

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

Сәулебекқызы Шынар

«Титанмен легіріленген болатты тікелей алу процесін зерттеу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5В070900 – Металлургия мамандығы

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы



ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі

техн. ғыл. канд.,

Барменшинова М.Б. Барменшинова

«16» 05 2019 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Титанмен легіріленген болатты тікелей алу процесін зерттеу»

5В070900 – Металлургия

Орындаған

Сәулебекқызы Шынар

Ғылыми жетекші

PhD, дoктор

Қойшина Г.М.Қойшина

«16» 05 2019 ж.

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургия және пайдалы қазбаларды байыту кафедрасы

5B070900 – Металлургия



Кафедра меңгерушісі

А.М.В. Вадутеншинова

2019 ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Сәулебекқызы Шынар

Тақырыбы: «Титанмен легіріленген болатты тікелей алу процесін зерттеу»

Университеттің Ректорының 2018 жылғы «08» қазанының № 1113-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2019 жылғы «21» мамыр.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Сәтбаев ильменит концентратының химиялық құрамы

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Өндірістің технологиялық үдірістері;

б) Зерттеу әдістемесі;

в) Тәжірибелік зерттеу жұмыстары.

Сызбалық материалдардың тізімі: Жұмыс бойынша ___ слайд

Ұсынылатын негізгі әдебиет 23 атау

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

| Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі | Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері | Ескерту |
|---|--|---------|
| Кіріспе | 11.03.2019 ж. | |
| Әдеби шолу | 25.03.2019 ж. | |
| Зерттеу әдістемесі | 08.04.2019 ж. | |
| Зерттеу жұмыстары | 15.04.2019 ж. | |
| Қорытынды | 22.04.2019 ж. | |

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған
қолтаңбалары

| Бөлімдер атауы | Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы) | Қол қойылған күні | Қолы |
|----------------|--|-------------------|-------------|
| Норма бақылау | Г.М.Қойшина, PhD, лектор | 16.05.2019 | Г.М.Қойшина |

Ғылыми жетекші



Г.М. Қойшина

Тапсырманы орындауға алған білім алушы



Ш. Сәулебекқызы

Күні

«14» қаңтар 2019 ж.

АҢДАТПА

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 өндеу шикізаттан тек қана темір ғана емес, сондай-ақ легірлеуші металдарды бөліп алу қажеттілігіне және мүмкіндігіне байланысты үлкен практикалық маңызға ие.

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 редукциялау және металдық титанды немесе титанды қорытпаны өндіруде үлкен кедергі болып табылады.

Қазақстан аумағында өңделетін ильменит зерттелген, бірақ өңделмейтін титан-магнетит кендері кездеседі. Титан-магнетит шикізатын өндеу технологиясы ванадий шойынын балқытып алу және ванадий шойынынан ванадийді бөліп алуға бағытталған. Бұл жағдайда титанның редукциялануы және титан карбидтерінің пайда болуы елеулі қиыншылықтар туындатады. Сондықтан темір мен титанды тізбектей редукциялау процесін ғылыми зерттеу, ильменит концентраттарын өндеу технологиясын жасақтау өзекті мәселе болып табылады.

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

Негізгі зерттеу міндеттері:

- ильменит концентраты сияқты көпкомпоненті оксидтік материалдардан арнаулы зертханалық шихта үлгілерін дайындау жұмыстарын орындау;
- редукциялық реакциялардың нәтижесінде металл оксидтерінен бөлінетін оттегінің мөлшерін анықтау;
- металл тотықтарын редукциялау үшін жұмсалатын қатты көміртегінің стехиометриялық шығынын есептеу;
- металдарды тікелей редукциялау процесіне керекті кен-көмір қоспасының арнаулы үлгілерін дайындау және олардан металданған материалдар алу.

АННОТАЦИЯ

Металлургия железа и стали, как известно, является фундаментальной основой индустрии, как источник конструкционного материала - стали. Массовое производство разнообразных марок сталей основано на переработке железорудного сырья, которое по своему химическому и минералогическому составу подразделяется на обычное гематитовое, магнетитовое, бурожелезняковое и комплексное железорудное сырье. Переработка комплексного железорудного сырья имеет важное практическое значение в связи с необходимостью и возможностью извлечения из сырья не только железа, но и ценных примесных металлов.

Титан, аналогично железу, также является распространенным в земной коре металлом и находится в виде оксида TiO_2 . Но в отличие от оксидов железа, диоксид титана имеет многократно высокую химическую прочность. Поэтому его восстановление и получение металлического титана или титансодержащего сплава является проблемной задачей.

На территории Казахстана находятся разведанные и разрабатываемые запасы ильменитовых и титаномагнетитовых руд. Технология переработки титаномагнетитового сырья направлена на выплавку ванадиевого чугуна с возможностью последующего извлечения ванадия. При этом значительную проблему создает восстановление и карбидообразование титана. В связи с этим научные исследования по последовательному восстановлению железа, ванадия, титана, разработка технологии переработки титаномагнетитовых и ильменитовых концентратов по восстановительной плавке является актуальной проблемой.

Целью работы является получение результатов экспериментальных исследований по последовательному восстановлению металлов из многокомпонентной оксидной системы, кинетических характеристик прямого восстановления по ряду металлов – железа, титана (ванадия, марганца, хрома) и получение образцов металла (стали), легированных ценными примесными металлами.

В задачи исследований входили:

- работы по подготовке лабораторных образцов шихты из многокомпонентных оксидных материалов, таких как ильменитовый и титаномагнетитовый концентраты;
- определение количества газифицируемого кислорода оксидов металла в результате протекания восстановительных реакций;
- выполнение расчетных работ по определению и регулированию стехиометрического расхода твердого углерода на восстановление извлекаемых металлов;
- подготовка образцов рудоугольной смеси для проведения процесса прямого восстановления металлов и получения металлизированных материалов.

ABSTRACT

Iron and steel metallurgy as a source of structural material - steel is known to be a fundamental basis of the industry. Mass production of a variety of steel grades is based on processing iron ore raw materials, which, by its chemical and mineralogical composition, is divided into ordinary hematite, magnetite, brown hematite and complex iron ores. Processing of a complex iron ore is of great practical importance due to the need and possibility to recover from it not only iron but also other valuable impurity metals.

Titanium in the form of oxide TiO_2 , like iron, is a wide-spread metal but unlike iron oxides, titanium dioxide has a very high chemical strength. Therefore, its recovery and production of metallic titanium or a titanium-containing alloy is rather a difficult problem.

Kazakhstan has large reserves of ilmenite and titanomagnetite ores being explored and developed now. Russia like Kazakhstan has a large metallurgical complex Evraz "NTMK" and the Kachkanarsky MPP in the Urals producing on the basis of a large titanomagnetite deposit a titanomagnetite concentrate with the content of iron 56.0-62.0%; TiO_2 4,0-5,0%, V_2O_5 0,50-0,6% and Mn 0,12-0,15%. The aim of titanomagnetite technology is in smelting vanadium iron and a further possibility of vanadium recovery. The technology has a significant problem which is in TiC reduction and carbides formation. Consequently scientific research on sequential recovery of iron, vanadium, titanium, the development of the reduction-melting technology for titanomagnetite and ilmenite concentrates is an actual problem.

The goal of research is obtaining study results on successive reduction of metals from multicomponent oxide systems, kinetic characteristics of direct reduction of a number of metals - iron, vanadium, manganese, chromium, titanium and producing metal (steel) samples doped with valuable impurity metals.

Research objectives included:

- Preparation of lab coked charge specimens from multicomponent oxide materials like ilmenite and titanomagnetite concentrates;
- determination of the the amount of gasified oxygen in metal oxides in the result of reduction reactions;
- stoichiometric calculations for determination and regulation of the solid carbon flow rate needed for metal reduction;
- Preparation of ore-coal mixture specimens to be used in the direct metal reduction processes and in production of metallized materials.

МАЗМҰНЫ

| | |
|--|----|
| Кіріспе | 9 |
| 1 Құрамында титаны бар темір кендік шикізатын металлургиялық өңдеу мәселелерінің күйіне шолу | 10 |
| 1.1 Болатты легірлеу | 10 |
| 1.2 Болат легірлеу процесіндегі титанның рөлі | 13 |
| 1.3 Титан-магнетит темір кені шикізатының ресурсы | 14 |
| 1.4 Кешенді титан-магнетит темір кені шикізатын өңдеудің заманауи технологиялары | 15 |
| 2 Технологиялық бөлім | 27 |
| 2.1 Пайдаланылған шихта компоненттерінің сипаттамасы | 27 |
| 2.2 Тәжірибе жүргізуге шихта дайындау реті | 29 |
| 2.3 Пайдаланылған лабораториялық қондырғылар мен жабдықтар | 29 |
| 2.4 Тәжірибелік зерттеулер көрсеткіштерін өлшеу және анықтау әдістемесі | 31 |
| 3 Тәжірибелік зерттеулер әдістемесі | 33 |
| 3.1 Пайдаланылған шихта компоненттерінің сипаттамасы | 33 |
| 3.2 Тәжірибе жүргізуге шихта дайындау реті | 34 |
| 4 Тәжірибелік зерттеулер | 35 |
| 4.1 Таза титан тотығын TiO_2 қатты көміртегімен редуциялау тәжірибелерін жүргізу | 35 |
| 4.2 Темір тотықары мен таза TiO_2 титан тотықтарын қатты көміртегімен редуциялау тәжірибелерін жүргізу | 35 |
| 4.3 Еріген көміртегімен TiO_2 редуциясы | 36 |
| 4.4 Ильменит концентратынан металл тотықтарын еріген көміртегімен редуциялау | 37 |
| 4.5 Тәжірибелік зерттеулер нәтижелерін талдау | 39 |
| 5 Еңбек қорғау | 45 |
| 5.1 Өндірістік факторларды талдау | 45 |
| Қорытынды | 46 |
| Пайдаланылған әдебиеттер тізімі | 47 |
| А Қосымшасы | 49 |

КІРІСПЕ

Қазақстан аумағында өңделетін ильменит зерттелген, бірақ өңделмейтін титан-магнетит кендері кездеседі. Ресей аумағында (Орал ауданында) титан-магнетиттің ірі кен орны зерттелген және өңделеді. Құрамы 56,0-62,0 % Fe; 4,0-5,0 % TiO₂, 0,50-0,6 % V₂O₅ және 0,12-0,15 % Mn-тен тұратын титан-магнетит концентратын Качканар ТБК-ты және Евраз «НТМК» ірі металлургиялық комбинат өндіреді. Химиялық және минералогиялық құрамы күрделі, гематиттік, магнетиттік және кешенді темір кендік шикізаттарды өңдеу нәтижесінде олардан табиғи легіріленген болаттарды тікелей алуды қамтамасыз ететін жаңа прогрессивті технологиялар жасақтау аса маңызды мәселе болып табылады. Ол үшін шикізаттардың құрамында кездесетін бағалы элементтерді керекті мөлшерде, олардан алынатын болаттардың құрамында қалдыруға мүмкіндік беретін технологиялардың ғылыми негіздерін жасау қажет.

