

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ӘОЖ 669.15-196 (043)

Қолжазба құқығында

КҰРМАНСЕЙТОВ МҰРАТ БАУЫРЖАНҰЛЫ

**Құйылған шойынды алу және термохимиялық оңтайландыру арқылы
оның беттік қабатын болатқа айналдыру технологиясын жасақтау**

6D070900 – Metallургия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

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

техника ғылымдарының докторы,
профессор, РЖҒА академигі
Еремеева Ж.В.

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2020

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	5
АНЫҚТАМАЛАР	6
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	7
КІРІСПЕ	10
1 ТЕМІР КЕНІ ШИКІЗАТЫН МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІНІҢ КҮЙІНЕ ШОЛУ	17
1.1 Шойын мен болаттың дүниежүзілік өндірісі және тұтынуы	17
1.2 Қазақстанда шойын және болат өндіру технологиясына қысқаша талдау	22
1.2.1 «Арселор Миттал Теміртау» АҚ шарттарында шойынды домнада өндіру және болат алу	22
1.2.2 Алынатын өнімдер сипаттамасы	25
1.3 Шойын және болат алудың жаңа тиімділігі жоғары тәсілдері	28
1.4 Ғылыми зерттеулер бағытын таңдау және негіздеу	31
Бірінші тарау бойынша тұжырым	34
2 РЕДУКЦИЯЛЫҚ БАЛҚЫТУМЕН ДОМНАДАН ТЫС ШОЙЫН ЖӘНЕ БОЛАТ АЛУДЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ ЖӘНЕ ЖАҢА ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІМЕН ШОЙЫН АЛУДА ҚОЛДАНЫЛУЫ	35
2.1 Шойын алудың редукциялық балқыту технологиясына қысқаша талдау және оның ерекшеліктері	35
2.2 Әртүрлі металл тотықтарымен қатты фазада легірлеу арқылы берілген қасиеттерімен шойын өндірісінде редукциялық балқытудың ғылыми негіздері мен қағидаларын қолдану	37
2.2.1 Гетерогенді фазалы редукциялау процесінің диссоциация-адсорбциялық теориясы	38
2.2.2 Гетерогенді фазалы редукциялану процесі негізінде, қорытпа құрамындағы еріген көміртегі мен ұнтақты тотықтар арасында жүретін физика-химиялық процестердің жалпы сипаттамасы	41
2.3 Темір мен кобальт тотықтарымен шойынды легірлеу тәсілдері	42
Екінші тарау бойынша тұжырым	43
3 ЗЕРТТЕУЛЕР ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕРІ, ӘДІСТЕМЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖАБДЫҚТАУ	44
3.1 Шойын алудың бастапқы шихта негізін құрайтын компоненттер сипаттамасы	44
3.2 Зерттеу әдістері	45
3.3 Зертханалық зерттеулер жүргізу үшін пайдаланылаған құралдан мен технологиялық жабдықтар	45
Үшінші тарау бойынша тұжырым	48
4 Fe – C – WO ГЕТЕРОГЕНДІ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАСЫН ЗЕРТТЕУ	50
4.1 Металлургияда темірдің көміртектендіру және көміртексіздендіру	

ерекшеліктері	50
4.2 Fe – W және W – C бинарлы жүйелердің күй диаграммасы	56
4.3 Шойында еріген көміртегінің әртүрлі металдар тотықтарының ұнтағымен әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық талдауы	60
4.3.1 Зерттеу әдістемесі	60
4.3.2 Нәтижелер және оларды талқылау	61
Төртінші тарау бойынша тұжырым	63
5 ВОЛЬФРАМ ТОТЫҒЫ ҰНТАҒЫ МЕН ШОЙЫН ҚҰРАМЫНДАҒЫ КӨМІРТЕГІ АРАСЫНДА ЖҮРЕТІН РЕДУКЦИЯЛАУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ	64
5.1 Бастапқы материалдарды дайындау және олардың сипаттамасы	64
5.1.1 Теміркені концентраттарынан редукциялық балқытумен тікелей шойын түйіршіктері алу әдістемесі	64
5.1.2 Алынған түйіршіктердің жалпы сипаттамасы және химиялық құрамы	66
5.2 Шойын бұйымдарын дайындау және олардың бетін вольфрам тотығы ұнтағымен қатты фазада легірлеу	67
5.2.1 Зерттеулер жүргізу әдістемесі	69
5.2.2 Газ фазасы құрамының вольфрам тотығының тотықсыздану дәрежесіне және вольфрам негізінде биметалл қорғаныш қабатының қалыңдығына әсері	74
5.3 Берілген қасиеттерімен алынған шойын бұйымдарының сипаттамаларын физика-химиялық зерттеу	74
Бесінші тарау бойынша тұжырым	76
6 ВОЛЬФРАМ ТОТЫҒЫ ҰНТАҒЫНЫҢ ШОЙЫН КӨМІРТЕГІСІМЕН ҚАТТЫ ФАЗАДА ӘРЕКЕТТЕСУ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ	77
6.1 Міндеттердің қойылуы	77
6.2 Вольфрам тотығының шойын көміртегісімен әрекеттесу реакцияларының кинетикалық сипаттамаларын анықтау	78
6.2.1 Бастапқы материалдар сипаттамасы	78
6.2.2 Қондырғы сұлбасы және зерттеу әдістемесі	78
6.2.3 Гетерогенді фазаны редукциялау процесінің негізінде шойын көміртегісімен вольфрам тотығын қатты фазада тотықсыздандыру механизмі	80
6.3 Термиялық өңдеу температурасы мен ұзақтығының вольфрам тотығының тотықсыздану дәрежесіне және биметалл қабатының түзілуіне әсері	87
Алтыншы тарау бойынша тұжырым	91

7	ШОЙЫН БҰЙЫМДАРЫН ДОМНАДАН ТЫС АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ БЕТТЕРІН РЕДУКЦИЯЛАУ ПРОЦЕСІ НЕГІЗІНДЕ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ АРҚЫЛЫ БИМЕТАЛЛ ҚОРЫТПАСЫМЕН ЖАБДЫҚТАУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ЖАЛПЫ СҰЛБАСЫ МЕН ТЕХНИКА–ЭКОНОМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ	93
7.1	Редукциялық балқыту негізінде берілген қасиеттермен тікелей шойын алудың жалпы технологиялық сұлбасы	94
7.2	Темір концентраттары мен темірқұрамды қалдықтардан берілген қасиеттермен тікелей шойын алу үшін жасалған технология мен аппаратураны техника-экономикалық бағалау	97
	Жетінші тарау бойынша тұжырым	101
	ҚОРЫТЫНДЫ	102
	ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	104

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер қолданылған:

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

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

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

ҚР СТ МЕСТ 15.011–2005 – Патенттік зерттеулер

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар мен аудармалар қолданылған:

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

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

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

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

Шойын – құрамында 2 %-дан жоғары көміртек, одан басқа кремний, марганец, аз мөлшерде күкірт пен фосфор болатын темірдің күймасы.

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

Диссоциация – еру, молекулярлық массасы аз кристалдың, молекуланың, радикалдың немесе ионның фрагменттерге ыдырауы;

Балқыма – сұйық күйге дейін қыздырылған зат;

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

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

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

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

Колошник – домна пештің жоғарғы цилиндр бөлігі;

Шихта – бастапқы материалдардың араласқан қоспасы;

Окатыш – жентек;

БЕЛГІЛЕУЛЕРМЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста белгілеулер мен қысқартулар қолданылған:

ААКМ – адсорбция–автокатализаторлық механизм;

МЕСТ – мемлекеттік стандарт;

ГСБ–400 – шыққан газдың мөлшерін тіркегіштің қысқаша сипаттамасы;

ДАМ – диссоциация–адсорбциялық механизм;

ЫРГ – ыстық редукциялаушы газ;

ЫГТ – ыстық газ тасымалдағыш;

АК – ағаш көмір;

К – редукциялаушы қатты көміртегінің шығыны;

MeO – металл тотығы;

ММ – металданған материал;

РҚ – реакцияға түсу қабылеттілігі;

RHТС 80 – 230/15 Controller B410 – лабораториялық құбырлы пеш;

МТЛ – металды тікелей легірілеу;

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

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

$Fe_{общ}$ – жалпы темір;

g – еркін түсу үдеуі, m/c^2 ;

g_c – барлық металдарды редукциялау үшін жұмсалатын көміртегінің жалпы шығыны, кг/кг шихты;

R – редукциялану дәрежесі, бірлік үлесі немесе %;

t – температура, C° ;

T, K – абсолюттік температура, Кельвин;

A° – қатты редукционер күлдің мөлшері, %;

