

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.02>

## Thermodynamic and experimental simulation of the selting process of high-carbon ferrochrome with the use of high-ash coal «Saryadyr»

Ye.Zh. Shabanov<sup>1</sup>, Ye.K. Kuatbay<sup>2\*</sup>, Ye.N. Makhambetov<sup>1</sup>, R.T. Toleukadyr<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup>Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

\*Corresponding author: [kazakh\\_84@mail.ru](mailto:kazakh_84@mail.ru)

**Abstract.** The paper presents the results of scientific research, which are the basis for the development of technology for producing high-carbon ferrochrome using a qualitatively new reducing agent in the charge - high-ash coal from the Saryadyr deposit. To analyze the carbothermal reduction of chromium, the method of full thermodynamic modeling (TTM) of metallurgical processes was used, implemented in a computer system using the HSC Chemistry 6 software package, in the temperature range of 600-2800 K. The thermodynamic calculation showed that sharp technological deviations in the smelting of carbonaceous ferrochromium is not observed using high-ash coal, the process proceeds evenly, with complete reduction of chromium and iron. According to the content of silicon oxide and aluminum in coal ash, it was found that it can successfully replace quartzite in the charge mixture. On the basis of thermodynamic data, experimental studies of the technological process of smelting carbonaceous ferrochromium using high-ash coal Saryadyr in the Tamman high-temperature laboratory furnace were carried out. The Tammann Resistance Furnace is a research facility designed to simulate metallurgical processes at high temperatures. In laboratory studies, prototypes of carbon ferrochrome were obtained, which meets the requirements of the Fh800 brand.

**Keywords:** high-carbon ferrochrome, chromium ore, coke, high-ash coal, quartzite, thermodynamic modeling, experimental modeling.

### 1. Кіріспе

Кокстың қымбатшылығы мен тапшылығының артуы салдарынан ферроқорытпа кәсіпорындарын кокспен қамтамасыз етудің күрделілігі артуда. Осыған байланысты шикізаттың құнын төмендету арқылы экономикалық көрсеткіштерді жақсартумен қатар ферроқорытпаларды балқытудың технологиялық талаптарын қанағаттандыруға қабілетті табиғи көміртекті тотықсыздандырғыштарды іздеу мәселесі шиеленісуде. Ферроқорытпаларды, оның ішінде хромды ферроқорытпаларды өндіруге жарамды тотықсыздандырғыштарды іздеу қажеттілігі ферроқорытпалар номенклатурасының кеңеюіне байланысты күрделене түседі.

Жоғары көміртекті феррохромды балқыту технологиясы қатаң регламенттелген металлургиялық өндіріс болып табылады, бұл хром-кен шикізатының практикалық тұрақтылығынан туындайды. Бұл технологияға қойылатын аса маңызды талаптар кен-термиялық пеш ваннасындағы «кен қабатын» қамтамасыз ету және өндірісті жетілдіру бойынша технологиялық іс-шараларды ұйымдастыру есебінен процестің соңғы қожының құрамдастарының оңтайлы арақатынасына қол жеткізу болып табылады.

Ферроқорытпаларды балқыту үшін дәстүрлі түрде қолданылатын кокс жоғары кеуектілікке ие, бұл кокс көміртегісінің шикіқұрам материалдардың компоненттерімен әрекеттесу реакцияларының қажетті

термокинетикалық параметрлерін, сондай-ақ тотықсыздану процестерінің температурасында төмен графиттелуін қамтамасыз етеді. Алайда, кокстың жоғары құны мен тапшылығы металлургиялық басқа тотықсыздандырғыштарды қолдануға мәжбүр етеді. Осы себепті, өндіріс жағдайында басқа көміртекті тотықсыздандырғыштар қолданылады, бұл құрамында зиянды элементтердің (күкірт, фосфор) мөлшері төмен ферроқорытпалар маркаларын шығаруды қамтамасыз ету тәрізді нақты мәселелерді шешуге мүмкіндік береді.

Осы мақсаттар үшін тотықсыздандырғыштарды таңдаудағы бағыттардың бірі - кокспен салыстырғанда құны төмен, кең ауқымды қасиеттерге ие төмен күлді көмірлерді пайдалану. Осыған байланысты оларды ферроқорытпаларды балқыту үшін қолдану әрекеттері өте көп. Кейбір зерттеушілер шикіқұрамда төмен күкіртті арық (тоший) көмірлер мен жартылай кокстарды қолдануды ұсынды, алайда бұл тотықсыздандырғыштар да тапшы [1, 2].