Кешенді темір-кендік шикізаттар арасында құрамында V, Ti, Mn және Cr сияқты бағалы металдар кездесетін титан-магнетит, ильменит кендері аса маңызды болып табылады. Титан-магнетит шикізатын өңдеу технологиясы ванадий шойынын балқытып алу және ванадий шойынынан ванадийді бөліп алуға бағытталған. Бұл шикізаттарда кездесетін титан, титан оксиді (TiO₂) түрінде кездеседі және темір тәрізді жер қыртысында кең таралған. Титан оксидінің химиялық беріктігі, темір оксидтеріне қарағанда бірнеше есе артық. Сондықтан титан оксидін редукциялау үлкен қиындықтармен байланысты болады. Осыған байланысты, темір және легірілеуші металдарды тізбектей редукциялау процесін ғылыми зерттеу, титан-магнетит пен ильменит концентраттарын өңдеу технологиясын жасақтау өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыста ильменит сияқты қиын өңделетін концентраттардан металдарды редукциялау үшін жаңа редукциялау механизмі қарастырылған. Осыған байланысты ғылыми зерттеулердің теориялық негіздері металдарды редукциялаудың әзірге белгілі және жаңа механизмдерін іргелі ғылыми ережелердің негізінде талдау арқылы анықталады.

1 Құрамында титаны бар темір кендік шикізатын металлургиялық өңдеу мәселелерінің күйіне шолу

1.1 Болатты легірілеу

Легірілеу процессі деп болаттың құрамына легірілеуші элементтерді легіріленген деп аталатын болатты алу үшін енгізу процессін айтады, яғни болаттың белгілі бір механикалық немесе физика-химиялық қасиетін арттыру үшін белгілі мөлшерде арнайы енгізілетін легірілеуші элементтерді болаттың құрамына енгізу.

Легірілеуші элементтер қарапайым болат құрамында кездеспейтін элементтер немесе кез-келген болат құрамында аздаған мөлшерде кездесетін элементтер (C, Mn, Si, P, S) болуы мүмкін. Өте көп жағдайда легірілеу операциясын қышқылсыздандыру операциясымен қатар жүргізеді (әсіресе егер металды марганецпен, кремниймен немесе алюминиймен легірлесе).

Болаттың қасиетіне легірілеуші элементтердің әсері тұрғысынан легірілеуші элементтерді екі үлкен топқа бөледі:

Бірінші – қатты ерітіндінің γ -аймақты кеңейтетін легірілеуші элементтер. Бұл топқа темірде шексіз еритін элементтер (никель, марганец, кобальт), сондай-ақ, қатты ерітіндінің үздіксіз тізбегінің гоммогенді аймағы жаңа фаза түзілу әсерінен гетерогенді шектелетін құймалар түзетін элементтер (көміртегі, азот, мыс) жатады.

Екінші - γ -аймақты тарылтатын легірілеуші элементтер. Мұнда толық шектелген γ -аймақты темір құймасын түзетін элементтер (бериллий, алюминий, кремний, фосфор, титан, ванадий, хром, молибден, вольфрам), сонымен қатар, тарылған γ -аймақты темір құймасын түзетін элементтер (ниобий, тантал, цирконий, церий) жатады.

Темірдің полиморфизмне легірілеуші элементтердің әртүрлі әсер етуі олардың өздерінің кристаллдық торларының құрылуымен түсіндіріледі.

Бірінші топқа негізінен γ -темір құрылым формасына (изоморфты) ұқсас формадағы элементтер кіреді.

Екінші топқа - γ -темір изоморфты элементтер кіреді.

Болат балқытушыларға сонымен бірге болат балқытқан кездегі легірілеуші элементтің қалай өзгертіндігін білу керек құрамды металл балқытқан кезде легірілеуші материалдың шығынын азайту үшін өте маңызды. Бұл жағдайда өте маңыздысы – легірілеуші элементтердің жоғалуын азайту үшін және легірілеуші элементтердің тотығуы процессінің өнімдері – болатты ластайтын және оның сапасын төмендететін металл емес қоспалардың болатта аз мөлшерде болуын қамтамасыз ететін – легірілеуші қоспалардың оттегімен қажетсіз әрекеттесуін болдырмау қажет.

Болат пен шойынның әртүрлі маркалары, сондай-ақ таза металдар, жартылай өткізгіштер легіріленуге ұшырайды. Мысалы: қоспалар металл (алюминий, никель, хром, мырыш, кобальт және т.б.) және металл емес (кремний, күкірт, фосфор және т. б.). Легірілеуші қоспалар негізгі металға

арнайы қасиеттер беретін бір немесе бірнеше болуы мүмкін. Металдар мен қорытпаларды легірлеудің негізгі мақсаты – ыстыққа төзімділіктің, қаттылықтың, коррозияға төзімділіктің, беріктіктің, иілгіштіктің және басқа да сипаттамалардың өзгеруі болып табылады.

Легірлеу қарапайым температураларда да, жоғары температураларда да түрлі орталарда коррозиядан металдарды тиімді қорғау болып табылады. Қоспалау өте тиімді (коррозияға төзімділікті арттыру мақсатында), егер белсенді және пассивті металдар қосылса. Пайда болған қорытпа агрессивті ортаның әсеріне төзімділігі мен екінші металдың жеңіл бәсеңдеу қабілеті есебінен ерекшеленеді. Мысалы, темірді алюминий мен немесе хроммен қоспалау оның тотығуға кедергісін арттырады.

Болатты легірлеу оның коррозиялық төзімділігін арттыру және кейбір механикалық қасиеттерді беру үшін жүргізіледі. Темір мен легірлеуші элементтер қатты ерітінділерді, ал болатқа металл емес қосындылар мен өзара әрекеттескен кезде – артық фазалар мен металл емес қосындыларды құрайды. Болаттың әрбір маркасы белгілі бір технология бойынша дайындалады және химиялық құрамы стандарттарға сәйкес келуі тиіс. Ресей мен Украинада – бұл қонақ, Германия (ГФР) – DIN, Чехословакия (Чехия) – CSN, Франция – A. F. N. O. R, АҚШ – AISI, Ұлыбритания – B. S., Швеция – SIS, Венгрия – MSZ және т. б. Болаттың отандық белгісі (таңбалау) сандар мен әріптердің үйлесімінен тұрады. Әріптер болаттың осы маркасының құрамына қандай химиялық элемент кіретінін көрсетеді. Сандар оның санын анықтайды. Легірлеуші элементтерге орыс алфавитінен белгілі бір әріп беріледі. Міне, олардың кейбірінің белгілері:

- X-Cr (хром);
- Ф-W (вольфрам);
- N-Ni (никель);
- Г-Mn (марганец);
- С-Si (кремний);
- М-Mo (молибден);
- А-n (азот);
- Д-Cu (мыс);
- Ю – Al (алюминий);
- Т-Ti (титан);
- Б-Nb (ниобий).

Болатты легірлеу үшін пайдаланылатын химиялық элементтің әрбір әріптік белгісінен кейін осы қоспаның концентрациясын көрсететін сандық мән болуы тиіс. Басынан бастап тұрған сан бізге болаттың осы маркасы қанша көміртегінің бар екені туралы ақпарат береді (массаның жүздеген үлесінде. %).

Мұндай номенклатура болаттың құрамын оның атауы (маркасы) бойынша ғана тез анықтауға мүмкіндік береді. Болат құрамында легірлеуші элементтердің қаншалықты болуына байланысты оны: жоғары қоспаланған

болат (10% – дан артық), орташа қоспаланған болат (2,5-10% легірлеуші элементтер), төмен қоспаланған (2,5% - ға дейін) деп жіктейді [1].

Легірленген болаттар ерекше жоғары механикалық қасиеттері бар немесе әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттері бар бөлшектерді дайындау қажеттілігіне байланысты өнеркәсіптің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылды. Негізгі элементтерден (көміртегі, марганец, кремний) басқа қоспаланған болаттар қосымша арнайы қоспалардан тұрады. Болаттың арнайы қоспаларынан никель, хром, вольфрам, кобальт, ванадий, молибден, титан, алюминий, мыс ерекше мәнге ие. Легірлеуші қоспаларға сондай-ақ кремний мен марганецті жатқызуға болады, олардың құрамы болаттағы шекті нормалардан асып кеткен жағдайда, яғни кремний үшін 0,5% және марганец үшін 0,8% жатады. Аталған элементтердің әрқайсысы ерекше қасиеттерге ие болды: титан-қаттылық, тығыздық, ұсақ түйіршікті [2].

Легірлеу болаттың физикалық-химиялық қасиеттерін өзгертуге және коррозияға төзімді, ыстыққа төзімді, магнитті емес, магнитті, ерекше жылу және электр өткізгіштік қасиеттері бар болатты алуға болады. Легірлеуші элементтер салқындатылған аустениттің тұрақтылығын арттыра отырып және шыңдаудың сыни жылдамдығын азайта отырып, қатты салқындатқыш орталарда мартенситті шыңдау кезінде алуға және болаттың қызуын арттыруға мүмкіндік береді. Алайда, мартенситтің қаттылығына легірлеуші элементтер елеулі әсер етпейді. Мартенситтің қаттылығы негізінен көміртегі құрамына байланысты. Бұл легірлеуші элементтер болаттың (хром, марганец, никель, молибден, вольфрам және т.б.) темір атомының мартенситінің кристалдық торында орын ауыстыра отырып, онда үлкен бұрмалаулар жасамайды, ал енгізу түрі бойынша торда орналасқан көміртегінің атомдары торлардың тетрагоналдығын туғыза отырып, оны қатты бұрмалайды ($c/a > 1$). C/a тетрагональдік дәрежесі мартенсите көміртек мөлшері көп.