B – шлақтың негізділігі;

C_m – металдың жалпы жылу сыйымдылығы;

Fe_T – гематит фазасындағы темірдің мөлшері, %;

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

$Fe_{общ}$ – жалпы темір;

g'_{CO} – CO газының массалық мөлшері;

g'_{CO_2} – CO₂ газының массалық мөлшері;

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

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

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

$g'_{C,W}$ – вольфрамды редукциялау үшін жұмсалатын көміртегінің шығыны, кг/кг шихта;

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

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

$g'_{\text{H}_2\text{O}}$ – H_2O массалық мөлшері;

$g_{\text{y.r.k.}}$ – көміртекті компоненттердің шығыны, кг/кг шихта;

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

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

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

$O_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – Fe_2O_3 –мен байланыстырылған оттегінің мөлшері, кг/кг Fe;

$O_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ – Fe_3O_4 –мен байланыстырылған оттегінің мөлшері, кг/кг Fe;

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

Q_Σ – жалпы жылу;

R – редуция дәрежесі, бірлік үлесі немесе %;

V – ұшқыш заттардың мөлшері, кг/кг шихта;

V_{CO} – металдардың редуциясы кезінде бөлініп шығатын CO газының жалпы мөлшері, м³/кг ММ;

V_{CO_2} – металдардың редуциясы кезінде бөлініп шығатын CO_2 газының жалпы мөлшері, м³/кг ММ;

V'_{CO_2} – CO_2 газының көлемі, м³/кг ММ;

V_r – газдың жалпы шыққан көлемі, м³/кг ММ;

ω_v – редуция жылдамдығы, мин⁻¹;

η_{Fe} – темірді редуциялау процесіндегі бөліп алу дәрежесі;

η_{Mn} – марганецті редуциялау процесіндегі бөліп алу дәрежесі;

η_{W} – вольфрамның редуциялау процесіндегі бөліп алу дәрежесі;

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

γ_{O_1} – CO_2 түрінде газдандырылған оттегінің үлесі;

γ_{O_2} – CO түрінде газдандырылған оттегінің үлесі;

ΔG° – Гиббс энергиясының стандартты өзгерісі, кДж/моль;

Δg_{Fe} – толығымен редуцияланбаған темір мөлшері, %;

ΔH° – энтальпия стандартты өзгерісі, кДж/моль;

ΔO – CO_2 және CO түрінде газдандырылған оттегінің жалпы мөлшері, кг/кг шихта;

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

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

$\Delta O'_{\text{Mn}}$ – $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$ бойынша фазалық өзгеру сатыларында марганецті редуциялау кезінде газдалған оттегінің барлық мөлшері, кг/кг шихта;

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

$\Delta O'_{W}$ – вольфрамның редукциялау кезінде газдалған оттегінің барлық мөлшері, кг/кг шихта;

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

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

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

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

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

$\Delta O_{(CO_2)}$ – CO₂ түрінде шихтадан газдандырылған оттегі;

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

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

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

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

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

ΔO_{Mn} – марганец оксидтерінен газдалған оттегінің жалпы мөлшері, кг/кг шихта;

ΔQ – процесті жылумен қамтамасыз ету;

ΔS° – стандартты энтропия өзгерісі, Дж/моль·К;

Δt – уақыт айырмашылығы, мин;

Осы жұмыста келтірілген физикалық мөлшердің өлшемдері МЕСТ 8.417–81 «Өлшеудің әр түрлі аймақтарындағы қондырғыларды қолдану» мемлекеттік стандартына сәйкес қабылданды. Бір рет немесе аз қолданылған анықтамалар, белгілер мен қысқартулар жұмыс мәтінінде түсіндіріледі.

КІРІСПЕ

Шешілуге бағытталған ғылыми немесе ғылыми – технологиялық проблемалардың заманауи деңгейіне баға беру. Қара металлургияның дамуы барлық ұлттық шаруашылықтың өндірістік және технологиялық жабдықтар өндірісінің маңызды шарты болып табылады [1-3]. Қазіргі күнге дейін шойын өндірісі 3,1 млн т/жыл құрайды. Бірақ, конструкциялық материал ретінде шойынның пайдаланылуы шектелген, себебі ол қатты күйде нәзік металл болып табылады. Оның нәзіктілігі құрамында көміртегі концентрациясының жоғары болуына байланысты [4-6]. Шойынның физикалық және механикалық қасиеттерін арттыру мақсатында дүниежүзінде біршама тәсілдер қолданылып жатыр [7-11].

Негізгі тәсілдердің бірі шойын балқымасын оттегімен үрлеу арқылы көміртексіздендіруді. Мұндай тәсілдің тиімсіз болуы айқын көріністерге ие. Біріншіден, шойынды оттегімен үрлеу барысында тек еріген көміртегі емес, оған қоса шойын құрамында кездесетін барлық пайдалы легірлеуші металдар – марганец, хром, ванадий тотығады және олар тотық түрінде, металлургиялық зауыттардың басым бөлігінде үйіндіге тасталынатын конвертерлі шлак құрамына өтеді. Екіншіден, балқытылған болат, тотықты қосындылармен ластанған шикі болып табылады және ары қарай, ауқымды материалдық және энергетикалық шығындармен пештен тыс өндеуді талап етеді. Технологиялық процестің көрсетілген шығындарын ескере отырып, шойында көміртегі концентрациясын селективті төмендету жолдарын іздеу келешекті болып келеді.

Жоғарыда айтылған мәселенің бір шешімі ретінде жұмыста темір кенін домна процесінен тыс редуциялық балқыту процесін пайдалану және алынатын шойын құрамындағы легірлеуші қоспаларды активтендіру арқылы беті легірленген шойын бұйымын алу болып табылады [12-15].

Тақырыпты жасақтаудың негізі мен алғашқы берілген мөлшерлері. Темір әртүрлі элементтерді өз бойына жақсы ерітеді. Соның ішінде көміртегі ерекше орын алады. Біріншіден шойынның болаттан айырмашылығы еріген көміртегінің пайызына байланысты. Олардың шекаралығы көміртегінің 2,0 %-ында. Көміртегі 2,0 %-дан жоғарылаған сайын темір-көміртегі қоспасының балқу температурасы төмендейді және көміртегі 4,5%-ға жеткенде оның балқу температурасы 1500 °С-тан 1159 °С-қа дейін төмендейді. Сонымен қатар шойынның сұйық күйінде жылжымалығы артып, одан дәл құйылған детальдар алу мүмкіншілігі жақсарады. Көміртегі 2,0 %-дан төмендеген сайын темір-көміртегі қоспасы болатқа айналып, оның балқу температурасы жоғарылап, 1550-1600 °С-қа жетеді. Болаттан құйма түрінде детальдар алу қиыншылықтардан тұрады. Сондықтан да болаттан әртүрлі детальдар алу механикалық жолмен прокаттау немесе пресстеу арқылы алынады. Осыған байланысты шойыннан құйма түрінде детальдар алу едәуір дәлдікке және жеңілдікке қол жеткізеді.

Ғылыми – зерттеу жұмысын жүргізудің негіздемесі. Жоғарыда көрсетілгендей темір-көмірлі қоспаның барлық сипаттамасы көміртегінің пайызына байланысты. Мұның негізі көміртегінің темірдің құрамындағы жылжымалығында. Көміртегінің атомдық радиусы темірдің атомдық радиусынан екі есе кіші. Сондықтан да көміртегі темірдің кристалдық решеткасына кіріп, әртүрлі бағытта жылжуға мүмкіншілік алады. Сонымен қатар, көміртегінің электрондық потенциалы темірдің электрондық потенциалынан екі есе жоғары. Системаны қыздырған кезде ол донор ретінде электрондарын сырттан қосылған металл тотықтарына атқылап, оларды тотықсыздандыру реакцияларына қосылады. Шойынның құрамындағы көміртегінің мұндай мүмкіншіліктері бұдан бұрын жүргізілген ғылыми зерттеу жұмыстарында ескерілмеген. Шойын детальдарының беріктігін арттыру, олардың бетқабаттарын арнайы балқымалармен қаптаумен ғана шектелген.

Көміртегінің қатты фазада жылжымалығы мен оның тотықсыздандыру реакцияларына қатысуы шойын детальдарының бетқабатын шойыннан болат қабатына айналдыруға жол ашады. Осы бағытта ғылыми – зерттеу жұмыстарын жүргізу жоғары деңгейдегі техникалық – экономикалық нәтижелерге қол жеткізуді қамтамасыз етеді.