Кешенді қорытпаларды қожсыз процеспен балқыту кезінде жоғары күлді көмірлерді қолдану тәжірибесі зерттеу нысаны ретінде «Сарыардыр» кен орнының фракцияланған көмірін жоғары көміртекті феррохромды балқытуда кокстың бір бөлігін ұтымды алмастырғыш ретінде таңдауға мүмкіндік берді. Ферроқорытпалар өндірісі тәжірибесінде тотықсыздандырғыш ретінде әртүрлі жоғары күлді көмірлерді пайдалану жағдайлары кеңінен белгілі. Пайдалы қазбалардың кен орындарын игерудің ең арзан әдісі болып табылатын ашық әдісімен

өндірілетін және күлінің тұрақты химиялық құрамымен сипатталатын тас көмірлерді таңдау өте қолайлы. Жоғары күлді көмірлер кокстан бірнеше есе арзан болғандықтан, оларды ферроқорытпа өндірісінде қолдану айтарлықтай экономикалық әсер етуі мүмкін, бұл өнімнің өзіндік құнының төмендеуінен көрінеді.

Сарыадыр көмірінің салыстырмалы түрде күлінің жоғарылығын келесілер растай алады. Кокс күлінде белгілі бір нақты металлургиялық процесс үшін зиянды және қажетсіз қоспалардың мөлшері өте төмен болуы керек деп саналады. Көміртекті тотықсыздандырғыштардың минералды бөлігінде кездесетін бірқатар элементтердің тотықтары оттегі мен көмірқышқыл газына қатысты көміртекті материалдардың реакциялық қабілетінің белсенділігінің артуына (Fe, Ca, Mn, сілтілік элементтер) немесе бәсеңдеуіне (Si, Al) әсер етеді. Минералды қоспалар электр өткізгіштікке, көміртекті тотықсыздандырғыштардың құрылысы мен кеуекті құрылымының өзгеру сипатына, сондай-ақ күл тотықтары тікелей қатысатын электр пешіндегі реакциялық балқымалардың құрамы мен қасиеттеріне әсер етеді. Күлді тотықсыздандырғышпен енетін керексіз ретінде қарастыруға болмайды, себебі оның енуі процестің физика-химиялық табиғатын анықтайды. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикіқұрам материалдарының фракциялық құрамына қатаң талаптар қойылады. Шикіқұрамда қолданылатын материалдарды фракциялау жоғары көміртекті феррохромды балқытудың маңызды талабы болып табылады. Сондықтан көміртекті тотықсыздандырғыштарды, соның ішінде Сарыадыр көмірін де фракцияланған түрде қолдану керек, бұл көмірдегі күкірттің көп мөлшерінің ұсақ фракцияға түсуі себебінен кемуіне алып келеді.

Жоғарыда аталған талаптарға сүйене отырып, физика-химиялық және механикалық қасиеттердің кең ауқымына ие жоғары күлді көмірлерді пайдалану ең перспективалы екенін көруге болады. Жоғары көміртекті феррохромды балқыту кезінде тотықсыздандырғыш ретінде «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірінің металлургиялық жарамдылығын алдын-ала бағалау үшін оны тотықсыздандырғыш ретінде пайдалану бойынша эксперименттік және теориялық жұмыстар жүргізу қажет. Зертханалық зерттеулердің деректері белгілі бір химиялық өзара әрекеттесулердің ықтимал мүмкіндігін бағалау үшін маңызды. Жоғары көміртекті феррохромды балқытуға арналған бастапқы материалдардың қоспасы көп компонентті (кең, кварцит, кокс, көмір). Қорытпадағы хром, темір, кремний, алюминийдің бірлескен карботермиялық тотықсыздану механизмін құру және қож түзілу процесін зерттеу үшін Cr-Fe-Si-Al-Mg-C-O жүйесіндегі негізгі реакцияларды зерттеу қажет [3].

## 2. Зерттеу әдістері мен материалдар

Технологиялық процестерді теориялық модельдеу үшін шикіқұрам материалдарын жоғары температурада өңдеу кезінде термодинамикалық модельдеу әдісі сәтті қолданылады. Еркін көп компонентті жүйелерді термодинамикалық модельдеу барлық тепе-теңдік параметрлерін, термодинамикалық қасиеттерді, сондай-

ақ алынған компоненттердің химиялық және фазалық құрамын анықтаудан тұрады. Температураның жоғарылауы кезінде кез-келген күй өзгерістері фазалық, полиморфтық және химиялық түрлендірулермен бірге жүрсе, бұл тапсырма қалыпты жағдайлар үшін есептеулер жүргізілетін классикалық термодинамиканы анықтауға қарағанда өте күрделі. Алайда, іргелі термодинамикалық заңдар кез-келген жүйеге әділ болғандықтан, оларды дұрыс қолдану жалпы жағдайда термодинамикалық тепе-теңдікті есептеу мәселесін шешуге мүмкіндік береді. Бірыңғай тәсіл шеңберінде айтарлықтай ерекшеленетін процестер мен күйлерді қарастыру зерттелетін объектілердің модельдік сипаттамасын белгілі рәсімдеу кезінде ғана мүмкін болады. Қарастырылып отырған кез-келген термодинамикалық жүйе ондағы химиялық элементтердің (моль/кг) салыстырмалы және абсолютті мөлшерімен сипатталады. Шарт бойынша ол еркін күйден тепе-теңдік орнатылған кезде өзгеріссіз қалады және жүйені материалдық объект ретінде сипаттауға жеткілікті.