Механикалық қасиеттердің жақсаруы легірлеуші элементтердің қыздырғыштығына, дәннің ұсақталуына, босату кезінде болаттың нығыздалуын тудыратын процестердің баяулауына қолайлы ықпалымен байланысты. Легірлеуші элементтер оттегіге ұқсастық дәрежесіне байланысты екі үлкен топқа бөлінеді:

Бірінші – оттегіге ұқсастығы темірмен салыстырғанда аз легірлеуші элементтер (никель, кобальт, молибден, мыс). Олар балқытқан және құю кезінде мүлдем тотықпайды және сондықтан оларды металл құрамына балқыту кезеңінің кез-келген уақытында енгізуге болады. Әдетте бұл элементтер металға балқыту процессінің алдында шихтамен бірге енгізіледі. Балқыту және прокаттау кезіндегі құрамында осы элементтер кездесетін қалдықтар, сондай-ақ, осы болаттан дайындалған бұйымдардың қалдықтарын бөлек сақтау және пайдалану керек, себебі біріншіден, пешке таза никель, мыс және т.с.с. (немесе олардың құймаларын) енгізгеннен, құрамында осы қоспалар кездесетін шихтаның қалдықтарын енгізген экономикалық тиімді; екіншіден, егер осындай қалдықтарды кез-келген маркалы болат балқытқан

кезде пешке енгізсе, онда осы болат дайын болған кезде құрамында никель, мыс және т.б. элементтер болады, ал бұл кез-келген жағдайда тиімді емес (кейде зиянды).

Екінші - оттегіге ұқсастығы темірмен салыстырғанда көп легірлеуші элементтер (мысалы, кремний, марганец, алюминий, хром, ванадий, титан). Легірлеу кезінде бұл элементтердің көп жоғалуын болдырмау үшін оларды металға қышқылданғаннан кейін немесе балқыту процессінің ең соңында қышқылданумен қатар енгізеді (көп жағдайда тіпті ковшта, ал кейде тікелей қалыпқа немесе кристаллизаторға).

Осы негізгі екі топ легірлеуші элементтерінен басқа металға енгізу денсаулыққа зияны тиуі мүмкін болуына байланысты металдар пайдаланылады, себебі бұл металдардың булары немесе олардың қосылыстары зиянды.

Мұндай элементтерге күкірт, қорғасын, селен, теллур жатады. Бұл элементтерді металға болатты құю процессінде тікелей енгізеді және міндетті түрде арнайы қауыпсіздік шаралары қолданылады. Легірлеуші қоспаларды металға не таза түрінде (таза мыс, таза алюминий, никель және басқалар), не балқыма түрінде (ферросилиций, ферромарганец, ферроалюминий және басқалар), не қосындылар түрінде (ванадий тотығы, марганец кені, кальций молибдаты және басқалар) енгізеді.

Барлық жағдайда болаттың өзіндік құнын арзандату үшін құрамында қажетті элементтер бар арзан қалдықтардың (шлак, кен) максималды мөлшерін пайдалануға тырысады.

1.2 Болат легірлеу процессіндегі титанның рөлі

Алюминий қорытпаларынан 3 есе берік, магний қорытпаларынан 5 есе берік және кейбір арнайы болаттардан асып түседі, ал олардың тығыздығы жағынан қарағанда әлдеқайда аз. Сондықтан титан мен оның негізіндегі қорытпалар әуе және кеме жасауда, ғарыш техникасында кеңінен қолданылады. Бұдан басқа, титан мен цирконий қара және түсті қорытпаларға легірлеуші қоспалар ретінде де, экстремалды жағдайларда жұмыс істеуге қабілетті конструкциялық материалдардың негізі ретінде де пайдаланылады.

Болатты қоспалау және шойындарды модификациялау үшін әдетте ферротитан мен ферроцирконий (құрамында 20-40% Ti немесе Zr бар темір бар қорытпалар) қолданылады. Болатқа қосылған 0,1% Ti оның қаттылығы мен икемділігін арттыруға ықпал етеді. Мұндай болат рельстерді, вагон осьтерін және т.б. дайындауға келеді [3].

Титан - темір мен интерметалды қосылыстар Fe_2Ti және $FeTi$ – балқу температурасы шамамен 1500 °C және 1480 °C. Титан тек 3100 °C кезінде еритін қатты TiC карбидін құрайды. Бұл карбид қалыпты қыздыру үшін аустенитке ауыспайды, сондықтан белсенді көміртектің мөлшерін азайтады.

Титанның болаттың қасиеттеріне әсері бүкіл көміртекті TiC карбидіне ауыстырғаннан кейін пайда болады. Титанның қатысуымен беріктілік қасиеттері өседі және болаттың пластикалық қасиеттері төмендейді. Осылайша, марганецті кеме жасайтын болатқа 0,02% Ti енгізген кезде беріктілік шегі 1-2%, төмендеген кезде 1-2 кг/мм² өседі. Ол болаттың дәнекерленуін жақсартады. Берік нитридтердің, оксидтердің және сульфидтердің пайда болуына байланысты титан астықты ұсақтауға жақсы әсер етеді. Темір мен қосылысы тотықтардың қатарын құрайды, олардың ең бастысы TiO₂, Ti₂O₃ және TiO болып табылады. Төменгі тотықтар негізгі сипатқа ие, металл қостотығы – амфотерный. Fe·TiO₂ жүйесінде балқытуда ыдырайтын екі қосылысы бар (шамамен 1470 °C кезінде): 2 FeO·TiO₂ және FeO·TiO₂ (ильменит). Титан тотықтарының алуан түрлілігіне байланысты, қышқылдандыру өнімдерінің құрамы TiO₂ титанының шала тотығына дейін титанның ең аз шығыны кезінде ильмениттен өзгереді, ол 2930 °C кезінде балқытын берік титан нитридін құрайтын болаттағы азоттың құрамына үлкен әсер етеді. Титан мен қышқылданған немесе қоспаланған болатта титан нитридтері алтын түстес бояуға тән кубтық пішінді кристалл түрінде немесе темір мен көміртегінің құрамына байланысты әртүрлі боялған дөңгелек пішінді қоспа түрінде кездеседі. Күкірт пен титан қосылысы ауыспалы құрамның екі сульфидін құрайды: TiS₂ және TiS₃. Оның бейтараптандыру қабілеті марганецтен үш есе көп. Болат металлургиясында негізінен ферротитан түрінде қолданылады [4].

1.3 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 [5]:

ильменит FeTiO₃ (36,8 % Fe, 31,6 % Ti; 36,6 % O) ~ 30 %;

магнетит Fe₃O₄ немесе FeO·Fe₂O₃ (74,4 % Fe; 27,6 % O) ~ 50 %;

гематит Fe₂O₃ (70 % Fe; 30 % O) ~ 15 %;

титан-магнетит Fe₂O₃·TiO₂ (бай кендерде 10-17% TiO₂, кедей кендерде 5-8% TiO₂).

Ильменит әдетте магнетит шикізатының құрамында кездесетін минерал. Ильменит – темір титанаты FeO·TiO₂, аса кеңінен таралған минерал. Алғаш рет ол Уралда, Ильмен тауында байқалды, түсі қоңыр немесе кара-қоңыр, тығыздығы 4,56-5,21 г/см³. Желге ұзақ мүжілуі кезінде ильменит аризонит (Fe₂O₃-3TiO₂) пен лейкоксенге (TiO₂·nH₂O) өзгереді. Бұл кейбір ильмениттерде TiO₂ аса жоғары мөлшерімен түсіндіріледі (52,66 % TiO₂) [1]. Ильменит концентраттары әдетте шамамен 60% титан қостотығынан, 23%-тен көп емес темір (II) тотығынан және 2 %-тен көп емес кремний қостотығынан тұрады [5].

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 [6].

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. 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.

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]. Ақмола обласы Жарқайын ауданында орналасқан Масаль кенорнының қоры 729 155 727 тонна, темірдің орташа мөлшері – 15,82% титан-магнетиттік кен орны болып табылады.

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 болып келеді.

1.4 Кешенді титанмагнетит темір кені шикізатын өңдеудің заманауи технологиялары

Титан-магнетит 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. Осы сатыда домна

шихтасына титанмагнетиттерді қарапайым теміркені шикізатының қоспасымен енгізеді, нәтижесінде титан оксиді аз домна шлактары алынады және балқыту процесі кедергісіз жүреді.

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. 1900 ж. Уралда Юбрышка титанмагнетит кенорнының негізінде домнада шойынды балқыту зауыты құрылды. Бірақ домнада балқытуда қиын балқитын юбрыш кені пайдаланылғандықтан зауыт жұмысын тоқтатты. 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. 50-ші жылдары көптеген титан-магнетит кенорындарының бағалануы мен барлануы жүргізілді. Бірақ титан мөлшері төмен Гусевогор кенорнының кендері өңдеуге арналған Қашқанар ТБК ғана іске қосылды, бұл ванадий тапшылығын толтыруға және теміркені базасын кеңейтуге мүмкіндік берді [9].

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

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 өңдеу 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 нитридтерін (TiN) түзеді:



TiC түзілгенде үлкен жылу бөлінеді (239,694 кДж/моль). Оның түзілуіне көміртегінің TiO₂-ң әрекеттесуі жағымды әсер етеді. Түзілетін қосылыстардың балқу 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 шлаққа 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.

Қашқанар типті кендерді магниттік сепарация тәсілімен байытады. 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.

