздығын қалпына келтірілген металлдың жоғалту дәрежесімен және де оскидтің тотықсыздану дәрежесімен анықтайды. Металға қарағанда шлактың өте үлкен аралықта өзгеретін электрөткізгіштігі шлакқа электродтың батырылу тереңдігін анықтайды, сәйкесінше ыдыстағы қуаттың таралуын да. Қазіргі уақытта құрамына байланысты көп компонентті қалдықтардың физика-химиялық құрамын болжауға мүмкіндік беретін нақты теория жоқ, сондықтан кокс құрамын таңдау металлургиялық процестің сипаттамалық ақпараты үшін нақты қалдық жүйесінің физика-химиялық зерттеулердің нәтижесі арқылы жүргізіледі. Жоғары көміртекті феррохром мен бір деңгейлі ферросиликохром өндірісінің қалдықтары көптеген қызығушылыққа ие компоненттер концентрациясы облысында жеткілікті түрде жақсы зерттелген MgO-Al_2O_3- SiO_2 үш компонентті жүйесіне қатысты. 1500˚С температурада және минималды тұтқырлыққа (1 Па-дан төмен) MgO кезінде 40-45%-бен SiO_2 қождары ие болады: Al_2O_3=1,2-1,6. Температура көтерілген сайын қождардың минималды тұтқыр облысы MgO:Al_2O_3 қатынасы жоғары тұсқа қозғалады. Кальций оксидінің 10% дейінгі қоспасы мұндай құрамды қождарға дерлік әсер етпейді.

$MgO:Al_2O_3=1/2$ қатынасты қождардың электр өткізгіштігі SiO_2 құрамының артуымен төмендей бастайды. $MgO:Al_2O_3=1/2$ қождардың балқу температурасы SiO_2 1800°С (30% кезінде SiO_2) құрамының SiO_2 1360°С (60%) дейін артуымен төмендей береді. Феррокүкіртхромның 40% Si балқымасы үшін оптимальды құрам $MgO:Al_2O_3=1/1,5$ қатынасқа ие және 40-45% SiO_2 ие қождар болып табылады. Көміртекті феррохромның балқымасы үшін 27-32% SiO_2 немесе $MgO:Al_2O_3=1/1,2$ қождар ұсынылады. Сонымен қатар (83) аталып өтетіндей жоғарымагнезиаллы кенді қайта қалпына келтіру үшін кей қиындық туғызатын мәселелер - қождардың физика-химиялық қасиеттерінің өзгеруімен негізделгендігі айқындалады. Жоғарыда көрсетілгендей ФХМиС ерітіндісін балқыту кезінде қайта қалпына келтіру процесі 1600-1650°С температурада сәтті өтеді, және қождың балқу температурасын осы аралықта қабылдауға болады. Бұндай балқу температурасына 37-42% SiO_2 және $MgO:Al_2O_3=0,5/2,0$ қатынасты қождары ие болып табылады. Магний оксидінің марганецтің қайта қалпына келтіру кезінде қождардың сұйылтуына,сондай-ақ графиттің қождармен дымқыл тартқыштығына әсер етеді, $MgO:Al_2O_3$ қатынас мәндерінің шектері 1,4-тен 2,0-ге дейін шектеп қойылған.

Бақылау сұрақтары:

1. ФХМнС туралы не білесіз?
2. Шикіқұрам материалдары.
3. ФХМнС балқыту технологиясы.

Әдебиеттер тізімі

1. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. - Алма-ата: Наука, 1988.С. 8-14.
2. Колпаков С.В. // Сталь. 1982. №7. С. 2-6.
3. Лунев В.В., Аверин В.В., Щульте Ю.А. // Теортия и практика получения и применения комплексных ферросплавов. Тбилиси, 1974. С. 156-161.
4. Строганов А.И. // Производство ферросплавов: Сб. Сибирского металлургич. ин-та. Новокузнецк, 1980. С. 5-24.
5. Казачков И.И. // Легирование стали. Киев, 1982. 120с.
6. Морозов А.Н., Хитрик С.И. // Производство ферросплавов: Сб. №2. М., 1973. 400с.
7. Гасик М.И., Игнатьев В.С., Гасик Л.Н. // Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. Киев, 1975. 152с.
8. Строганов А.И., Рысс М.А. // Производство стали и ферросплавов. М., 1974. 400с.
9. Жучков В.И. // Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов. Тбилнсин, 1983. С. 109-114.