Хромның карботермиялық тотықсыздануын талдау үшін компьютерлік жүйеде «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешені көмегімен жүзеге асырылған металлургиялық процестерді толық термодинамикалық модельдеу (TTC) әдісі қолданылды. Қолданылған әдіс жүйенің тепе-теңдікке жету жолына қарамастан кез-келген тепе-теңдік жүйесі үшін термодинамиканың екінші бастамасына сәйкес келетін максималды энтропия принципіне негізделген. «HSC Chemistry 6» кешенді бағдарламасының дерекқоры «Scientific Group Thermodata Europe» дерекқорына негізделеді және жаңартылады. «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешеніндегі есептеулердегі қателік 5%-дан аспайды, бұл өте қолайлы көрсеткіш [4-6]. Процесті термодинамикалық модельдеу үшін Equilibrium Composition модулі қолданылды. Модуль технологиялық процестерге қатысатын байланыс фазаларының тепе-теңдік құрамдарын есептеуге арналған. Шынында да, металлургиядағы кез-келген технологиялық процесті кем дегенде екі фазаның - мақсатты және жанама өнімнің түзілу процесі ретінде қарастыруға болады. Нақты процестерде фазалар саны екіден көп болуы мүмкін, мысалы, хром кендерін көміртекті тотықсыздандырғышпен тотықсыздандырып балқыту кезінде мақсатты өнім - феррохром, сондай-ақ жанама өнімдер – қож бен газдар шығарылады. Өнімдер арасындағы металдың (немесе бірнеше металдардың) бөлінуі байланыс фазаларындағы заттар арасындағы қайтымды химиялық реакциялардың тепе-теңдік шарттарымен анықталады. Мұндай реакциялар тотығу, тотықсыздану және басқалары болуы мүмкін.

Жоғары температуралық зертханалық Тамман пешінде жоғары күлді көмірді пайдаланып жоғары көміртекті феррохром балқыту процесіне эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Тамман кедергі пеші - жоғары температурада металлургиялық процестерді модельдеуге арналған зерттеу қондырғысы. Бұл жоғары температуралық қондырғы қыздырғышпен жабдықталған, оның жұмыс кеңістігі графит түтігі болып табылады. Пештегі температураны реттеу тиристорлық кернеу реттегішінің көмегімен біркелкі жүзеге асырылады. Тиристорлық кернеу реттегіші қуат трансформаторының

бастапқы орамына қосылғандықтан төмен кернеуде (0.5-тен 15 В-қа дейін) шығыс шиналарында бірнеше мың ампер тоқ алуға мүмкіндік береді. Тигельдегі температура корунд қаптамадағы вольфрам-рений ВР-5/20 термопарасымен өлшенді.

### 3. Зерттеу бөлімі

Шикіқұрам қоспасы құрамындағы жоғары күлді көмірдің үлесін арттыра отырып, жоғары көміртекті феррохромды балқыту процесін термодинамикалық модельдеу үшін Cr-Fe-Si-Al-Mg-C-O жүйесінің термодинамикалық модельдеуінің негізін құрайтын принциптер тұжырымдалды:

1. Температура. Термодинамикалық талдау 298-2700 К температуралық аралығында жүргізілді. Төменгі шегі стандартты күйді сипаттайды, 600 К температураға дейін өзгерістер айтарлықтай емес, жоғарғы шегі - соңғы күй, компоненттердің балку температурасы, реакцияның соңғы өнімдерінің түзілуі, яғни жүйенің бастапқы және соңғы тепе-теңдік күйлері.

2. Барлық есептеулерде 0.1 МПа тең қысым таңдалды, шамамен 1 атм. қысымға сәйкес келеді. Бұл көптеген металлургиялық процестерге, соның ішінде қатты фазалы көміртегі термиялық өзара әрекеттесу процестеріне тән.

2-кесте. Жоғары көміртекті феррохромы балқытуға арналған жұмысшы денелердің құрамы

Шикіқұрам қоспасы құрамының нұсқалары	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
1	1153.4	249.00	315.33	194.70	447.22	21.26	80.19	459.25
2	1063.1	229.87	291.11	191.73	412.16	19.97	74.26	529.93
3	1063.1	230.61	253.15	208.50	411.93	18.91	75.11	456.36