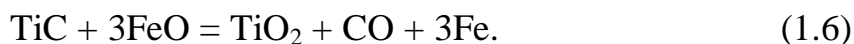
Уралмеханобр зерттеулерінің көрсетуі бойынша, Қашқанар ТБК-да қолданылатын технологиялық байыту сұлбасында, титан, магниттік сепарацияның екінші және үшінші сатыларындағы қалдықтарда, ильменит түрінде шоғырланады. Осы қалдықтардан бөліп алу дәрежесі 4,42%, құрамында титан қосоксидінің мөлшері 41,92-43,96% болатын ильменит концентратын бөліп алу сұлбасы жасалды. Бір уақытта домнада балқыту үшін құрамы 26-27 % Fe, 7,5 % TiO₂ 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. 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. 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. Алайда, олардың жоғары құны, қамту күрделілігі, алдын-ала дайындалуы мен шихтаға енгізілуі, сонымен қатар домна пешінің футеровкасына кері әсері, берілген технологияны ендіруге 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. 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. Сол жылдары Уралдың темір-титан кендерін металлургиялық бағалау мен өңдеу бойынша зерттеулер басталды. Бұл жұмыстар үш бағытта жүрді: домнада балқыту, электрлі балқыту және темірді тікелей алу. Аса толық зерттеулер, Кусинск ильменит-магнетит кенорнының байытылмаған кендерін домнада балқыту, 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. Алайда, титан мөлшері жоғары ($> 50\% \text{TiO}_2$) 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. Осы себептен ошақтың үйілуі болады, балқыту өнімдерінің шығарылуы, шлак фурмаларының күйімі күрделенеді. Пештің жылулық күйін реттеу бойынша тек арнайы шаралардың жүргізілуі, 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, «Қараөткел», «Бектемір» (Сәтбаев), «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 м^3 -қа 20-50 кг 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% TiO_2 болады. Бұл кезде орнатылғандай, «Бектемір» (Сәтбаев) кенорының кендерінде 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% TiO_2) пен коллективті концентраттарды бөлу арқылы гравитациялық және магниттік сепарацияны қамтиды. Сәтбаев кенорының ильменит концентраты темір тотығының жоғары мөлшерімен және ванадийдің 0,6% дейін мөлшерімен сипатталады. Сәтбаев кенорының ильменит концентраттарының физика-химиялық және металлургиялық қасиеттерін зерттеуге отандық авторлардың көптеген жұмыстары арналған.

Ильменит концентраттарын пештен тыс алюминотермиялық редуциялау 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. Жұмыс деректері бойынша, ферротитан өндірісінің көлемі, алюминотермиялық қорытпалардың жалпы шығарылуының 64%-ын құрайды. Ильменит концентратын алюминиймен редуциялау 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 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, TiO_2 белсенді қышқыл тотық

болғандықтан, перовскит ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$) түзілуіне әкеледі. Осы себептен, балқымада TiO_2 активтілігі төмендейді және титанның редукциялану дәрежесі азаяды. Шихтада әктастың оңтайлы мөлшері, берілетін алюминий массасының 20%-ы болып табылады. Негізінен соңғы шлак үш тотықтан Al_2O_3 , TiO_2 және CaO тұрады (олардың қосындысы 95-99% дейін жетеді).

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.

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 шлақты 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 редукциялау реакцияларынан жылу бөліну нәтижесінде, шығындалатын электродтың балқуы жүреді. Редукцияланған 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 редукционермен қоспасын алдымен қыздырады және оның бір бөлігі көлбеу айналмалы пеште редукцияланады, ал кейіннен электр пешінде балқытылады. Майда ұсақталған концентраттардың редукционермен қоспасын, айналмалы пешке тиеу алдында брикеттейді. Күйдіру процесінде титан қостотығының Ti_2O_3 дейін редукциялануынсыз, темір тотықтарының редукциясы жүреді. Екінші

сатыда, металл мен шлакты бөліп алу мақсатында, брикеттерді күйдіру кезінде алынған пісірінділерді доғалы электр пешінде редуционерсіз балқытады. Мұндай шарттарда балқу температурасы 1550 °С болатын шлактар түзіледі.

Әдіс ильменит концентраттары үшін зертханалық шарттарда және Пудожгор мен Медведев кенорнының титан-магнетит пен коллективті концентраттары үшін тәжірибелі-өнеркәсіптік шарттарында зерттелді. Редукциялау сатысы үшін айналмалы пештерді, қайнау немесе аспалы қабатты аппараттарды 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, сонымен қатар Жаңа Зеландияда темір құмдарының темір-титан концентраттарын өңдейді. "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 редуциациялау үшін өлшемі (4x60) м СЛ-РН типті он құбырлы айналмалы пештерді пайдаланады [10]. Айналмалы пешке кенмен қатар, көмір, доломит және кварц тиейді:

2.1 Кесте – 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 редуциациялану 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, шлактың сұйықтай қозғалғыштығы нашарлайды, ал $FeO > 1,5$ % кезінде онымен ванадий жоғалымы ұлғаяды. Титан шлактары үйіндіге жіберіледі.

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, шлакты 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 [11]. 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 тиейді. 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, мұнда алдын-ала металдандыру үшін айналмалы құбырлы пештердің орнына шахталы пеште редуциялау арқылы Вибберг-Седерфорс процесін пайдаланады [12].

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 мен Танганьикада Лиганда кенорнының кендерін балқыту үшін пайдаланады [13]. 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. Редукциялау үшін айналмалы пештер, қайнау қабаты пештері немесе шахталы пештер жиі пайдаланылады. Редукциялау сатысында шахталы тигельдер [15] мен индукциялық пештерді пайдалану нұсқалары да мәлім.

Шлак фазаларынан редукцияланған 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. Сілтілі және сілтілі-жер металдар тұздарының қосылуы редукциялау 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, жұмыста ұсынылған технология бойынша 93 % дейін бөлінуімен 93,3 % Fe болатын магниттік фракция алу мүмкіндігі бар; магниттік емес фракцияда 4,8 % Fe, 84,2 % TiO₂ кездеседі. Араласпайтын қабаттар әдісі бойынша, үлкейтілген масштабта, авторлармен жүргізілген сынақтарда 97 % темір концентраты мен 80 % TiO₂ болатын қалдықтар алынды.

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

Көрініп тұрғандай, редукциялаудан кейін темірді магниттік бөліп алу тиімділігі, ауқымды дәрежеде түзілетін металдық фаза түйіршіктерінің ірілігімен анықталады. Осыған байланысты темір-титан кендерін сфероидтау бойынша [16] 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 [17]. 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, редукцияланған темір бөлшектерінің коагуляциялануына дейін редукциялайды. 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 редукциялап балқыту тәсілі – Штюрсельберг тәсілі [18] темір-сазбалшық шикізатын өңдеу үшін қолданылған. Бұл тәсілде, редукциялау зонасының салыстырмалы төмен температурасы мен пеш газдарының тотықтырғыш сипатына байланысты, титан тотықтарының редукциясы 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 [19], Штюрсельберг процесі өнеркәсіптік мәнге ие және домна процесімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие (редукциялау 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.

Берілген өңдеу тәсілінде титан-магнетит (немесе магнетит) концентраттары содамен пісіріледі, кейіннен ванадийді пісіріндіден сумен немесе қышқылмен сілтіледі. 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. Мәселен, Бушвельд массивінде кен алуды ұлғайтқан кезде, одан бас тартты және екі сатылы балқытуға ауысты [20].

Отанмаки кәсіпорнында құрамында 35-40 % $Fe_{общ}$, 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 % $Fe_{общ}$, 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.

2 Технологиялық бөлім

2.1 Пайдаланылған шихта компоненттерінің сипаттамасы

Тәжірибелік зерттеулерді ұйымдастыру мен іске асыру үшін кешенді ильменит (Сәтбаев кенорны), сонымен қатар агломерация процесінің қалдықтары (окалина) пайдаланылды. Кешенді кен құрамында темір тотықтарынан басқа, легірлеуші марганец, хром, ванадий, титан 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 және ғылыми әдебиеттерде редукциялау процесінің механизмі айқындаушы фактор ретінде газды редукционерлердің CO , H_2 адсорбциясын негізге алатын адсорбциялы-автокаталитикалық механизм [21] тұрғысынан түсіндіріледі. Бұл механизм бойынша қатты көміртегінің тек жанасу-диффузиялық әрекеттесуі байқалатындықтан рөлі ескерілмеген. Алайда, біз білетіндей, жоғары аталған қиын редукцияланатын тотықтар CO және H_2 газдарымен редукциялау потенциалының жетіспеушілігіне байланысты айтарлықтай редукцияланбайды. Мұның өзі, кешенді кендерді редукциялық өңдеуде адсорбциялы-автокаталитикалық механизмін қолдану мүмкін еместігін көрсетеді.

Көміртегінің металл тотықтарымен әрекеттесуінің мүмкіндіктері тәжірибе жүзінде анықталды [22] 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 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 – MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 қатар, титан тотығының TiO_2 жоғары

химиялық беріктілігі үлкен мәселе болып қалуда. Себебі легірлеуші металдар тотықтарының арасында аса жоғары химиялық беріктік TiO_2 тән. Егер темірдің төменгі тотығы FeO 1000-1200 К температурада CO газымен де, қатты көміртегімен де жақсы редуцияланса, онда MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 тотықтары CO газымен айтарлықтай тиімді редуциялана алмайды, ал қатты көміртегімен аса жоғары температурада редуцияланады.

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

| Материалдардың атаулары | Химиялық құрамы, % | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|-------|------|------------------|------|------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|-------|------|------|
| | Fe | FeO | Mn | SiO ₂ | CaO | MgO | V ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 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 | - | - |
| 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 °С температурада басталады. Көрсетілген металдардың температуралық деңгейі мен тікелей редуциялану кинетикасы арасындағы мұндай айырмашылық, титан-магнетит концентраттарын өндеуде 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 реттеу арқылы 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 жоғарылауына 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 Сәтбаев ильменит концентраты, Қашқанар титан-магнетитті концентраты (агломерациялық қалдық), АрселорМиттал Теміртау окалинасы мен НТМК окалинасы қолданылды. Олар негізінен Fe, Mn, Cr, V және Ti тотықтарынан тұрады.

Концентраттардың химиялық құрамы бойынша реттік фазалық түрлену қағидасы бойынша редуцияланатын металл тотықтарынан газдалатын оттегі мөлшері анықталды [23].

Концентраттарды ~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 $Fe_2O_3 - FeO$ дейін, $MnO_2 - MnO$ дейін, $V_2O_5 - V_2O_3$ дейін, $TiO_2 - Ti_2O_3$ дейін. $Cr_2O_3 - Cr$ дейін, $V_2O_5 - V$ дейін және $TiO_2 - Ti$ 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 лабораториялық қондырғылар мен жабдықтар

Ұсақталған шихта компоненттерін алу бойынша. Ұсақталған материалдарды алу үшін лабораториялық 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 редукциялау кезінде газдалатын оттегі мөлшері мен тотықты компоненттер бірлігіне редукциялау реагенттерінің – ағаш көмір мен түйіршіктелген шойын шығыны анықталды.

Бұл кезде, тікелей редукциялау барысында $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_{\text{мет}}$, $\text{MnO}_2 - \text{MnO}$, $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$ сияқты тотықтар оттегісі бірінші кезекте газдалатынына көңіл бөлінген. $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$, $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}$ және $\text{TiO}_2 - \text{Ti}$ 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.