Жоспарға қойылған жасақтаудың ғылыми – техникалық деңгейі туралы және патенттерді зерттеу, олардан шығатын қортындылар туралы. Шойын детальдарының бетқабатының беріктігін арттыру қымбат металл балқымаларынсыз өз құрамындағы жылжымалы еріген көміртегінің эффектісін пайдалану арқылы қамтамасыз ету жаңа технологиялық жасақтау боп табылады. Жасақтаманың барлық негізі темір – көміртегінің катынасында. Шойын бұйымдарының бетқабатын нығайту үшін ондағы көміртегінің концентрациясының 4,5 %-дан 0,5 – 1,0 %-ға дейін төмендету жеткілікті. Темір – көміртегі қоспасында көміртегінің 1,0 %-дан төмендеуі оның болатқа айналғандығын көрсетеді. Сондықтан негізгі мәселе оны төмендетуге бағытталған. Жаңа теориялық мәліметтерге байланысты, металда еріген көміртегінің тотықсыздандыру реакцияларға қатысу белсенділігі бос көміртегімен салыстырғанда едәуір жоғары екендігі көрсетілген. Мұндай қаттыфазалы реакцияның басталуы мен жүргізілуі үшін шойын бұйымының бетқабатына темір немесе басқа металл тотықтарының ұнтағын сеуіп, системаны 1000-1100 °С аралығына дейін қыздыру жеткілікті. Бұл жағдайда металл тотығы диссоциацияланады да, оттегіні бөліп шығара бастаса, еріген көміртегі өзінің атомдық құрамындағы электрондарды эмиссиялап шаша бастайды. Көміртегі донор ретінде электрондарды шығарып, +4 зарядқа ие болса, оттегі акцептор ретінде төрт электронды екі атомға қабылдап, –2 зарядтық екі атомнан тұрады. Сонымен плюс зарядты көміртегімен минус зарядты оттегі арасында тартылыс заңы басталады. Жылжымалы көміртегі темірдің кристалдық решеткасынан шығып оттегімен қосылып, екі атомды және үш атомды газға CO, CO₂ айналады да ұшады. Осы реакцияның жүруіне байланысты шойынның бетқабаты көміртектенеді, яғни болатқа айналады. Осы бағытта зерттеулер жүргізіліп, шойын детальдарының бетқабатын

беріктігін арттыру, оны қатты балқымалар мен қымбат металл ұнтақтарымен жабу арқылы ғана іске асырылатындығы анықталған, шойын детальдарының құрамындағы оның беріктігін жоғарылату мүмкіншіліктері бұрынғы жұмыстарда қарастырылмаған.

Жоспарға қойылған ғылыми – техникалық жұмыстың жаңалығы, оның деңгейі басқа белгілі жұмыстармен салыстырғанда едәуір жоғары екендігі көрсетілді.

Диссертацияны метрологиялық қамтамасыз етудің мәліметтері. Эксперименттік зерттеу жұмыстарын жүргізу стандартты құрал жабдықтармен қамтамасыз етілген: вибрациялық ұнтақтағышпен 75 Т – ДР және - компоненттердің массасын өлшеуге арналған электрондық таразымен Shimadzu ELB 1200 және системаны қыздыратын «RHTC 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы пешімен жабдықталған.

Шойын мен болаттың химиялық құрамын, микроқұрылымдарын және механикалық қасиеттерін зерттеу келесі заманауи кезеңде кең қолданылатын жабдықтардың көмегімен орындалған: электронды микроскопы JXA - 8230 (JEOL) және X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII) микроскопы, Neophot 32 оптикалық микроскопы мен PAM 30-g рентгенді аналитикалық микронд-микроскоп көмегімен анықталды.

Тақырыптың өзектілігі. Балқыған шойыннан арнайы модельге құймалы әдіспен тікелей детальдар мен дайын бұйымдар алу өндірісі тәжірибеде көп таралған. Алынатын шойын бұйымдары мен детальдардың бетқабатының беріктігін арттыру мақсатында, оны қымбат металл балқымаларымен жабу арқылы жүзеге асыру көпке тараған технология. Беріктігін арттыруын жүзеге асыру үшін шойынның ішкі қабатында жүретін физика-химиялық процестердің ерекше мүмкіншіліктерін пайдалану әлі қолға алынбаған. Мұндай технологияны зерттеу және іске асыру өзекті мәселе болып табылады. Жобаға қойылған зерттеу жұмыстары осы мәселелердің шешімін табуға арналған.

Тақырыптың ғылыми жаңалығы:

– қатты фазалы адсорбциялы-диффузиялық механизм негізінде шойында еріген көміртегінің бір бөлігін, оның сыртқы беті арқылы темір, молибден және вольфрам тотықтарымен шығаруды қамтитын термохимиялық өңдеу арқылы қорғаныш болат жабындысы бар жоғары сапалы шойын алу мүмкіндігі көрсетілді;

– көміртегі және темір, молибден мен вольфрам тотықтары арасында қатты фазалы өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық талдаулары жүргізілді. Вольфрам тотығының басым бөлігінің тотықсызданатындығы анықталды. Шойын бұйымдарының бетін Fe-W типті биметаллдан жасалған қорғаныш қабатымен жабудың легірлеуші реагенті ретінде вольфрам тотығын пайдаланудың жоғары тиімділігі көрсетілді;

– көміртегі мен вольфрам тотығының арасында қатты фазалы өзара әрекеттесу процесінің кинетикалық заңдылықтарын зерттеу негізінде, шойын бұйымдарының бетінде қорғаныш қабатының түзілу механизмі орнатылды.

– қорғаныш қабатының қалыптасу және түзілу процесінің диффузиялық облыста өтуі және түзілетін қорғаныш қабатының қалыңдығымен шектелуі орнатылды. Вольфрам тотығының көміртегімен тотықсыздану реакциясы үшін активтендіру энергиясының жоғары мәні шойын бұйымдарының бетінде құрамында 2,14 % төмен көміртегі болатын Fe-W типті биметалдың жаңа ассоциациясының түзілуін көрсетеді;

– вольфрам тотығының көміртегімен қатты фазада тотықсыздануы процесінде қорғаныш қабаты түзілуінің тәжірибелік түрде орнатылған ерекшеліктерінің ескерілуімен, термодинамикалық және кинетикалық деректерді жүйелі талдау негізінде шойында бастапқы көміртегі мөлшеріне, температураға, вольфрам тотығының шығыны мен бұйымды термиялық өңдеу ұзақтығына байланысты қорғаныш қабатының қалыңдығын болжауға мүмкіндік беретін математикалық модель тұрғызылды;

– құйылған шойын метал бұйымдарының жұмысшы бетін легірлеуші тотықтармен термохимиялық түрлендірудің жаңа технологиясы жасалды, ол балқытуға қажетті электр энергиясының шығынын және өндірістің экономикалық шығынын бірнеше есе төмендете отырып, қымбат тұратын реагенттердің пайдаланылуын жояды.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы:

– металл тотықтарының – MoO_3 , WO_3 және V_2O_5 әртүрлі дисперсті ұнтақтарымен шойында еріген көміртегінің қатты фазада өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық есептеулерінің негізінде, шойын бұйымдарының бетінде қорғаныш болат жабындылар түзілуінің принципіалды мүмкіндігі көрсетілген;

– алғаш рет шойында еріген көміртегі және вольфрамның дисперсті тотығы арасында қатты фазалы реакциялардың жаңа кинетикалық заңдылықтары орнатылды. Көміртегі – вольфрам тотығы гетерогенді жүйесінде компоненттердің өзара әрекеттесу механизмі сипатталған;

– термохимиялық өңдеу арқылы шойын бұйымдарының бетінде қорғаныш болат жабындысының түзілуімен, шойын құрамындағы көміртегімен легірлеуші металдар тотықтарын қатты фазада тотықсыздандыру заңдылықтары орнатылды. Болат жабындысы тереңдігінің қыздыру температурасына және жүйені ұстап тұру уақытына тәуелділігі тәжірибелік түрде орнатылды;

– жоғары иілгіштігі мен соққы тұтқырлығын қамтамасыз ететін, шойын бұйымдарының бетінде болат жабындысының оңтайлы қалыңдығы 1150 °C температурада және бұйымды термоөңдеудің 1,5 сағ ұзақтығында алынатыны орнатылды;

– алынған нәтижелер, еріген көміртегі мен дайын металбұйымдар бетінде металдар тотықтарының дисперсті қабаты арасында өтетін қатты фазалы реакциялардың пайдаланылуымен, құйылған шойын бұйымдарынан жоғары сапалы конструкциялық бұйым алудың принципіалды мүмкіндігін дәлелдейді;

– вольфрам тотығының қатты фазада тотықсыздануының кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Шойын бұйымдарының бетінде болат жабындысының

алыну механизмі орнатылды. Әртүрлі көрсеткіштерге: көміртегі мөлшері, ұзақтығы, температурасы мен т.б. тәуелді қорғаныш қабаты жабындысының қалыңдығын болжайтын математикалық модельдер тұрғызылды.