«Тепе-теңдік құрамдары» (Equilibrium Composition) бағдарламасының модулін пайдалана отырып, модельдеу 200 К қадаммен 600-2700 К температура аралығындағы орындалды. Хромның кокс және жоғары күлді көмірдің көміртегісімен карботермиялық тотықсыздануын есептеу үшін келесі фазалар алынды: газ – CO<sub>2</sub>(g), SiO(g), Al(g), Fe(g), CrO<sub>3</sub>(g), MgO(g), CrO(g); конденсацияланған - MgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, MgO, Fe, SiC, FeO, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, FeSi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, CrSi, Cr<sub>4</sub>C, 2FeO·SiO<sub>2</sub>, (CaMg)<sub>0.5</sub>SiO<sub>3</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>C, CaSiO<sub>3</sub>, CaO·MgO·SiO<sub>2</sub>, CaMgSiO<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaFe(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub>, 2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO, CaFeSiO<sub>4</sub>, FeO·SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub>, CaO·MgO, CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaFe<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·Al<sub>9</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>36</sub>, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

«Сарыадыр» жоғары күлді көмірді пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохромды балқытуды модельдеу нәтижесінде 2800 К температураға дейін элементтердің түзілуі және олардың газ және конденсацияланған фазаға ауысуымен кейбір өзгерістер байқалғаны анықталды. 1-3 суреттерде температураға байланысты жеке негізгі фазалар құрамының өзгерісі туралы деректер келтірілген.

3. Көлем. Көлем жүйенің термодинамикалық күйімен анықталады.

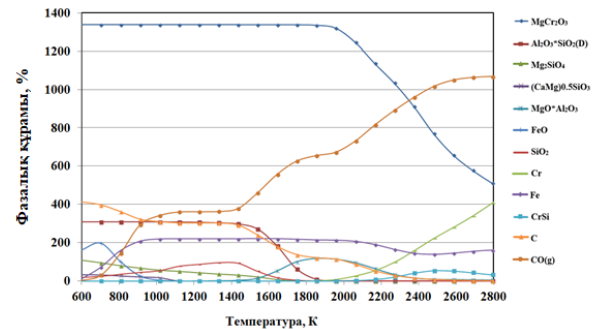
4. Жабық жүйе, қоршаған ортамен алмасу орын алмайды.

Карботермиялық процестің жүруінің оңтайлы режимін анықтау мақсатында 1 тонна жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикіқұрамның үш нақты құрамы үшін толық термодинамикалық талдау жүргізілді (1-кесте).

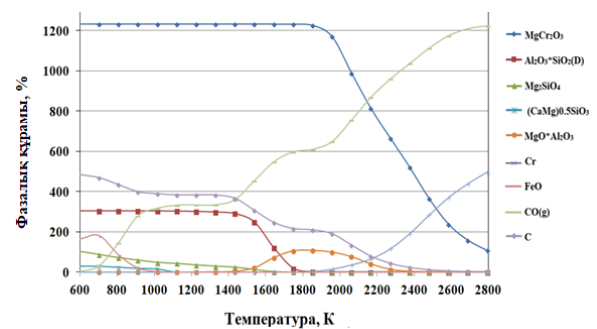
1-кесте. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикіқұрам қоспасының құрамы

Шикіқұрам қоспасы құрамының нұсқалары	Материалдар, кг			
	Хром кені	Кокс	Кварцит	Көмір
1	2300	510	100	60
2	2120	560	70	130
3	2120	380	-	330

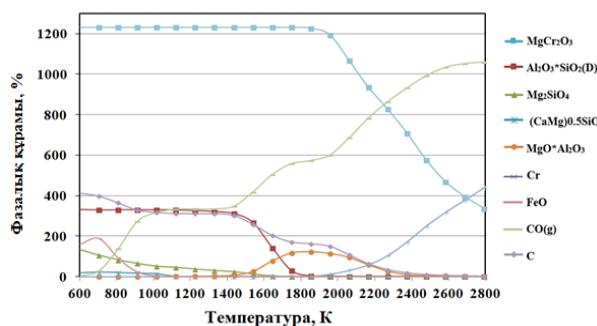
Шикіқұрам қоспасының үш нұсқасының құрамына сүйене отырып, термодинамикалық тепе-теңдік параметрлерін анықтау үшін «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірін пайдаланып жоғары көміртекті феррохром балқыту үшін жұмысшы денелердің құрамы есептелді (2-кесте).



1-сурет. №1 шикіқұрам қоспасының негізгі фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі



2-сурет. №2 шикіқұрам қоспасының негізгі фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі



3-сурет. №3 шикікұрам қоспасының негізгі фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі

Жоғары көміртекті хромды ферроқорытпаны балқыту процесін термодинамикалық модельдеу нәтижелері фазалар құрамының өзгерісінің температураға тәуелділігі ретінде келтірілген. Барлық графиктерді шартты түрде үш аймаққа бөлуге болады, бұл 1600 К-ге дейін, 1600-1800 К аралығы және 2200 К-нен жоғары.