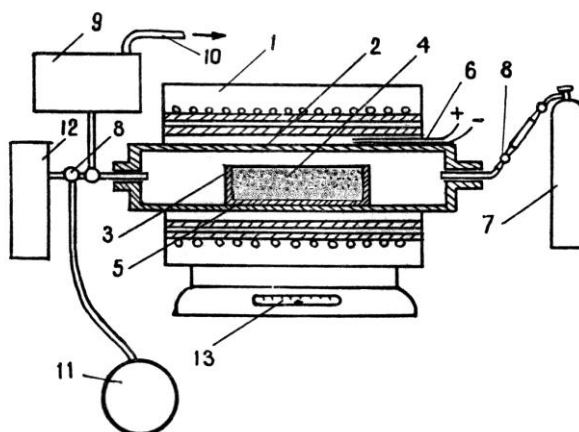


2.1 Сурет – Зертханалық ұсақтағыш



2.2 Сурет – СУОЛ-044 12-М2 электрпеші

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.



1 – кедергі электр пеші; 2 – реакциялық түтікше; 3 – шихта тиеу науасы; 4 – ұсақ дисперсті материалдардың редуционермен 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

Сурет 2.3 – Металдандыру құрылғысы

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

2.4 Тәжірибелік зерттеулер көрсеткіштерін өлшеу және анықтау әдістемесі

Газ талдағыш, газ қоспасында CO және CO_2 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 крандардан тұрады.

CO_2 газын сіңіру 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 газ үш рет өткізіледі. Егер бірнеше рет қайталанатын процестен 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 Cu_2O 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 CO және CO₂ тұрады. Демек, CO₂ ерітіндімен жұтылады, газдың көлемнің азаюы негізінде қалған газ – CO үлесін есептейміз.

3 ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР ӘДІСТЕМЕСІ

3.1 Пайдаланылған шихта компоненттерінің сипаттамасы

Тәжірибелік зерттеулерді ұйымдастыру мен іске асыру үшін кешенді ильменит (Сәтбаев кенорны), сонымен қатар агломерация процесінің қалдықтары (окалина) пайдаланылды. Кешенді кен құрамында темір тотықтарынан басқа, легірлеуші марганец, хром, ванадий, титан 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.

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.

Сәтбаев концентраты негізгі тотық TiO_2 болып табылады. Темір концентрациясы 32,53 % екі тотықтан $Fe_2O_3 = 26,67 \%$ және $FeO = 16,5 \%$ 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 – MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 қатар, титан тотығының TiO_2 жоғары тотықтарының арасында аса жоғары химиялық беріктік TiO_2 тән. Егер темірдің төменгі тотығы FeO 1000-1200 К температурада CO газымен де, қатты көміртегімен де жақсы редукцияланса, онда MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 тотықтары CO газымен айтарлықтай тиімді редукциялана алмайды, ал қатты көміртегімен аса жоғары температурада редукцияланады.

Тотықтардың химиялық беріктілігі бойынша, жеке тотықтардың қатты көміртегімен редукциясы температураның әртүрлі деңгейлерінде жүреді. Аталған тотықтардың арасында TiO_2 редукциялау процестерін ұйымдастыру бойынша ерекше орын алады. Титан редукциясы тек 1250 °С температурада басталады. Көрсетілген металдардың температуралық деңгейі мен тікелей редукциялану 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 редукциялаудың анықталған тәсілдемесі мен сипатталған жүйеге кіру кезінде қатты көміртегінің күйін реттеу арқылы 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 донорлық-акцепторлық байланыстың сөзсіз әлсіреуіне және екінші жағынан – көміртегінің қатты бөлшектерінің сыртқы бетінде электрондар ағыны тығыздығының жоғарылауына 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.

3.2 Тәжірибе жүргізуге шихта дайындау реті

Бастапқы шихта компоненттері ретінде Сәтбаев ильменит концентраты, АрселорМиттал Теміртау окалинасы қолданылды. Олар негізінен Fe, Ti, Mn, Cr және V тотықтарынан тұрады.

Концентраттардың химиялық құрамы бойынша реттік фазалық түрлену қағидасы бойынша редуцияланатын металл тотықтарынан газдалатын оттегі мөлшері анықталды.

Концентраттарды ~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 $Fe_2O_3 - FeO$ дейін, $TiO_2 - Ti_2O_3$, $MnO_2 - MnO$ дейін, $V_2O_5 - V_2O_3$ дейін, дейін. $Cr_2O_3 - Cr$ дейін, $V_2O_5 - V$ дейін және $TiO_2 - Ti$ 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.

4 ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР

4.1 Таза титан тотығын TiO_2 қатты көміртегімен редуциялау тәжірибелерін жүргізу.

Теориялық зерттеулер бөлімінде көрсетілгендей, ильменит және титан-магнетит концентраттарын редуциялап балқыту мәселесі TiO_2 жоғары концентрациясымен байланысты. Көрсетілген концентраттардың негізгі массасын темір және титан тотықтары құрайды. Сондықтан, ең бастысы темір мен титанды тікелей редуциялау 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 араластырдық. 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 жоғарылатылды. Оқшауланған ұяшық орнатылған лабораториялық пеш газ есептеуішпен және газ талдағышпен байланысқан. Температураны жоғарылатқан кезде газдың бөлінуі 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 редуциялану реакцияларының айқын көрінісінің жоқтығын көрсетеді.

4.2 Темір тотықтары мен таза TiO_2 титан тотықтарын қатты көміртегімен редуциялау тәжірибелерін жүргізу

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 редуциялау процесінен

алынған өнім - CO және CO₂ 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 редукциясының аяқталғандығын білдірді. Титан туралы айтатын болсақ, бұл температурада оның тек аз бөлігі редукцияланады.

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

4.1 Кесте – 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 |

4.3 Еріген көміртегімен TiO₂ редукциясы

Редукциялаушы реагент ретінде шойын пайдаланылған тәжірибелік зерттеулер орындалды. Шихтадағы редукцияланатын металл бірлігіне негізделіп есептелген газдалатын оттегінің мөлшеріне жұмсалатын қатты көміртегінің стехиометриялық мөлшерін анықтадым. Редукциялаушы реагент ретінде түйіршіктелген шойын қолданылатындықтан, қанша шойын жұмсалатындығын есептедім. Нәтижесінде, 100гр.÷12гр. массалық қатынаспен түйіршіктелген шойын мен химиялық таза TiO₂ шихтасы дайындадым. Алынған және дайындалған шихтаны, газ – реакция өнімдері - CO, CO₂ 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 редукциясы мен легірлеуші металдар тотықтарының бір бөлігінің редукциясының 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.

4.2 Кесте – 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 |

4.4 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 ұнтақтады және химиялық құрамы бойынша металл тотықтарын редуциялау кезінде газдалатын оттегінің мөлшерін анықтады. 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 редуциялануы процесінің 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 анықтады. 100 гр. түйіршіктелген шойын мен 45 гр. тотықты компоненттерден тұратын қоспаны 1150 °C температурада металдандырылды. Түйіршіктелген шойын мен тотықты компоненттер арасында әрекеттесу процесінің көрсеткіштері мен экспериментті жүргізу уақытын үздіксіз тіркелді (кесте - 4.3).

4.3 Кесте – Сәтбаев ильменит концентратын еріген көміртегімен редуциялау кезіндегі эксперименттің нәтижелері

| № п/п | Уақыт, мин | Т, °C | V _{газ} , дм ³ | Газдың құрамы, % | | $\Delta O_{(CO)}$, г | $\Delta O_{(CO_2)}$, г | ΔO_i , г | ΔO , г | R | W _B · 10 ⁻³ , мин ⁻¹ |
|-------|------------|-------|------------------------------------|------------------|----|-----------------------|-------------------------|------------------|----------------|-------|---|
| | | | | CO ₂ | CO | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 0 | 850 | Газ бөлінуінің басталуы | | | | | | | | |
| 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 |

4.3 - Кестенің жалғасы

| | | | | | | | | | | | |
|----|----|-------------|------|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 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 | 1170 | 0,2 | 6,5 | 93,5 | 0,018 | 0,134 | 0,152 | 4,66 | 0,98 | 0,003 |

Алынған металл үлгілерінің талдауы 4.4 кестеде көрсетілген.

4.4 Кесте - 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.

4.5 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 редукциялаушы 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.:

$$\Delta O_{(CO_2)} = 1,4285 \cdot 10^{-2} \cdot V \cdot CO_2, \text{ гр.} \quad (4.6)$$

$$\Delta O_{CO} = 0,7142 \cdot 10^{-2} \cdot V \cdot CO, \text{ гр.} \quad (4.7)$$

Олардың қосындысы:

$$\Delta O = \Delta O_{(CO_2)} + \Delta O_{CO}, \text{ гр} \quad (4.8)$$

мұндағы V – белгілі бір уақыт аралығында газ көлемі, дм^3 ;

CO_2, 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 келтекұбырды өлшеу жүйесінен босатады. Ar келтекұбыр 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:

$$R = \Delta O / \Sigma O_{\text{ш}}, \quad (4.9)$$

мұндағы ΔO – CO және 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:

$$\omega_R = \Delta R / \Delta \tau, \quad (4.10)$$

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

а) Таза тотықтар 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°C температурадағы әрекеттесуі тексеріліп, редуциялық реакцияның жүрмейтіндігі анықталды.

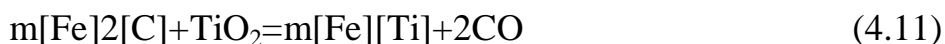
б) Келесі тәжірибеде сол таза TiO_2 оксидке прокаттық окалина және де стехиометриялық мөлшерде көміртегін араластырып шихта дайындадық, 1150°C температурада жасалған жұмысты қайталадық. Оның нәтижесінде

темірдің толық металдануы және үстіне титанның металл фазасындағы мөлшерінің 0,3 %-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 металлдарды редукциялануына әсер ететіндігін дәлелдеді.