Берілген жұмыстың басқа ғылыми-зерттеу жоспарымен байланысы. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылыми қорының мемлекеттік гранттарының шеңберінде Білім беру және ғылым министрлігімен қаржыландырылған «Жаңа перспективті материалдарды әртүрлі функционалды бағытта құрудың ғылыми негіздері мен технологияларын жасақтау» жобасы бойынша (№700.Ф06/2, 2006-2008 жж.) басымдылығы «Конструкциялық болат алу үшін концентраттар мен қайта өңделген материалдарды үздіксіз тотықсыздандырып балқыту процесінің ғылыми негіздерін жасақтау» Қазақстан Республикасы «Ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру» кіші бағдарламасы шеңберінде орындалды.

Жұмыстың мақсаты – шойын құрамында еріген көміртегімен және дисперсті металл тотықты ұнтақтарының қаттыфазалы редуциялау механизмі мен ерекшеліктерін зерттеу және де тікелей конструкциялық бұйым алу мақсатында, яғни композиционды материал алу бағытында қаттыфазалы редуциялау процесіне бағытталған технология жасақтау.

Зерттеу нысаны – құйылған шойын бұйымдары мен пластиналары негізінде темір – көміртегі жүйесінің микроқұрылымы.

Зерттеу тақырыбы – құйылған шойын пластиналарын алу, олардың бетін өңдеу, тотыққан металл ұнтақтарын және зертханалық герметикалық ұяшықтарды дайындау, мұнда шойын пластиналарының беті тотыққан металл ұнтақтарының қабатымен жабылады, ал жанасу бетінде шойында еріген көміртегімен металдың қатты фазада тотықсыздануы, яғни көміртектену және беттік қабатының көміртегі мөлшері 1,0 % кем болатын болатқа түрленуі жүреді.

Зерттеу міндеттері және ғылыми-зерттеу жұмысы барысында олардың орындалу реті:

- диссертациялық жұмыс тақырыбына қатысты мәселенің, мысалы жаппай шойын өндіру технологиясының және шағын кәсіпорындарда домнадан тыс шойын алудың заманауи күйін талдау;
- теориялық және тәжірибелік зерттеулер әдістемесін жасау;
- зертханалық қыздыру пештерін және бақылау-өлшеу аппараттарын жұмысқа дайындау;
- тотыққан теміркендік материалдарын және қатты көміртегі түрінде тотықсыздандыру реагенттерін даярлау;
- шойын құймаларын балқытып шығару үшін берілген массалық қатынаста кен-көмір қоспасын дайындау және алу;
- кенкөмір жентектерін металдандыру және балқыту бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізу, құйылған шойын пластиналарының үлгілерін алу;
- термохимиялық өңдеу жүргізу үшін құйылған шойын пластиналар бетін өңдеу;

- шойын пластиналарының бетін термохимиялық өңдеу;
- қыздыру температурасы мен ұстап тұру уақытына тәуелді шойын пластиналарының беттік қабатының микроқұрылымының өзгеру заңдылықтарын орнату;
- жабынды тотыққан металл қабатынан шойында еріген көміртегімен металды тотықсыздандыру механизмін зерттеу;
- өңделетін шойын пластиналар бетінің қалыңдығы бойынша еріген көміртегі концентрациясының өзгерісін талдау;
- бастапқы шойын пластиналарының микроқұрылымын және олардың беттік көміртектенген қабатын талдау, түрленген беттік қабатының сапасын бағалау;
- шойын пластиналарын беріктілігі жоғары биметалл пластиналы материалға түрлендіру;
- қатты фазалы күйде шойын және шойынның металл бұйымдарын көміртектендіру мүмкіндігіне байланысты зерттеулер нәтижелерін жалпылау және ғылыми жұмыстар жариялау.

Барлық жоғарыда аталған міндеттер ғылыми-зерттеу жұмысын жүргізу барысында орындалды.

Зерттеулердің әдістемелік базасы шойын, құйылған шойын пластиналы металл бұйымдарын домнадан тыс алуға және олардың микроқұрылымын бетіне тотыққан металл ұнтақтарын жабу және тотыққан металл ұнтағының қабатынан еріген көміртегімен металды тікелей тотықсыздандыру жүретін жүйені 1000-1150 °С дейін қыздыру арқылы термохимиялық түрлендіру үшін шойында еріген көміртегіні пайдалануға негізделген. Сонымен қатар, әдістемеге пластиналардың көміртектенген беттік қабатының микроқұрылымын және заманауи стандартқа сай өлшеу аппараттарында оның қалыңдығын анықтау кіреді.

Қорғауға шығарылатын қағидалар келесі зерттеу нәтижелерінен тұрады:

- массалық қатынастары реттелетін дисперсті кенкөмір қоспаларын алу және шойынды тотықсыздандырып балқыту үшін одан кен көмір жентектерін дайындау негізінде кокс пайдаланбай домнадан тыс шойын өндірісін ұйымдастыру;
- шойынды тарата құю және металл пластиналар мысалында құйылған шойын металл бұйымдарының үлгілерін алу;
- ұнтақтардан металды еріген көміртегімен тікелей тотықсыздандыруды жүзеге асыру үшін шойын пластиналарының беттік қабатын тотыққан металл ұнтағымен жабу арқылы, оны көміртектендіру;
- шойын пластиналарының беттік қабатын термохимиялық түрлендіру және болат (сыртқы) қабаты мен шойын (ішкі) қабатынан тұратын биметалл пластиналарын алу;
- шойын пластиналарының мысалында шойыннан жасалған металл бұйымдардың беріктілік және тұтқырлық қасиеттерін, беттік қабатын қатты фазада көміртектендіру есебінен арттыру;

– шойын пластиналарының беттік қабатын қатты фазада көміртексіздендіру механизмі;

– құйылған шойын металл бұйымдарының беттік қабатын қатты фазада көміртексіздендірудің технико-экономикалық және экологиялық көрсеткіштерін бағалау және олардың беріктілік пен өзге сапалық көрсеткіштерін нығайту.

Диссертацияның тәжірибелік маңыздылығы. Шойынды болатқа өндеудің қолданыстағы технологиясының тәжірибесі тек балқытылған күйде металды көміртексіздендіруге негізделген. Шойыннан жасалған металл бұйымдарды беріктендіру олардың жұмысшы бетін қымбат берік қорытпалармен балқытуға негізделген. Құйылған шойын металл бұйымдарының жұмысшы бетін термохимиялық түрлендіру бойынша жасалған технология балқытуға қажетті энергия шығынын және қымбат беріктендіру ферроқорытпаларын жояды, бұл өндірістің экономикалық шығынын бірнеше есе төмендетеді. Дайын шойын металл бұйымдарын қатты фазада көміртексіздендіруді оңай және ауқымды шығынсыз тәжірибеде жүзеге асыруға болады. Мысалы, шойын құбырлары тәжірибеде кеңінен таралған, алайда олар сынғыш және нәзік. Ұсынылып отырған технология бойынша оның сыртқы бетін көміртексіздендіру сыртқы болат қабатының түзілуіне әкеледі, осылайша құбырлардың нәзіктігі және сынғыштығы жойылады, ал құбырлардың ішкі беті шойын күйінде қалады және олардың коррозияға қарсы қасиетін қамтамасыз етеді, яғни тәжірибеде қос беріктілік эффектісіне қол жеткізіледі.

Диссертация тақырыбы бойынша еңбектер. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 9 баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде:

– 1 ғылыми мақала Scopus (Steel in Translation (United Kingdom)) базасына кіретін журналда;

– 4 мақала ҚР БЖҒМ мен Білім саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда;

Диссертациялық жұмыстың негізгі жаңалықтары мен нәтижелері Халықаралық ғылыми конференцияларда:

– «Гетерогенді құрылымдардың беріктігі қарапайым» VII Еуразиялық ғылыми-тәжірибелік конференциясы. МБЖҚИ, 2016 жыл, 75-76 б.;

– «Шахмардан Есеновтың ғылыми мұрасы» тақырыбына Сәтбаев оқулары, 12 сәуір 2017 жыл, 379-382 б., Алматы, Қазақстан;

– «Ғылымның, білімнің және өндірістің интеграциясы - Ұлт жоспарын жүзеге асырудың негізі» (Сағынов оқулары №10) Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясы. 14–15 маусым, 2018 жыл, Қарағанды қ.;

– International Conference on Research Challenges to multidisciplinary innovation: Conference Proceedings, October 30th, 2018, USA, Morrisville: SPO «Professional science», Lulu Inc., 2018, 99 p.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. 110 баспа беттен тұратын диссертация кіріспеден, жеті тараудан, қорытындыдан тұрады және 21 кесте, 35 суреттен, 95 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімін қамтиды.