1500-1600 К температураға дейін фазалар құрамы бойынша күрт өзгерістер байқалмайды, бір мезгілде мынадай фазалар болады: магний хромиті -  $MgCr_2O_4$ , алюминий силикаты -  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , форстерит -  $Mg_2SiO_4$ , магний-кальций метасиликаты -  $(CaMg)_{0.5}SiO_3$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3$ , хром - Cr, темір монототығы - FeO, көміртегі тотығы-CO(g), қатты көміртекті Ств. 1400 К температурадан бастап қатты көміртегі мен тотықты қосылыстардың мөлшері айтарлықтай төмендейді, 2000 К температурада ол минималды мәндерге жетеді. Қатты көміртегі төмендеген сайын заңды түрде көміртегі тотығының CO(g) мөлшері артады. 1700-1800 К температура аралығында  $MgCr_2O_4$  мөлшерінің айтарлықтай күрт төмендеуі байқалады, хромның тотықсыздану процесі жүреді, ал магний тотығы қажетті фазаға өтеді.

«HSC Chemistry 6» бағдарламасын қолдана отырып, термодинамикалық зерттеулер арқылы жоғары көміртекті феррохромды балқыту кезінде зерттелетін шикікұрам қоспаларында болатын негізгі конденсацияланған және газ тәрізді фазалар құрамының мүмкін болатын өзгеріс динамикасы зерттелді. Термодинамикалық есептеу көрсеткендей, жоғары көміртекті феррохромды жоғары күлді көмірді пайдаланып балқыту кезінде күрт технологиялық ауытқулар байқалмайды, процесс хром мен темірдің

толық тотықсыздануымен біркелкі жүреді. Көмір күліндегі кремний мен алюминий тотығының мөлшерінің жоғары болуына байланысты шикікұрам қоспасындағы кварцитті сәтті алмастыра алатындығы анықталды.

Жалпы, процесс жоғары температурада жүреді және тотықсыздандыру реакцияларының күрделі сипатына ие. Сондықтан термодинамикалық деректер мен температуралық аралықты біле отырып, процестің сипаттамасын толық растауға болмайды. Жоғарыда зерттелген шикікұрам материалдарының теориялық мәліметтері мен физика-химиялық қасиеттерін негізге ала отырып, процестің температуралық режимін орнату және қорытпаның тәжірибелік үлгілерін алу үшін Тамман пешінде бірқатар зертханалық эксперименттер жүргізу қажет.

Жоғары көміртекті феррохром балқыту процесін термодинамикалық модельдеуге нәтижесінде қорытпаны алудың негізгі мүмкіндігі анықталды. Сондықтан, тотықсыздану реакцияларының жүруінің нақты жағдайларына жақын технологиялық және температуралық режимдер мен техникалық параметрлерді орнату мақсатында әр түрлі шикікұрам материалдарымен бірқатар тәжірибелік эксперименттер жүргізілді.

Зертханалық зерттеулер жүргізуде қолданылатын шикікұрам материалдарының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу үшін хром кендері, кокс, кварцит және жоғары күлді көмір сынамаларын іріктеу және дайындау жүргізілді. Феррохром балқыту үшін тотықсыздандырғыш ретінде кокс және оның «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді көмірімен қоспасы пайдаланылды. Барлық шикікұрам материалдары орташаландырылды және химиялық талдаудан өткізілілді. Шикікұрам материалдарының химиялық құрамы, сондай-ақ кокс пен жоғары күлді көмірдің техникалық құрамы анықталды. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған шикікұрам материалдарының құрамын есептеу берілген құрамдағы феррохром маркасын, атап айтқанда ФХ800 өндіруді қамтамасыз ететін шикікұрам компоненттері арасындағы қатынасты анықтаудан тұрады. Жоғары көміртекті феррохром балқыту процесін реттеу үшін флюс материалы ретінде кварцит пайдаланылды. Шикікұрам материалдарының сапалық сипаттамалары 3, 4-кестелерде келтірілген [7-10].

3-кесте. Жоғары көміртекті феррохром балқытуға арналған бастапқы шикікұрам материалдарының химиялық құрамы

Материал	Компоненттер, %								
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
Хром кені	50.15	10.82	7.38	7.28	19.41	0.78	3.44	0.018	0.01
Кокс күлі	-	-	48.9	20.17	-	3.37	-	0.088	0.006
Кварцит	-	-	96.72	0.84	0.77	0.89	0.67	-	-
Сарыадыр көмірі күлі	-	-	63.6	34.0	0.03	0.04	2.0	0.19	0.005

4-кесте. Көміртекті тотықсыздандырғыштардың техникалық құрамы

Материал	Ас, %	W <sub>p</sub> , %	V <sub>л</sub> , %	Ств, %
Сарыадыр көмірі	42.3	2.04	17.37	38.2
Кокс	15.92	2.50	0.19	81.36

Есептеу шикікұрам қоспасының тотық бөлігінің толық тотықсыздануына жүргізілді, сонымен қатар органың тотығу атмосферасы ескерілді. Қатты көміртегінің артық мөлшері стехиометриядан 5-10% артық есептелінді. Кен қоспасы 3-5 мм фракцияға дейін ұнтақталынды. Тотықсыздандырғыштың мұндай ұнтақталуы олардың меншікті бетінің көрсеткіштерін жақындатуға және тотықсыздандырғыштың химиялық

белсенділігінің кеннің тотықсыздану процестеріне әсерін анықтауға деген ұмтылыстан туындайды. Содан кейін араластырылған шикіқұрам қоспасы графит тигельге салынып, Тамман пешіне орнатылды. Шикіқұрамның құрамын есептеу кезінде 5-кестеге сәйкес элементтердің таралуы қабылданды [7-10].