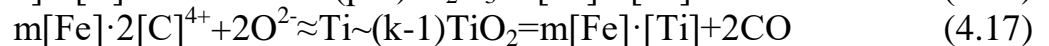
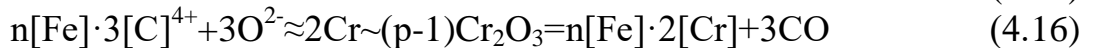
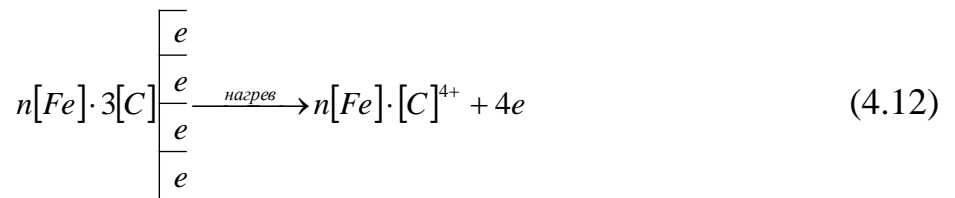
в) Ильменит концентратын мен прокаттық окалина қосылып жасалған шихтаны еріген көміртегімен редукциялау реакциясының жүруі келесі жағдайлармен түсіндіріледі. Темір мен титан тотықтарының химиялық беріктілігі бойынша, олардың қатты көміртегімен редукциясы температураның әртүрлі деңгейінде жүреді. Темір, 1000 °С температурада металды күйге дейін айтарлықтай толық редукцияланады, ал титан TiO_2 тотығынан 1150 °С температурада енді ғана редукциялана бастайды. Көрсетілген металлдардың 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 ерітіндіде 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.



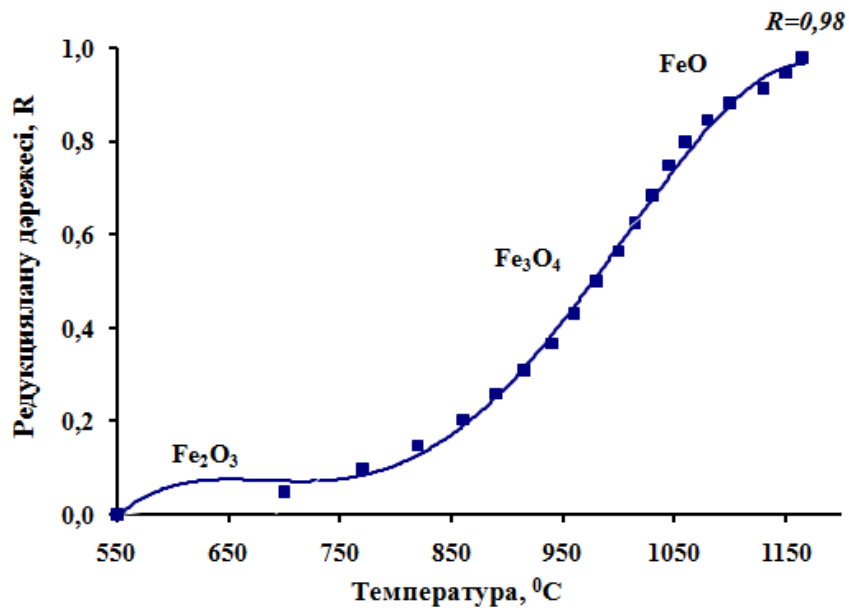
Осы реакциялардың өту механизмі келесі ретпен сипатталуы мүмкін



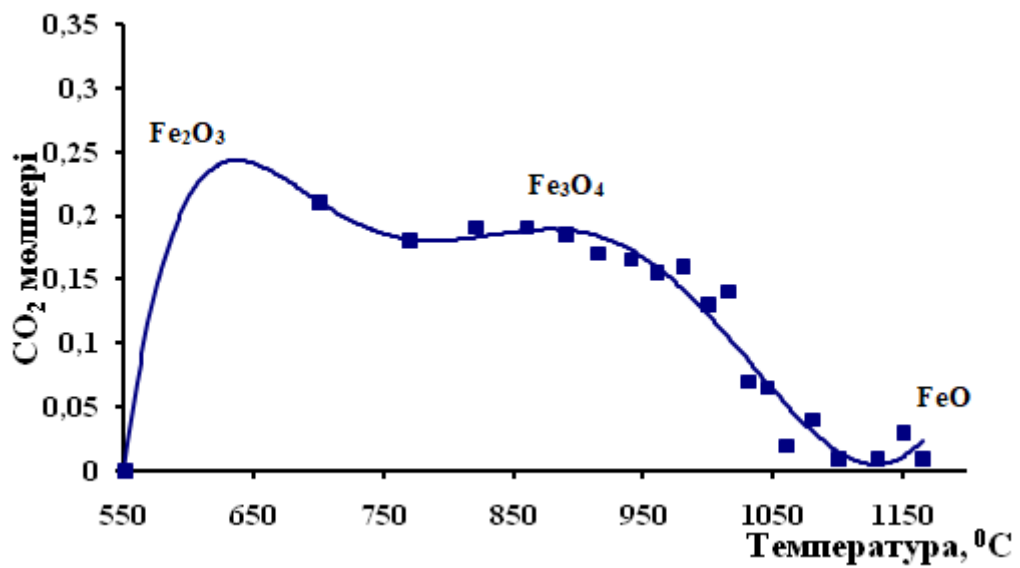
Жаңа қосылыстардың (молекулалардың) нақты түзілуінің алдында, әдетте электрондар мен иондардың аса ұсақ және жеңіл бөлшектерінің қозғалысы жүреді. Іргелі ғылым деректеріне сәйкес, кез-келген химиялық қосылыс диссоциацияға ұшырайды. Көптеген химиялық қосылыстар (тотықтар, сульфидтер, сульфаттар, карбонаттар) 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 диссоциация-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.

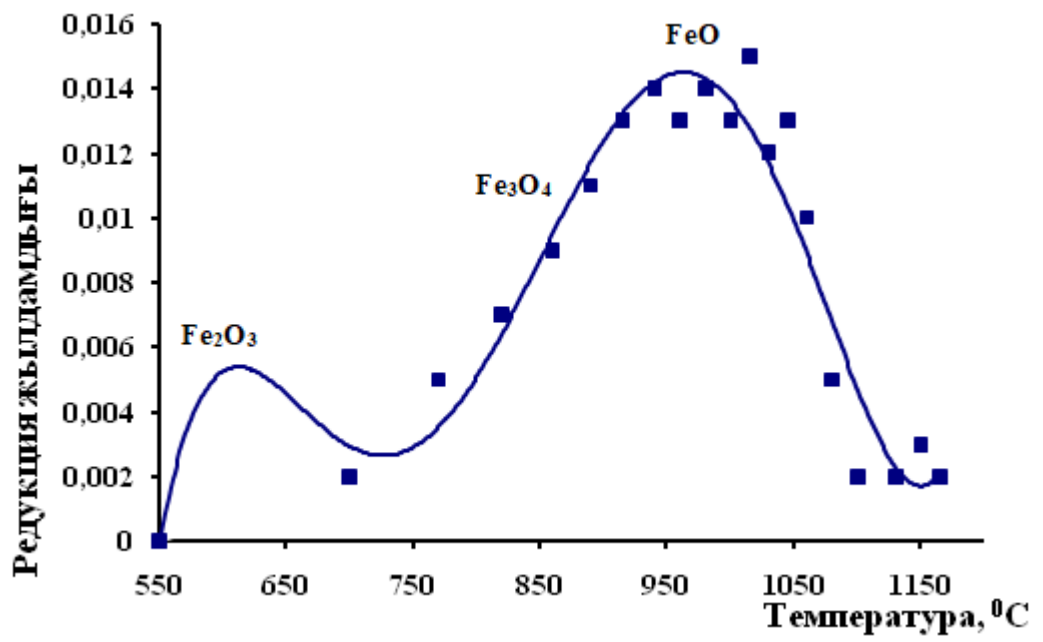
Алайда, ильменит концентратынан титанның еріген көміртегімен толық редуциялануы айтарлықтай жүзеге асырылуы мүмкін емес. Сондықтан шихтада TiO_2 массалық үлесін шектеу үшін, шихта құрамына прокаттық окалина қосып темір тотығының массалық үлесін ұлғайту қажет.



4.1 Сурет - Fe редукциялануының температураға тәуелділігі



4.2 Сурет - Бөлініп шыққан газдың CO_2 мөлшерінің температураға тәуелділігі



4.3 Сурет - Редукция жылдамдығының температураға тәуелділігі

5 Еңбек қорғау

Осы дипломдық жұмыстың бөлімі ҚР-ң келесі заңдарына сүйене отырып жазылған:

- 1) "Қауіпсіздік және еңбек қорғау заңы" 28.02.2004 жылдан;
- 2) "Қауіпті өндірісті объектілердегі өндірістік қауіпсіздік туралы заңы" 03.04.2002 жылдан №314-11ҚРЗ;
- 3) "Өрт қауіпсіздігі туралы заң" 22.11.1996 жылдан;
- 4) "ҚР-ғы еңбек туралы заң" 10.12.1999 жылдан №493-І ҚР еңбек туралы заң (ҚР заңдарына өзгертулер енгізілген 06.12.2001 жылдан №260-11; 25.09.2003 жылдан № 484-ІІ).

5.1 Өндірістік факторларды талдау

Бұл дипломдық жұмыстың ғылыми - зерттеу жұмыстары Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің №21 зертханасында жүргізілді.

- лабораториядағы уландырғыш және өрт-жарылыс қаупі бар қасиеттеріне ие материалдармен, жабдықтармен, реактивтермен, техникалық өнімдермен және реакция өнімдерімен жұмыс кезінде;

- электр қыздырғыш приборлар (магнитті электрараластырғыш, рН – метр, автоматты титрлеу блогы, құбырлы пеш);

- токтың мезеттік тежелуі немесе кернеудің тез көтерілуі салдарынан электр жабдықтарының істен шығу кезінде электр тогымен жарақат алуы мүмкін.

Өндірістік қауіп пен мамандыққа катысты зиянды факторлар:

- электр тогы;
- қолайсыз метеорологиялық жағдайлар (қалыпсыз температура және ауа ылғалдығы, атмосфералық қысым);
- қызып тұрған жабдықтар мен материалдар;
- зиянды заттармен ауаның ластануы;
- шу және сілкінулер, ультрадыбыстар;
- жанғыш және қопарылғыш материалдар және заттар;
- жабдықтар және ғимараттардың бұзылуы.