1 ТЕМІР КЕНІ ШИКІЗАТЫН МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІНІҢ КҮЙІНЕ ШОЛУ

1.1 Шойын мен болаттың дүниежүзілік өндірісі және тұтынуы

Шойын мен болат металлургиясының шикізат базасы темір кені шикізаты болып табылады.

Шойын және болат металлургиясы – металлқұрамды шикізат ресурстарын дайындау мен өндеудің технологиялық процестерінің тұтас кешені және одан конструкциялық мақсаттағы металдар балқып шығару. Металлқұрамды шикізат ресурстары жер қойнауында орналасқан. Сондықтар темір және болат металлургиясы үшін, ең алдымен, жер қойнауынан темір кені шикізатын барлау және алу қызығушылықты тудырады. Қазіргі уақытта элементтер мен минералдық түзілімдер мөлшері бойынша жер қойнауының құрамы орнатылған. Біз білетіндей, жер қойнауында Менделеев кестесінің барлық элементтері кездеседі (шамамен 104 элемент). Алайда, орнатылғандай тек төрт элементтің қосындысы жер қойнауының жалпы массасының 90 %-ын құрайды. Олардың ішінде кеңінен таралғаны оттегі болып табылады, оның үлесіне 47,2 % тиесілі, екінші орында 27,6 % үлесімен кремний алып отыр, үшінші және төртінші орынды алюминий және темір алады, олардың қосынды үлесі жер қойнауы массасының 13,9 % құрайды. Жоғарыда аталған элементтерден қолданыстағы массалар заңына сәйкес химиялық қосылыстар түзілген. Бірінші кезекті химиялық қосылыс – бұл кремнеземнің SiO_2 түзілуімен оттегі және кремний арасындағы қосылыс. Бұл химиялық қосылыстың түзілуіне 31,568 % оттегі шығындалған. Оттегінің қалдық көлемі 15,632 % басқа элементтердің тотығуына шығындалған, олардың негізгі бөлігін алюминий және темір құрайды. Барлық үш элемент – кремний, алюминий, темір оттегімен бірге химиялық қосылыс түзеді, жер қойнауында тотыққан қосылыстардың қосынды массасы шамамен 90 %. Темір мен алюминийден басқа, тотықтар түрінде кейбір темір тобының металдары – марганец, хром, ванадий және титан келтірілген. Оттегімен тотыққан қосылыстар осымен тамамдалады. Оттегіден басқа, күкірт және фтор тотықтыру қасиеттеріне ие, олар жер қойнауында аз үлеспен көрсетілген. Олар, оттегі сияқты, сәйкес элементтердің сульфидтері мен фторидтерін түзе отырып, мыс, қорғасын, мырыш және т.б. түріндегі элементтердің шағын үлесін тотықтырады.

Жоғарыда аталған үш жетекші элементтердің ішінде, алюминий және темір өзінің физика-химиялық және механикалық қасиеттері бойынша конструкциялық материалдардың негізі болып келеді. Сондықтан конструкциялық материалдар өндірісінде оларды бөліп алу және пайдалану халық шаруашылығында тәжірибелік мәнге ие.

Сонымен қата, аса кеңінен таралған шикізат ресурстарынан кремнийді бөліп алу, техникада және күн батареяларының өндірісінде пайдаланылатын арнайы кремнийқұрамды қорытпалар мен монокристалдар өндірісі үшін тәжірибелік қызығушылыққа ие. Жер қойнауы массасының негізгі үлесін алатын аталған барлық элементтер тотыққан қосылыстар түрінде

кездесетіндіктен, олардың бөлінуі ортақ міндеттің, яғни тотықсыздандыру процестерінің шешілуіне байланысы. Мұнда, кремний, алюминий және темір тотықтарының химиялық қосылыстарының беріктілік деңгейі әртүрлі болатындығын ескеру қажет, бұл біріншіден, сәйкес тотықсыздандыру реагентінің таңдалуын және оларды тотықсыздандыру үшін қажетті жылу энергиясы шығынының әртүрлі деңгейін талап етеді. Таңдалатын тотықсыздандыру реагентінің тотық оттегісіне жақындығы, сәйкес тотықтан тотықсызданатын элементке қарағанда, аса жоғары болу қажет. Тотыққан қосылыстар байланысының химиялық беріктілігі жоғары болған сайын, олардың тотықсыздануының бастапқы температурасы соншалықты жоғары болады. Көрініп тұрғандай, тотықтар жүйесін қыздыру және тотықсыздандырғыш реагенттер ағынында оның температурасын реттеу және осылайша металдарды бөліп алу үшін тотықсыздандыру процестерін қамтамасыз ету темір және темірге ұқсас металдар металлургиясының негізі болып келеді. Өңделетін металқұрамды шикізат пен өндірілетін өнімге байланысты, металлургиялық өңделімдер ферроқорытпалар, алюминий, сонымен қатар темір және болат өндірісіне бөлінеді. Аталған үш бағыттың арасында ерекше орынға темір металлургиясы ие. Себебі, темір конструкциялық материалдар – маркасы әртүрлі болаттар негізін құрайды, оған машина жасау, құрал-аспап жасау және жалпы тұтас индустрия негізделеді. Шойын мен болат өндірісінің негізгі шикізат ресурсы теміркені шикізат ресурстары болып табылады. Сондықтан темір кені шикізатының сипаттамасы және оны дайындау маңызды тәжірибелік мәнге ие.

Темір кені минералогиялық түрі бойынша төрт негізгі түрге бөлінеді: 1) гематит кені – кен минералы – гематит – Fe_2O_3 ; 2) магнетит кені – магнетит – Fe_3O_4 ; 3) қоңыр теміртастар – гидротация дәрежесі әртүрлі темір гидрототықтары – $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4) сидериттер – FeCO_3 . Кеннің өзге түрлері (мартит, полумартит, титан–магнетит және т.б.) аталған түрлердің арасында аралық орынға ие, немесе құрамында кен минералының кристалдық торында өзге элементтер (металдар) қосындылары кездеседі.

Көрсетілген темір кендерінің жер қыртысында таза күйінде кездескен гематит, магнетит кендері темір және болат өндірісінің дамуына байланысты, қазіргі заманда азайып шегерілді. Осыған байланысты жер қыртысынан кешенді темір кендерін өңдеу қолға алынып, көп металлургиялық комбинаттардың негізгі шикізат қорына айналды. Кешенді темір кендерінің гематитті, магнетитті кендерден айырмашылығы, олардың арасында тек Fe_2O_3 және Fe_3O_4 қана емес, сонымен қатар, басқа кіріспе металдар тотықтары экономикалық маңызы бар дәрежеде кездеседі, мысалы, марганец, хром, ванадий және титан тотықтары. Мұндай кіріспе металдар негізінен болатты легірлеуші металдар болып табылады.

Темір кенінің бос жынысы негізінен кремний, алюминий, кальций мен магний шалатотықтарынан тұрады. Қара металл өндірісіндегі зиянды қоспалар, ең бастысы, күкірт пен фосфор, сонымен қатар мышьяк болып табылады, олар метал бұйымның сапасын нашарлатады – ыстық (S) және суық (P, As) күйінде

беріктігін төмендетеді. Мырыш, қорғасын мен сілтілер темірде ерімейді, алайда пеш қалауына орынды әсерін тигізе отырып, өндірістің экономикалық тиімділігін төмендетеді. Сонымен қатар жағымсыз қоспаларға, көп жағдайда, процестің жүруін қиындататын хром, титан, мыс жатады. Темір кенінің пайдалы қоспаларына, әсіресе оларды кешенді немесе тиімді өңдеу шарттарында, марганец, ванадий, никель, кобальтті жатқызуға болады.

Темір кенорны мен көріністері дүние жүзінің айтарлықтай барлық жерінде бар. Ауқымды барланған және расталған темір кені қорына Ресей, Бразилия, Австралия, Украина, Қытай, Канада, АҚШ, Үндістан, Гвинея, ОАР және Қазақстан ие.

Ірі кен өндірушілері, млн т/жылына: Бразилия, Қытай, Ресей, Австралия – 85 – 100; Украина, АҚШ – 50 – 75; Үндістан, Канада – шамамен 40; ОАР, Швеция, Қазақстан, Либерия – 15 – 25; Венесуэла, Мавритания – 10 деңгейінде. Ірі тұтынушылары: Қытай, Ресей, АҚШ, Жапония, Украина, Германия, Ұлыбритания, Қазақстан, Италия, Франция.