**5-кесте. Жоғары көміртекті феррохром балқыту кезіндегі элементтердің таралуы**

Балқыту өнімдері	Элементтердің таралуы, %				
	Cr	Si	Fe	P	S
Қорытпа	94	5	97	80	10
Қож	6	95	3	10	30
Ұшпа	0	0	0	10	60

Пеш кеңістігіндегі температураны өлшеумен қатар тигельдегі шикіқұрам қоспасының қызуы да өлшенді. Қыздыру минутына 10°C жылдамдықпен жүргізілді. Эксперимент барысында шикіқұрам қоспасы массасының жоғалуы үздіксіз тіркелді. Ұстау температурасы теориялық температурадан 50-60°C жоғары орнатылды, бұл қыздыру жанама түрде жүргізілгендігімен түсіндіріледі. Тамман пешінің зертханалық қондырғысының техникалық шектелу мүмкіндігіне байланысты температура 1700-1800°C аралығында болды. Тамман зертханалық пешіндегі тәжірибелік эксперименттердің нәтижелері 6-кестеде келтірілген.

**6-кесте. ФХ800 маркалы феррохромының тәжірибелік зертханалық балқытпаларының нәтижелері [9, 10]**

Көрсеткіштер	Нұсқалар		
	1	2	3
Шикіқұрам құрамы, г.:			
Хром кені	100.0	100.0	100.0
Кокс	23.35	21.03	18.6
Көмір	-	9.89	19.79
Кварцит	7.77	5.05	2.33
Металл массасы, г.	183.0	168.1	177.1
Металдың орташа химиялық құрамы, %			
Cr	70.69	69.8	69.7
Fe	17.89	18.02	18.41
Si	0.74	0.87	1.03
S	8.02	7.89	7.96
P	0.028	0.021	0.027
S	0.01	0.008	0.007
Қождың орташа химиялық құрамы, %			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.29	6.21	6.12
FeO	0.69	0.68	0.6
SiO <sub>2</sub>	35.27	35.28	36.01
CaO	1.91	1.87	1.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.31	15.9	16.35
MgO	40.51	40.02	39.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.005	0.006	0.005
Қож массасы, г.	197.64	184.24	196.23
Қож еселігі	1.08	1.096	1.108

200°C температурада бастапқы газдың бөлінуі жоғары күлді көмірге тән ұшпа заттардың жойылуына сәйкес келеді. 400°C температураға дейін массаның төмендеуі тіркелді, бұл қож бен көмірдің ұшпа заттарының жоғалуына байланысты болуы мүмкін. 400-600°C температура аралығындағы массаның жоғарылауы

металдың төменгі тотықтарының тотығуына байланысты болуы мүмкін. Деректерден көрініп тұрғандай, тотықсыздану кинетикасын зерттеу кезінде үздіксіз өлшеу әдісінің айтарлықтай кемшілігі бар, атап айтқанда, түзілетін өнімдердің химиялық құрамын сандық бағалауда қиындық тудырады.

Көміртегінің тотығуы 1000°C жоғары температурада басталады, көміртегі ауаның бос оттегісімен СО-ға дейін тотығады да реакция аймағынан шығады. Мұндай құбылыс кен мен күлдің негізгі тотықтарының тотықсыздануына теріс әсер етеді. Тәжірибе барысында массаның азаюы көміртегі монототығы мен SiO газының газ фазасындағы жалпы салмақ жоғалтуын сипаттайды, ал аталған өнімдердің түзілу жылдамдығы мен оның өзгеріс сипаты әртүрлі, бұл алынған деректерді кинетикалық модельдер бойынша өңдеуді қиындатады.

Тәжірибе соңында ФХ800 маркасына сай келетін көміртекті феррохромның тәжірибелік үлгілері алынды (6-кесте).

#### 4. Қорытынды

Осылайша, «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешенінде толық термодинамикалық талдау және Тамман пешінде жоғары көміртекті феррохромды зертханалық тәжірибелік балқыту жүргізілді. Зерттеулер барысында мыналар анықталды:

- металлургиялық коксты жоғары күлді көмірге алмастыру бойынша шектер белгіленді, жоғары көміртекті феррохромды балқыту үшін ең оңтайлы жағдай 55/45. Балқытуды тотықтың қатты көміртегіге қатынасы 1.04-1.74 болған кезде тотықсыздандырығыштың артық мөлшерін ескере отырып жүргізу қажет. Бұл тотықсыздану процестерінен кейін іс жүзінде тотық фазасы (хром) болмайтындығына байланысты, бірақ нақты жағдайда көміртегінің аз мөлшері колошникте жанып кетеді, бұл қатты көміртегі бойынша процесті оңтайлы режимге теңестіреді;

- шикіқұрам графитті тигельге салынды, негізгі реакциялардың жүру ортасы тотықтырығыш болды, сондықтан шикіқұрамды есептеу қатты көміртегінің 1.04-1.74-ке артық етіп жүргізілуі керек. Өйткені тигель бетіндегі көміртегінің бір бөлігі ауа оттегісімен тотығуына байланысты жанып кетеді.