ҚОРЫТЫНДЫ

Ильменит концентраттарын өңдеу технологияларына шолу жасалып, олардың жетістіктері мен келешегі көрсетілді. Титан-магнетитті концентраттарды дәстүрлі екісатылы технологиямен өңдеу, біріншіден, кесектелген титанмагнетитті шикізатты алдымен домна пештерінде редуциялап-балқыту арқылы шойын қорытып алу болса, екіншіден, шойынды конвертер пешінде тотықтандырып-балқыту арқылы жүреді. Кесектелген шикізатта титан оксидінің TiO_2 үлесі жоғарылаған сайын қатты фазада редуциялық процестің жүруі және титан карбидінің түзулуіне байланысты шлак түзілу режимі қиындайды. Белгілі технологиялардың осындай қиыншылықтарын ескере отырып, диссертациялық жұмыста титан-магнетитті концентраттын жаңа технологиямен өңдеу әдістемесі жасалды.

Ильменит концентратының құрамындағы темір және химиялық беріктігі жоғары металл оксидтерін қатты көміртегімен тікелей редуциялау әдістемесі жасақталды. Әдістеменің негізгі ерекшелігі оксидті титан-магнетитті концентратпен көміртегіні стехиметриялық мөлшерде араластырып, қоспаны 1,0 мм фракцияға дейін ұнтақтау. Бұл жағдайда редуциялық процестің жүруі топохимиялық (диффузиялық) режимнен кинетикалық режимге ауысты.

Темірдің және легірлеуші металдардың қатты көміртегімен тізбектей-фазалық редуциялану процесінің кинетикалық көрсеткіштері кесекті шикізаттардың газбен редуциялану процесінің көрсеткіштерімен салыстырғанда тиімді екендігі анықталды. Қатты көміртегімен дисперсті шихта қоспасынан Fe ($\eta_{Fe}=0,90-0,98$), Mn ($\eta_{Mn}=0,70-0,80$), Cr ($\eta_{Cr}=0,80-0,85$), V ($\eta_V=0,80-0,9$) және Ti ($\eta_{Ti}=0,33-0,5$) кешенді редуцияланатындығы анықталды.

Қатты көміртегімен темірдің және легірлеуші металдардың тікелей редуциялану процесі 1100-1150 °C жүргізіліп металданған сапалы өнім алынды.

Металданған өнімдерді жоғары температурада 1600-1650 °C Тамман пешінде редуциялап-балқыту арқылы табиғи легіріленген болат алынды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Информационный портал. Все о коррозии//Электронная версия на сайте <https://www.okorrozii.com/legirovanie.html> (дата доступа к сайту 12.03.2019)
- 2 Библиотека технической литературы //Электронная версия на сайте <http://delta-grup.ru/bibliot/18/38.htm> (дата доступа к сайту 12.03.2019)
- 3 Угай А.Я. Неорганическая химия М:Высшая школа,1997. – 244 с
- 4 Лякишев Н.П.,Плиннер Ю.Л.,Лаппо С.И. Легирующие сплавы и стали с титаном. М:Металлургия,1985. – 156с
- 5 Информационно-аналитический обзор. АО «Центр инжиниринга и трансфера технологий. – Астана, 2006.
- 6 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
- 7 Липин В.Н. Metallургия чугуна, железа и стали.– М.: Химтехиздат, – 1925. Т. 1. – 1009 с.
- 8 Шманенков И.В. Плавка уральских титаномагнетитов. – М;.-Л.: Цветметиздат, –1932. – 84 с.
- 9 Захаров И.Ф., Вечер Н.А., Леконцев А.Н. и др. Качканарский ванадий. – Свердловск: Среднеуральское кн. изд-во, –1964. – 301 с.
- 10 Чумарова И.В. Производство ванадиевых сплавов за рубежом. Обзорная информация. - М.:”Черметинформация”. Сер.”Ферросплавное производство”. – 1986. Вып.2. – 22 с.
- 11 Гарина И.М. Обобщение опыта работы установки с вращающимся печами для производства губчатого железа за рубежом . Обзорная информация .- М.:”Черметинформация”. –1981. – 63 с.
- 12 Rose E.R // Econ. Geol. Rept. Geol. Surv. Canada. – 1973. №27. – P.123-126.
- 13 Sade A.M. // Metall Bulletin, special issue. South Africa. – 1968. – P.87-91.
- 14 O’Brien D.J., Marshall T. Spheroidization in metalized iron titanium ores // New Zealand J.Sci. - V.8. №1. – P.3-15.
- 15 O’Brien D.J., Marshall T. Conversion of ilmenite to high titania products and spheroidal iron // New Zealand J. Sci. – 1968. - V.11. № 1.
- 16 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.
- 17 Eulenstein F., Krus A. Eisengewinnung in Trommelofen // Stahi und Eisen. – 1937. J.57. H.1. – P. 6-17.
- 18 Durrer R. Verhütten von Eisenerzen. Dusseldorf. Verlag Stahleisen. – 1954, 159 S.p

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

20 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.

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

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

23 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.

А Қосымшасы

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. (А.3) реакциясы бойынша металдың бір атомдық бірлігін редуциялауға көміртегі шығыны 12 г-атом құрайды. CO_2 түзілуімен тотық көміртегімен тікелей әрекеттескен кезде:



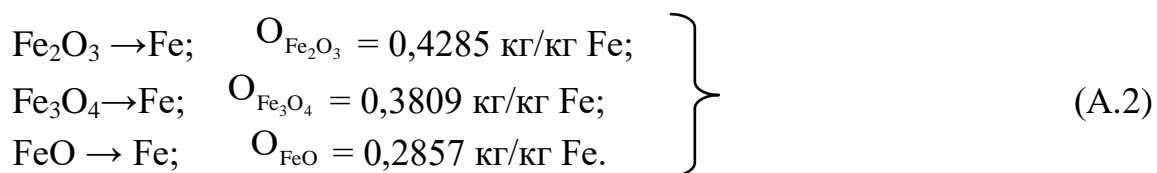
металдың бір атомдық бірлігіне көміртегі шығыны 6 г-атом құрайды, яғни екі есе аз.

Теориялық есептеулер әдістемесі мен (А.4) реакциясының өту мүмкіндігін ескерумен тәжірибенің ұйымдастырылуы академик С.М. Тлеугабуловпен жасалған диссоциациялық-адсорбциялық теориясына негізделген, ол берілген жұмыста зерттеулер ұйымдастыру үшін қабылданған.

Шындығында, металдардың ауқымды бөлігі (А.9) реакциясы бойынша редуцияланады және шихта құрамына (А.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 $Fe_{общ}$ 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 $Fe_{общ}$ мен FeO анықтайды. Темір Fe_2O_3 тотығынан көп сатылы $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ редуцияланады, ал темір FeO тотығынан – бір

А Қосымшасының жалғасы

сатылы, яғни $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Қатты көміртегімен редукциялау кезінде реакцияның барлық сатыларында жылу эффектісі теріс әртүрлі сандық мәнге ие болады. Барлық реакциялар бойынша бөлінетін газдың құрамында CO_2 мен CO газдарының қатынасы әртүрлі болады. Реакция бойынша бөлінген газдағы CO_2 концентрациясы оттегінің темірге атомдық қатынасының төмендеген сайын азаяды, ал CO концентрациясы артады. Түзілетін газ мөлшері мен қатынасы, ең бастысы газдалатын оттегінің жалпы көлеміне және оның тотықтардың фазалар бойынша таралуына тәуелді болады. Металл тотықтарының газдалатын оттегісінің жалпы мөлшерін біртіндеп фазалық түрлену әдісімен анықтауға болады.

Металл тотықтарының біртіндеп 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:

$$1. \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4: \Delta\text{O}_1 = 0,111 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4285 \cdot \text{Fe}_{(\text{r})}, \text{ кг/кг шихта}, \quad (\text{A.3})$$

$$2. \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}: \Delta\text{O}_2 = 0,222 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4285 \cdot \text{Fe}_{(\text{r})}, \text{ кг/кг шихта}, \quad (\text{A.4})$$

$$3. \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_{\text{мет}}: \Delta\text{O}_3 = 0,667 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4285 \cdot \text{Fe}_{(\text{r})}, \text{ кг/кг шихта}. \quad (\text{A.5})$$

мұндағы, $\text{Fe}_{(\text{r})}$ – шихта материалында гематит түріндегі темір мөлшері, %.

$$\text{Fe}_{(\text{r})} = \text{Fe}_{(\text{общ})} - 0,777 \cdot \text{FeO}, \text{ \%}. \quad (\text{A.6})$$

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:

$$\begin{aligned} \Delta\text{O}''_3 &= 0,667 \cdot 0,4285 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Fe}_{(\text{r})} + 0,286 \cdot 10^{-2} \cdot 0,777 \cdot \text{FeO} = \\ &= 0,286 \cdot 10^{-2} \cdot (\text{Fe}_{(\text{r})} + 0,777 \cdot \text{FeO}), \text{ кг/кг шихта}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

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

$$\eta_{\text{мет}} = \text{Fe}_{(\text{мет})} / \text{Fe}', \quad (\text{A.8})$$

А Қосымшасының жалғасы

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

Бастапқы массадан металданған темір мөлшері:

$$g_{Fe} = 0,01 \cdot \eta_{мет} \cdot Fe. \quad (A.9)$$

Редукцияланбаған темір мөлшері:

$$\Delta g_{Fe} = 0,01 \cdot Fe \cdot (1 - \eta_{мет}), \quad (A.10)$$

ММ FeO түрінде қалады, онымен байланысатын қалдық оттегі мөлшері:

$$\Delta O'''_3 = 0,286 \cdot 10^{-2} \cdot Fe \cdot (1 - \eta_{мет}), \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.11)$$

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

$$\Delta O_3 = \Delta O''_3 - \Delta O'''_3, \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.12)$$

Темір редукциясында газдалатын барлық оттегі:

$$\Delta O'_{Fe} = \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3. \quad (A.13)$$

Легірлеуші металдар тотықтарының оттегісін газдандыру. MnO_2 , MnO , Cr_2O_3 , SiO_2 тотықтары түрінде болатын Mn, Cr және Si қоспасында басқа металдардың параллель редукциясы темір редукциясына ұқсас жүзеге асырылады.