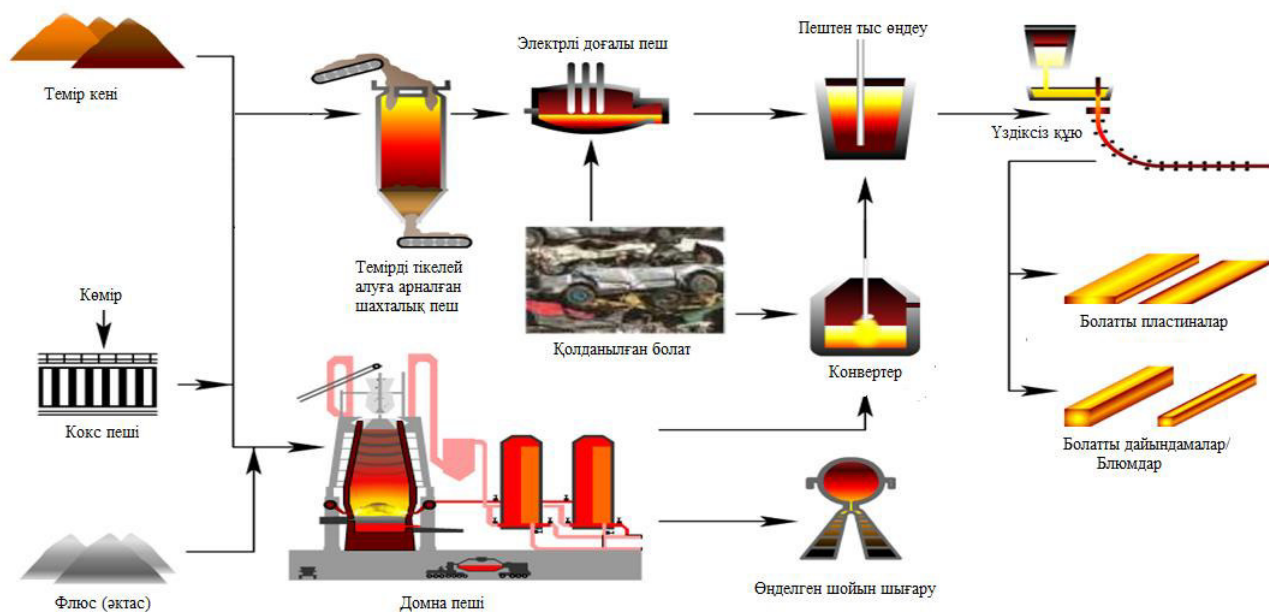
Темір кенін балқытуға дайындау. Қазіргі уақытта айтарлықтай барлық алынатын кендер, даярлау операцияларының кешенінен (ұсақтау, елеу, ұнтақтау, жіктеу) кейін, байытуға ұшырайды. Қолданылатын байыту әдістері: флотация, шаю, күйдіру, гравитациялық, электромагниттік. Флотация, әдістің әмбебаптылығына қарамастан, темір кенін байытуда сирек қолданылады. Бұл, көп жағдайда, кенді алдын ала дайындау, бос жыныс пен темірқұрамды минералдардың дымқылданғыштық айырмашылығын беру қажеттілігіне байланысты. Шаю кеннен сазды бос жынысты бөлу үшін және тікелей металлургиялық пештерде пайдалануға қажетті кесекті «шайылған» кен алу үшін қолданылады. Күйдіруді көмірқышқылдар (сидерит) мен гидраттық ылғалды (қоңыр теміртас) жою есебінен кенде темір концентрациясын арттыру, сонымен қатар темір қосылыстарының магниттік қабылдағыштығын ұлғайту үшін пайдаланады (магниттік күйдіру – магниттік сепарацияның алдын-ала сатысы). Гравитациялық әдістерді жиі магниттікпен бірге пайдаланады, мысалы, қалдықтардан темірді толық бөліп алу үшін.

Темір кенін байытудың аса кеңінен таралған әдісі, әрине электромагниттік, себебі ол темір мен оның қосылыстарының бірегей магниттік қасиеттеріне негізделген. Тәжірибеде магниттік сепарацияны екі нұсқа бойынша ұйымдастырады: құрғақ (ҚМС) және ылғал (ЫМС). ҚМС кезінде материал ұсақтауға, елеуге және тікелей сепарацияға ұшырайды. Ұнтақтау және жіктеу сатылары жоқ. Ірілігі, шамамен 0–12 мм болатын ҚМС концентратының құрамында темір 50 % деңгейінде, ылғал 3 % деңгейінде болады. Не агломерациялық шихтаның компоненті ретінде (сонымен қатар болат балқыту процестерінде қатты тотықтырғыш ретінде, темірді домна пешінен тыс алудың кейбір процестерінде шикізат ретінде пайдаланылады), не ылғал магниттік сепарациясы үшін өндірістік өнім ретінде қолданылады. ЫМС концентраты дайындау операцияларының барлық циклынан өтеді, құрамында әдетте темір 60 % аса, ылғал 10 % деңгейінде, ірілігі 0,1 мм кем болады. ЫМС концентраты, ұнтақтау дәрежесі жоғары және ылғалдылығы ауқымды

болғандықтан, қара металл алудың тікелей дәстүрлі технологияларында пайдалану үшін жарамды және кесекті өнім – негізінен агломерат пен жентек алудың негізі болып табылады.

Қара металлургияда негізгі кесектеу процестері агломерат пен күйдірілген жентектер өндірісі болып табылады. Заманауи металлургиялық агрегаттардың (ең бастысы, домна пешінде) шихтасында шикі кесекті кеннің пайдаланылуы, орташа есеппен, 2 % аспайды, агломерат үлесі шамамен 70 % құрайды, жентектер үлесі шамамен 27 %. Темір кенін кесектеуде брикеттеу, күйдірілмеген жентектер алу процестері және келешекті HPS процесі шекті таралымға ие. Таза гематит және магнетит темір кенорындарында қордың таусылуына байланыста, XXI ғасырда құрамында темірден басқа, қоспа металдар – Mn, Cr, V және Ti кездесетін кешенді теміркені шикізаты негізгі шикізат базасына айналады. Кешенді теміркені шикізатында темір мен қоспа металдар тотық түрінде кездесетіндіктен, оны өңдеу процесі, ең бастысы, тотықсыздандыру процестерін ұйымдастыруға негізделген. Жаппай металл өндірісінің кеңінен таралған тәсілі домнада тотықсыздандырып балқыту процесі болып табылады [16-20].

Дүниежүзінде болат өндірудің жалпы технологиясының сұлбасы 1 суретте көрсетілген.



Сурет 1 – Болат алу процесінің жалпы технологиялық сұлбасы

Кесектелген кешенді теміркені шикізаты мен сұрыпталған металлургиялық кокс домна процесінде негізгі шихта компоненттері болып табылады және пешке қабатпен тиеледі. Мұндай тиеу нәтижесінде домна пешінің биіктігі бойымен биік шихта бағаны қалыптасады. Кокс біруақытта жылу энергиясының көзі және ыстық тотықсыздандыру газын алу болып табылады. Газ ағыны, домна пешінің төменгі бөлігінде орналасқан фурмалар арқылы ыстық комбинирленген үрлеу беру және 2000 – 2200 °C

температурасымен кокстың жартылай жану нәтижесінде түзіледі [21]. Шихта мен ыстық тотықсыздандыру газының қарама-қарсы ағыны мен олардың арасында жылуалмасу жүреді [22]. Шихтаны 500 °С дейін және одан жоғары қыздырғаннан кейін, БТГ көмегімен темір тотықсыздануы жүреді, ал пештің төменгі жоғарытемпературалық зонасында 1300 – 1500 °С температуралар облысында қоспа металдардың тікелей тотықсыздануы мен металл және шлак балқымаларының түзілуімен шихтаның таралуы жүреді. Бұл балқымалар кокс саптамасының қабаты арқылы сүзіледі. Сондықтан балқымадан металдың тікелей тотықсыздануы ғана емес, оған қоса олардың көміртектенуі мен шойын түзілуі жүреді. Домнада балқыту процесінде шойын балқымасы сөзсіз түзіледі, сондықтан домнада балқыту өнімі көмір мөлшері [C] = 4,2 – 4,5 % аралығында болатын шойын деп санау қабылданған. Оған қоса, шойын құрамына, кешенді теміркені шикізатында кездесетін қоспа металдар – Mn, V, Cr, Ti өтеді. Осыған байланысты балқытылатын шойын жиі табиғилегіріленген қорытпа болып келеді [23,24].