- массаның өте көп жоғалуымен жүреді, сондықтан газ тәрізді тотықтар түріндегі металдың жоғалуын азайту үшін шикіқұрам үнемі колошниктің астында болуы керек. Қарқынды газдың бөлінуі субтотықтар түріндегі кремний мен алюминийдің жоғалуына әкелді;

- Тамман пешінің жұмыс температурасы шамамен 2000-2100 К аралығында болды. Тәжірибе жүргізу барысында бұл температура жеткіліксіз екендігі анықталды, сондықтан күрделі тотықтардан хромды тотықсыздандырудың қалыпты жүруі үшін жылудың жоғары концентрациясын қамтамасыз ету қажет, өйткені негізгі тотықсыздану реакциялары ~ 2000 К температурада жүреді;

- тотықсыздану процестеріне дейінгі қож фазасы негізінен күрделі тотықтар түрінде болады: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (CaMg)<sub>0.5</sub>SiO<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Қорытпаның қажетті маркасына сай тәжірибелік үлгілер алынды. Сондай-ақ, эксперимент нәтижелері бойынша жоғары күлді көмірді пайдаланып жоғары көміртекті

феррохромды кен-термиялық пештерде балқыту кезінде көмір күліндегі жоғары меншікті электр кедергісі мен кремний тотығы процестің технологиялық параметрлеріне оң әсер етеді деген қорытынды жасауға болады.

Осылайша, хромды толық тотықсыздандыра отырып, жоғары көміртекті феррохром балқытудың қалыпты процесі жүру үшін кен-термиялық пешінде жүзеге асырылатын технологиялық режимге оңтайлы талаптар қойылды. Термодинамикалық және зертханалық зерттеулер бойынша алынған мәліметтер негізінде жоғары көміртекті феррохром балқыту қуаттылығы 200 кВА кен-термиялық пешінде алдын ала ірі-зертханалық тәжірибелер жүргізілді.

### Қаржыландыру

Мақала ҚР ҒЖБ министрлігі ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру жобасын орындау шеңберінде жарияланды (AP 14871610).

### Әдебиеттер / References

- [1] Akuov, A.M., Tolymbekov, M.Z., Izbembetov, D.D. & Almagambetov, M.S. (2012). Possibility of application of aluminosilicochrome in the metallurgy of refined ferrochrome. *Russian Metallurgy (Metally)*, (12), 1041-1044
- [2] Mukashev, N.Z., Kosdauletov, N.Y. & Suleimen, B.T. (2020). Comparison of iron and chromium reduction from chrome ore concentrates by solid carbon and carbon monoxide. *Solid State Phenomena*, (299), 1152-1157. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1152>
- [3] Akuov, A., Samuratov, Y., Kelamanov, B., Zhumagaliyev, Y., & Taizhigitova, M. (2020). Development of an alternative technology for the production of refined ferrochrome. *Metalurgija*, 59(4), 529-532.

- [4] Umezawa Osamu, Nakamoto Munefumi, Osawa Yoshiaki, Suzuki Kenta & Kumai Shinji. (2005). Microstructural Refinement of Hyper-Eutectic Al-Si-Fe-Mn Cast Alloys to Produce a Recyclable Wrought Material. *Materials Transactions*, 46(12), 2609-2615
- [5] Mukhambetgaliyev, Ye.K., Zhuniskaliyev, T.T., Smagulov, A.K. & Smailov, S.A. (2021). Thermodynamic modeling of the complex alloy melting from high-active AL-MN-CA-SI elements. *Engineering Journal of Satbayev University*, 143(6), 64-70. <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i6.09>
- [6] Shevko, V., Afimin, Y., Karataeva, G., Badikova, A. & Ibrayev, T. (2021). Theory and technology of manufacturing a ferroalloy from carbon ferrochrome dusts. *Acta Metallurgica Slovaca*, 27(1), 23-37. <https://doi.org/10.36547/ams.27.1.745>
- [7] Sariyev, O., Kelamanov, B., Zhumagaliyev, Y., Kim, S., Abdirashit, A. & Almagambetov, M. (2020). Remelting the high-carbon ferrochrome dust in a direct current arc furnace (DCF). *Metalurgija*, 59(4), 533-536
- [8] Baisanov, S, Shabanov, Ye.Zh, Grigorovich, K.V., Toleukadyr, R.T. & Inkarbekova, I.S. (2022). Smelting options for carbon ferrochrome based on re raw materials, middlings and their technological evaluation. *Complex Use of Mineral Resources*, 320(1), 51-59. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.06>
- [9] Kuatbay, Y., Nurumgaliyev, A., Zhuniskaliyev, T., Smailov, S., Yerzhanov, A. & Bulekova, G. (2022). Development of carbon ferrochrome smelting technology using high-ash coal. *Metalurgija*, 61(3-4), 764-766
- [10] Kuatbay, Y., Nurumgaliyev, A., Shabanov, Y., Zayakin, O., Gabdullin, S. & Zhuniskaliyev, T. (2022). Melting of high-carbon ferrochrome using coal of the Saryadyr deposit. *Metalurgija*, 61(2), 367-370.