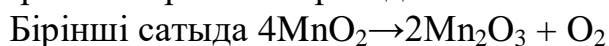
Марганец сатылап редукцияланады:



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:

$$\Delta O'_{Mn} = 10^{-2} \cdot Mn \cdot [0,1455 \cdot (1 - \Omega_{Mn}) + 0,2908 \cdot \eta_{Mn}], \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.14)$$

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



А Қосымшасының жалғасы

$$\Delta O_{1 \text{ Mn}} = 0,632 \cdot 10^{-2} \cdot \Omega_{\text{Mn}} \cdot \text{Mn}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.15})$$

Екінші сатыда $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$

$$\Delta O_{2 \text{ Mn}} = 0,111 \cdot \Delta O'_{\text{Mn}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.16})$$

Үшінші сатыда $2\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{MnO} + \text{O}_2$

$$\Delta O_{3 \text{ Mn}} = 0,222 \cdot \Delta O'_{\text{Mn}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.17})$$

Төртінші сатыда $2\text{MnO} \rightarrow 2\text{Mn} + \text{O}_2$

$$\Delta O_{4 \text{ Mn}} = 0,667 \cdot \Delta O'_{\text{Mn}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.18})$$

Марганец тотықтарынан газдалатын оттегісінің қосынды мөлшері:

$$\Delta O'_{\text{Mn}} = \Delta O_{1 \text{ Mn}} + \Delta O_{2 \text{ Mn}} + \Delta O_{3 \text{ Mn}} + \Delta O_{4 \text{ Mn}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.19})$$

Хром тотықтары, марганец тотықтарының редукциясы ұқсас сатылап редукцияланады:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_4: \quad \Delta O_{1 \text{ Cr}} = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,111 \cdot \Delta O'_{\text{Cr}}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (\text{A.20})$$

$$\text{Cr}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CrO}: \quad \Delta O_{2 \text{ Cr}} = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,222 \cdot \Delta O'_{\text{Cr}}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (\text{A.21})$$

$$\text{CrO} \rightarrow \text{Cr}: \quad \Delta O_{3 \text{ Cr}} = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,667 \cdot \Delta O'_{\text{Cr}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.22})$$

Хром тотықтарынан газдалатын оттегісінің қосынды мөлшері:

$$\Delta O'_{\text{Cr}} = \Delta O_{1 \text{ Cr}} + \Delta O_{2 \text{ Cr}} + \Delta O_{3 \text{ Cr}} \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.23})$$

Ванадий тотықтары сатылап редукцияланады:

$$\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \quad \Delta O_{1 \text{ V}} = 10^{-2} \cdot 0,3137 \cdot \Delta O'_{\text{V}}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (\text{A.24})$$

$$\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VO} \quad \Delta O_{2 \text{ V}} = 10^{-2} \cdot 0,1568 \cdot \Delta O'_{\text{V}}, \text{ кг/кг шихта,} \quad (\text{A.25})$$

$$\text{VO} \rightarrow \text{V} \quad \Delta O_{3 \text{ V}} = 10^{-2} \cdot 0,3137 \cdot \Delta O'_{\text{V}} \cdot \eta_{\text{V}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.26})$$

Ванадий тотықтарынан газдалатын оттегісінің қосынды мөлшері:

А Қосымшасының жалғасы

$$\Delta O'_V = \Delta O_{1V} + \Delta O_{2V} + \Delta O_{3V} \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.27})$$

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:

$$\Delta O'_{\text{Ti}} = [\text{Ti}] \cdot 10^{-2} \cdot e_m \cdot 0,667, \text{ кг/кг шихта,} \quad (\text{A.28})$$

$$\Delta O'_{\text{Si}} = [\text{Si}] \cdot 10^{-2} \cdot e_m \cdot 1,1428, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.29})$$

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

$$\Delta O_{\text{лег.мет.}} = \Delta O'_{\text{Cr}} + \Delta O'_{\text{Mn}} + \Delta O'_{\text{Ti}} + \Delta O'_{\text{Si}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.30})$$

және шихтада газдалатын барлық оттегі:

$$\Delta O_{\text{ш}} = \Delta O'_{\text{Fe}} + \Delta O_{\text{лег. мет.}}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.31})$$

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:

$$g'_V = 10^{-2} \cdot L, \text{ кг/кг шихты.} \quad (\text{A.32})$$

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 принципіалды тәсілдемесіне тәуелді. Адсорбциялық-автокаталитикалық механизм бойынша редукция реакцияларына қатты көміртегінің қатысуы

А Қосымшасының жалғасы

(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.

Диссоциация-адсорбциялық механизм бойынша қатты көміртегінің металл тотықтарымен тікелей әрекеттесу нәтижесінде CO және CO₂ газдары бірге бөлініп шығады. Газ компоненттерінің қатынасы жүйенің дисперстілігі мен процестің температурасына тәуелді болады. Бұл теориялық тұжырымдама, CO және CO₂ түрінде реакцияның газ тәрізді өнімдерінің бірге түзілуіне шығуына байланысты тәжірибе жүзінде расталған.

Берілген түрлену сатысында газдалатын оттегі мөлшерін бірлік ретінде қабылдасақ, онда CO₂ түрінде газдалатын оның үлесін келесі қатынастан анықтаймыз:

$$\gamma_{0_1} = 2CO_2 / (2CO_2 + CO), \quad (A.33)$$

мұндағы, γ_{0_1} – орташа өлшенген таралу коэффициенті,
CO₂, CO – газ фазасындағы мөлшері, %.
CO түзілуіне келесі үлес шығындалады:

$$\gamma_{0_2} = 1 - \gamma_{0_1}, \quad (A.34)$$

$$\gamma_{0_2} = CO / (2CO_2 + CO). \quad (A.35)$$

Көміртегінің жалпы шығынын түрлену сатыларының қосындысынан келесі теңдеу бойынша анықтаймыз:

$$g'_{C} = 0,75 \cdot \Sigma(\Delta O_i \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})), \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.36)$$

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

а) марганец редуциясына:

$$g'_{C, Mn} = 0,75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i, Mn} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i, Mn}) \cdot i], \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.37)$$

б) хром редуциясына:

$$g'_{C, Cr} = 0,75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i, Cr} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i, Cr}) \cdot i], \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.38)$$

в) ванадий редуциясына:

$$g'_{C, V} = 0,75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i, V} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i, V}) \cdot i], \text{ кг/кг шихта.} \quad (A.39)$$

А Қосымшасының жалғасы

г) титан редукциясына:

$$g'_{C, Ti} = 0,75 \cdot \Delta O'_{Ti}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.40})$$

г) кремний редукциясына:

$$g'_{C, Si} = 0,75 \cdot \Delta O'_{Si}, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.41})$$

Жоғарыда аталған барлық металдар редукциясына қажетті қосынды көміртегі шығыны:

$$g_c = 0,75 \cdot \Sigma[(\Delta O_i \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i}) \cdot i)], \text{ кг/кг шихты.} \quad (\text{A.42})$$

немесе орташа өлшенген таралу коэффициенті арқылы γ_{0_i} :

$$\begin{aligned} g_c = & 0,75 \cdot [\Delta O_{i Fe} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Fe} + \Delta O_{i Mn} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Mn} + \\ & + \Delta O_{i Cr} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Cr} + \Delta O_{i V} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{V} + \Delta O_{i Ti} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Ti} \\ & + \Delta O_{i Si} \cdot (1 - 0,5 \cdot \gamma_{0_i})_{Si}], \text{ кг/кг шихта.} \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

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:

$$G_C = 10^2 \cdot g_c / C, \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.44})$$

мұндағы C – көміртегі құрамды реагентте көміртегі концентрациясы.

Көміртегі құрамды реагент күлінде негізінен Fe_2O_3 түрінде темір тотығы кездеседі, ол келесі теңдеуге сәйкес газдалатын оттегі бөледі:

$$\begin{aligned} \Delta O_C = & 10^{-2} \cdot Fe_C + [0,1426 \cdot (1 - \Omega'_{Fe}) + \\ & + 0,286 \cdot \Delta_{Fe}] \cdot g_C, \text{ кг/кг шихта.} \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

мұндағы, Fe_C – көміртегі құрамды компонентте темір концентрациясы, %;
 Ω'_{Fe} – темір тотығушылығы.

А Қосымшасының жалғасы

Оттегінің осы мөлшерін газдандыруға көміртегінің қосымша мөлшері шығындалады. Көміртегі құрамды редуционер шығыны теңдеуінің жалпы шешімі:

$$g_c = g_c \cdot [C - 0,75 \cdot Fe_c \cdot (0,1426 \cdot (1 - \Omega'_{Fe}) + 0,286 \cdot \eta_{Fe}) \times \\ \times (0,5 \cdot \gamma_{O_1} + \gamma_{O_2})], \text{ кг/кг шихта.} \quad (\text{A.46})$$

Редукция процесі белгілі бір температураларда басталады және ары қарай ойдағыдай дамиды, мұнда әрбір металл тотығына өз температурасы сәйкес келеді. Қатты көміртегімен редукциялау процесі шихтаның редукциялануына 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 редукциясы барлық температураларда өтеді және титан тотығы 900°C кезінде редукцияланбайды, ал 1200-1300°C кезінде темір қатысында ильменит толық редукцияланады.

Отчет подоби



| | |
|---|---|
| Университет: | Satbayev University |
| Название: | «Титанмен легірленген болатты тікелей алу процесін зерттеу» |
| Автор: | Сәулебекқызы Шынар |
| Координатор: | Гүлзада Қойшина |
| Дата отчета: | 2019-05-17 12:51:27 |
| Кoeffициент подоби № 1: ? | 3,5% |
| Кoeffициент подоби № 2: ? | 2,9% |
| Длина фразы для коoeffициента подоби № 2: ? | 25 |
| Количество слов: | 11 908 |
| Число знаков: | 92 161 |
| Адреса пропущенные при проверке: | |
| Количество заверенных проверок: ? | 46 |



К вашему сведению, некоторые слова в этом документе содержат буквы из других алфавитов. Возможно - это попытка скрыть позаимствованный текст. Документ был проверен путем замещения этих букв латинским эквивалентом. Пожалуйста, уделите особое внимание этим частям отчета. Они выделены соответственно.

Количество выделенных слов 5679

>> Самые длинные фрагменты, определенные, как подобные

>> Документы, содержащие подобные фрагменты: Из домашней базы данных

>> Документы, содержащие подобные фрагменты: Из внешних баз данных

>> Документы, содержащие подобные фрагменты: Из интернета

Детали отчета подобия

Фрагменты, найденные в документах базы данных отмечены красным цветом.

Фрагменты, найденные в интернете отмечены в зеленый .

Фрагменты, найденные в базе данных Юридических актов отмечены синим фоном .