Конструкциялық материал ретінде шойын пайдаланылуы шектелген, себебі ол қатты күйде нәзік металл болып табылады. Оның нәзіктілігі құрамында көміртегі концентрациясының жоғары болуына байланысты. Көміртегі концентрациясының 4,2 – 4,5 % бастап 1,0 % деңгейіне дейін төмендеуі, оның құрылымының түрленуіне әкеледі және нәзіктілігін жоғалтады, иілгіш және беріктік сипаттамаларын береді, яғни болатқа айналдырады [25]. Шойынды болатқа айналдыру «Домна – конвертер» кешенінде жүзеге асырылатын екі сатылы технологияға негізделген. Бірінші сатысында шойын шығарумен домна пешінде тотықсыздандырып балқыту, екінші сатысында – болат шығарумен оттекті конвертерле тотықтырып балқыту жүреді [26]. Процестің екінші сатысы тотықтырып балқыту, оттегімен үрлеу арқылы шойынды көміртексіздендіруге бағытталған. Алайда бұл кезде тек көміртексіздендіру ғана емес, оған қоса темір мен барлық бағалы легірлеуіш металдардың – Mn, V, Cr, Ti ауқымды бөлігінің тотығуы жүреді, олар тотық түрінде конвертер шлагына өтеді және шлақты үйіндіге тастау нәтижесінде жоғалады. Балқытылған болат, тотықты қосындылармен ластанған шикі болып табылады және ары қарай пештен тыс өңдеуге ұшырайды [27,28].

Екісатылы дәстүрлі технология жаппай шойын мен болат өндірісі үшін бүкіл әлемге таралған. Шектелген масштабта құйма шойын мен болат өндірісі үшін әдетте мини зауыттар құрастырады, мұнда болат балқымасының арнайы маркаларын пайдалана отырып, конструкциялық материалдар шығарады. Бұл бағытта шойын құю өндірісі дамуда [29,30]. Шойын жоғары қаттылық пен коррозияға төзімділігіне ие, оны құйма шойын бұйымдары мен бөлшектерін өндіру үшін пайдаланады. Шойыннан, негізінен айналмалы қозғалыста жұмыс істейтін машина бөлшектерін дайындайды. Мұндай бөлшектердің жоғары беріктігін қамтамасыз ету мақсатында жұмысшы бетін жабу технологиясы дамуда [31-35].

Домна пешінде теміркені шикізатын тотықсыздандырып балқыту мен шойын өндірісінің заманауи күйі қатты жетілдірілген, яғни домна процесін

басқару толық автоматтандыруға беріледі және цифрлық технологияны ұйымдастыруға кіреді.

Осыған байланысты домнадан тыс шойын алу кеңінен таралымға ие болып келеді.

1.2 Қазақстанда шойын мен болат өндіру технологиясына қысқаша сараптама

Қара металлургия дамуы халық шаруашылығының барлық саласының материалдарын, жабдықтарын өндірудің және техникалық жабдықтаудың маңызды шарты болып табылады. Металл шығаруды ұлғайту қолданыстағы қуатты кеңейту және темір кенін алу бойынша жаңа кәсіпорындарды игеру есебінен шикізат базасын дамытуды болжайды. Қазіргі таңда теміркені өндірісінде меншікті салмағы шамамен 90 % құрайтын кен алудың ашық тәсілі келешекте басым болып қалады. Карьерлердің бұрғылау техникасымен, күшті экскаваторлармен, автосамосвалдар мен тіркеу салмағы жоғары болатын электровоздармен техникалық қайта жаратқандырылуы өз жалғасын табады.

1.2.1 «Арселор Миттал Темиртау» АҚ шарттарында домнада шойын өндірісі және болат алу

Қазіргі таңда Қазақстан темір кенінің қоры 16,6 млрд.т бағалануда, бұл дүние жүзілік қордың шамамен 8 % құрайды, оның шамамен 8800 млн.т. барланған және эксплуатациялауға дайындалған. Темір кенінің шамамен 90 % Солтүстік Қазақстанның Торғай ауданында шоғырланған, қалған бөлігі Орталық Қазақстанда орналасқан [36].

Республикада бекітілген қоры 6 млрд.т. жоғары болатын теміркенінің бірнеше кенорындары эксплуатациялануда:

Соколов-Сарыбай (Қашары қоса алғанда), бекітілген қоры 2500 млн. т астам; темір мөлшері – 38-43 %; зиянды қоспасы - күкірт;

Лисаковск (ЛГОК), бекітілген қоры 3000 млн. т астам; темір мөлшері– 34-38 %; зиянды қоспасы – фосфор;

Атасу (Кентөбе, Қаражал), бекітілген қоры 800 млн. т астам; темір мөлшері – 48-70 %; зиянды қоспасы - күкірт;

Атансор, бекітілген қоры 39 млн. т астам; темір мөлшері - 37-57 %; зиянды қоспалары жоқ.

Қазіргі уақытта «Арселор Миттал Темиртау» АҚ шойынды балқытып шығару үшін күрделі құрамымен сипатталатын, жағымсыз теміркені шикізатын пайдаланады:

– күкірт мөлшері жоғары және механикалық беріктілігі төмен ССГОК жентектері мен концентраттары;

– фосфор мөлшері (0,8 % дейін) жоғары және темір мөлшері төмен лисаковск концентраттары;

– темір мөлшері төмен (48,0 % кем), марганец пен күкірт мөлшері жоғары болатын атасудың байытылмаған темір-марганец кені;

– күкірт мөлшері жоғары (3,5 % дейін) болатын кентөбенің байытылмаған магнетит кені.

Байытылмаған кендер қазіргі уақытта селективті қазып алу әдісімен алынады, бұл таяу уақытта Атасу, Атансор, Кентөбе, Балбырауын кенорындарын активті баланстан шығаруы мүмкін.

Лисаковск кенорнының бәсекеге қабілетсіз теміркені концентраты (темір мөлшері – 49,2 %, фосфор – 0,7 %, сазбалшық ~ 5 %) «Арселор Миттал Темиртау» АҚ-на әзірше шектеулі көлемде түсіп жатыр (шамамен 1,5 млн. т жылына) [37].

Алайда, осы комбинаттан жеткізілетін концентрат пен жентектер құнының күрт қымбаттауымен ЕПА-ның қытай және ресей нарығына бағытталуына байланысты «Арселор Миттал Темиртау» АҚ лисаковск кенінің пайдаланылуына толығымен өтуге мәжбүр. Республиканың басқа кенорындарының кені «Арселор Миттал Темиртау» АҚ-на байытылмаған, шикі түрде (тек оларды ұсақтау қолданылады) жеткізіледі, себебі сәйкес (жеке) кәсіпорындарда байыту фабрикалары жоқ. Қазақстанның теміркені кешенінің негізгі мәселелері мынадай:

- негізгі кеніштердің дайындалған қорының таусылуы;
- технологиялық жабдықтың, құрылыс конструкцияларының, өндірістік ғимараттар мен құрылыстардың жоғары тозу дәрежесі;
- шикізатты кешенді өңдеуге мүмкіндік беретін темір кенін өңдеудің тиімді технологиясының болмауы;
- шикізатты байыту технологиясының жетілдірілмеуі және оның жоғары энергосыйымдылығы;
- қолданыстағы кенорындарын дамыту және жаңа кенорындарын дайындауға, сонымен қатар техникалық қайта жарактандыруға қажетті күрделі қаржының жетіспеушілігі.

«Өркен» ЖШС АО «Миттал Стил Темиртау» АҚ-ның құрылымдық (қосалқы) бөлімшесі болып табылады, оның құрамына Лисаковск ТКБК, Кентөбе кеніші, Атасу ТКБК кіреді. «Өркен» ЖШС даму келешегі кестеде келтірілген 1.

«Өркен» ЖШС комбинатының ойдағыдай қызметі үшін, концентраттың бірнеше түрін алумен кеннің пиро- және гидрометаллургиялық өңделуін қамтитын байыту кешенінің құрылысы жоспарлануда:

- домна өндірісі үшін, темір мөлшері кемінде 62 %, фосфор 0,3 % артық емес және сазбалшық 3 %;
- болат балқыту өндірісі үшін, темір мөлшері 70 % астам және фосфор 0,15 % артық емес.

Лисаковск кенорнының өңделуі шағын горизонтта ашық тәсілмен, бұрғылау-жару жұмыстарының қолданылуынсыз жүргізіледі, бұл кеннің төмен өзіндік құнын қамтамасыз етеді.