## Жоғары күлді «Сарыадыр» көмірін пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохром балқыту процесін термодинамикалық және эксперименттік модельдеу

Е.Ж. Шабанов<sup>1</sup>, Е.Қ. Қуатбай<sup>2\*</sup>, Е.Н. Махамбетов<sup>1</sup>, Р.Т. Толеукадыр<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [kazakh\\_84@mail.ru](mailto:kazakh_84@mail.ru)

**Андатпа.** Жұмыста шикіқұрам құрамында сапалы жаңа тотықсыздандырғыш – «Сарыадыр» кен орнының жоғары күлді тас көмірін пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохром алу технологиясын әзірлеу үшін негіз болып табылатын ғылыми зерттеулер нәтижелері келтірілді. Хромның карботермиялық тотықсыздандыру талдау үшін компьютерлік жүйеде «HSC Chemistry 6» бағдарламалық кешенінің көмегімен 600-2800 К температура аралығында жүзеге асырылған металлургиялық процестерді толық термодинамикалық модельдеу (ТТМ) әдісі қолданылды. Термодинамикалық есептеу көрсеткендей, жоғары көміртекті феррохромды жоғары күлді көмірді пайдаланып балқыту кезінде күрт технологиялық ауытқулар байқалмайды, процесс хром мен темірдің толық тотықсыздандырумен біркелкі жүреді. Көмір күліндегі кремний мен алюминий тотығының мөлшерінің жоғары болуына байланысты шикіқұрам қоспасындағы кварцитті сәтті алмастыра алатындығы көз жеткіздік. Термодинамикалық деректер негізінде жоғары температуралы зертханалық тамман пешінде Сарыадыр жоғары күлді көмірін пайдалана отырып, жоғары көміртекті феррохромды балқытудың технологиялық процесіне эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Тамман кедергі пеші - жоғары температурада металлургиялық процестерді модельдеуге арналған зерттеу қондырғысы болып табылады. Зертханалық зерттеулерде феррохром ФХ800 маркасына сай келетін көміртекті феррохромның тәжірибелік үлгілері алынды.

**Негізгі сөздер:** жоғары көміртекті феррохромды, хром кені, кокс, жоғары күлді көмір, кварцит, термодинамикалық модельдеу, эксперименттік модельдеу.

## Термодинамическое и экспериментальное моделирование процесса выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием высокозольного угля «Сарыадыр»

Е.Ж. Шабанов<sup>1</sup>, Е.Қ. Қуатбай<sup>2\*</sup>, Е.Н. Махамбетов<sup>1</sup>, Р.Т. Толеукадыр<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [kazakh\\_84@mail.ru](mailto:kazakh_84@mail.ru)

**Аннотация.** В работе изложены результаты научных исследований, являющихся основой для разработки технологии получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием в шихте качественно нового восстановителя - высокозольного каменного угля месторождения «Сарыадыр». Для анализа карботермического восстановления хрома был использован метод полного термодинамического моделирования (ПТМ) металлургических процессов, реализованного в компьютерной системе с помощью программного комплекса «HSC Chemistry 6», в интервале температуры 600-2800 К. Термодинамический расчет показал, что резких технологических отклонений при выплавке углеродистого феррохрома с использованием высокозольного угля не наблюдается, процесс протекает равномерно, с полным восстановлением хрома и железа. По содержанию оксида кремния и алюминия в золе угля, установили, что он может успешно заменить кварцит в шихтовой смеси. На основе термодинамических данных были проведены экспериментальные исследования технологического процесса выплавки углеродистого феррохрома с использованием высокозольного угля Сарыадыр в высокотемпературной лабораторной печи Таммана. Печь сопротивления Таммана представляет собой исследовательскую установку, предназначенную для моделирования металлургических процессов при высоких температурах. В лабораторных исследованиях были получены опытные образцы углеродистого феррохрома, который соответствует марки ФХ800.

**Ключевые слова:** высокоуглеродистый феррохром, хромовая руда, кокс, высокозольный уголь, кварцит, термодинамическое моделирование, экспериментальное моделирование.