Қазақстанның жаңа қоңыр теміртас кенорындарын игеру және қолданыстағы кенорындарды ары қарай дамыту үшін сазбалшық пен өзге

бағалы элементтердің бөлінуімен кеннің кешенді пайдаланылуын қамтамасыз ететін, жаңа, дәстүрлі емес металлургиялық процестерді құру қажет.

Кесте 1 – «Өркен» ЖШС даму келешегі

Кәсіпорын	Мақсаты	Тиімділігі
Лисаковск ТКБК	Дефосфорлау ГМК 1–ші саты Дефосфорлау ГМК 2–ші саты	Fe 49-дан 60 % дейін ұлғайту P 0,70-дан 0,20 % дейін төмендету
	Өндірісті жылына 4 млн. т дейін ұлғайта отырып, ГМО реконструкциясы	2005 ж- 0,7 млн. т-дан 2007 ж - 3,0 млн. т дейін фосфорсызданған концентрат өндірісі.
Кентөбе кеніші	Концентрат өндіру қуаты жылына 1,55 млн.т. болатын байыту фабрикасының құрылысы	Темір мөлшерін 55–56 % деңгейінде сақтау. Тасымалдау құнын төмендету.
Атасу ТКБК	Байыту фабрикасын эксплуатацияға енгізу, төменгі горизонт кенін байыту	Жылына 2,1 млн.т. өндірісінде кен сапасын ұстап тұру
	Өндіріскен баланстан тыс кенді енгізу	Концентрат құнын төмендету

«Соколов – Сарыбай тау-кен байыту өндірістік бірлестігі» (ССТКБ) АҚ құрамына Сарыбай, Соколов, Қашар, Кунжул жұмыс істеп тұрған карьерлері, жерасты кеніші кіреді.

Мамандануы: темір кені концентраттары, флюстенген жентектер өндірісі, шикі ұсақталған кен, доломит, әктас және шағылтас алу.

«ССТКБ» АҚ өнімі жоғары сапасымен сипатталады, концентратта темір мөлшері 66 % жоғары және жентектерде - 62 % жоғары болады.

Комбинат өнімінің негізгі тұтынушылары «Магнитогорск металлургия комбинаты» АҚ (70 % дейін) және «Арселор Миттал Темиртау» АҚ (30 %) болып табылады.

Ресей металлургиялық зауыттарының отандық шикізатқа қайта бағдарлануымен Ресейде ресейлік және қазақстандық өнімге қойылатын тарифтердің айырмашылығы салдарынан ССТКБ концентраттар өнімін өткізу қиындай түсуде: ресей зауыттары үшін теміржол тарифі 1 т үшін 4,84 АҚШ долларын құрайды, ал қазақстандық үшін 6,5 доллар, бұл отандық өнімнің бәсекеге қабілетсіздігіне әкеледі.

Теміркені шикізатының дүниежүзілік нарығында темірқұрамды өнім сапасына жоғары талаптар қойылады, мәселен, зиянды қоспалардың (кремний қостотығы, күкірт және фосфор) минималды мөлшерімен 65-70 % темір болатын өнім бәсекеге қабілетті болып табылады. Мәселен шетел байыту фабрикаларында темір мөлшері 25-44 % болатын кедей кеннен байыту кезінде ірілігі 0-0,044 мм, темір мөлшері 64,0-70,5 % болатын концентраттар өндіріп шығарады. Теміркені шикізатының сапасын арттыру, оны байыту кезінде

жұмсалатын қосымша шығындардан ауқымды жоғары болатын металлургиялық өңделімде шығындардың үнемделуін қамтамасыз етеді.

Темір кенінің Абаил кенорны негізінен сидериттердің аз қоспасы бар гидрогетит және гетит жыныстарымен көрсетілген. Тотықтар түрінде пайдалы металл – темір мөлшері кенорын массасы бойынша жеткілікті кең аралықта ауытқиды, алайда орта есеппен 49 % Fe құрайды. Бұл кенді металлургиялық мақсатта пайдалану үшін, әрине, ең алдымен, оны дайында, байыту және темір мөлшері аса жоғары болатын теміркені концентратын алу қажет.

Абаил кенорының бастапқы кенін әдетте темір кені үшін қабылданған магниттік сепарациямен бірден байытуға болмайды, себебі гетиттік кеннің магниттік қасиеті жоқ. Концентрат өндірісі үшін, кен, сәйкес дайындаудан кейін магниттендіріп күйдіруге ұшырауы қажет. Бастапқы кен гидраттық ылғал мөлшері жоғары болатын тығыз және ірікесекті болып табылатындықтан, ол кезекпен ұсақтауға, сұрыптауға және ұнтақтауға ұшырауы қажет. Дайындалған кенді күйдіру міндеті гидратты ылғалды, ұшқыштарды жою және темір тотықтарын магниттік күйге түрлендіру болып келеді. Темір кенін магниттендіріп күйдіру тәжірибесі Урал металлургия зауыттарында (Ресей) қолданылады, мұнда Бакал теміркені кенорнының сидеритті кенін күйдіреді.

Кенді магниттендіріп күйдіруді шахталы пеште 900-1000 °C температурада жүзеге асырады. Бұл кезде отын ретінде табиғи газ немесе кокс пайдаланады. Отынды жағу реті маңызды мәнге ие. Магниттендіріп күйдіру үшін шихтаға жылу келтіруден басқа, белгілі бір атмосфера, яғни газ құрамы қажет. Жылу гидраттар мен карбонаттардың ыдырауына, ыдырау өнімдерін газ фазасына өткізуге шығындалады. Оған қоса, күйдіру кезінде түзілетін газ құрамы әлсіз тотықсыздандыру атмосферасына сәйкес келуі қажет. Газ атмосферасы $\text{CO}_2\text{-CO}$ және $\text{H}_2\text{O-H}_2$ компоненттерінің қатынасымен анықталады. Кез келген отынды (көмір, табиғи газ және мазутты) толық жағу кезінде газтәрізді өнім тек CO_2 және H_2O газдарынан тұрады, жылу энергиясының көп мөлшері бөлінеді. Егер толық жануды ауаның артық мөлшерінсіз жүзеге асыратын болса, онда бөлінетін жылу көлемі жану өнімі – газды қыздыруға шығындалады және оның температурасы 2000°C жететін болады. Алайда күйдіру үшін мұндай қатты қыздыру қажет емес. Тек жоғары температура магниттік емес тотықтардың магниттікке өтуін қамтамасыз етпейді. Ол үшін CO және H_2 тотықсыздандыру газдарының аз мөлшері қажет. Тек осы газдар гематитпен әрекеттесе алады. Гематиттің үш молекуласынан бір атом оттегіні ала отырып, олар гематитті магнетитке өткізеді. Осы реакцияларды жүзеге асыру үшін $(\text{CO} + \text{H}_2) / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ қосындысының соммасы кемінде 30 % немесе 0,3 % болуы қажет. Бұл кезде шихта қабатында температураны 900-950 °C деңгейінде реттеу қажет. Мұндай процесс режимінің орнатылуы белгілі бір ұйымдастыру және дайындау жұмыстарын талап етеді.

1.2.2 Алынатын өнімдер сипаттамасы

Балқытудан кейін көміртегі мөлшері 2,14-4,3 % болатын шойын алынады.

Қосымша компоненттердің мөлшері бойынша шойын легіріленбеген, азлегіріленген, орта және жоғары легіріленген болып бөлінеді. Легіріленбеген деп құрамында 3,5-4 % дейін Si, 1,5-2 % дейін Mn, 0,3 % дейін P, 0,2-0,25 % дейін S және 0,1 % дейін Cr, Ni, Co сияқты элементтер болатын шойынды айтады. Аз легіріленген шойын құрамында аталған легірілеуіш элементтердің әрқайсысының мөлшері әдетте 1,0-1,5 % аспайды, орташа легіріленгенде ол 7 % дейін жетуі мүмкін, ал жоғары легіріленгенде 7-10 % жоғары болады. Магний, азот, бор, висмут сияқты элементтердің жүз, тіпті мың пайыздық үлестерінің қосылуы легіріленген болып саналады (микролегірілеу, модификацияланған).

Сұр шойын сынығы қара-сұр түсті, жұмсақ, құрал-саймандармен жақсы өңделеді және сондықтан машинажасауда кеңінен қолданылады. Сұр шойынның балқу температурасы 1100-1250 °С. Шойын құрамында көміртегі жоғары болған сайын, балқу температурасы соншалықты төмен болады. Сұр шойында көміртегінің негізгі көлемі графит түрінде кездеседі, ол негізгі қорытпа түйіршіктерінің арасында біркелкі таралған.

Ақпен салыстырғанда, сұр шойында кремний мөлшері жоғары және марганец мөлшері төмен болады, себебі кремний шойында көміртегінің графиттелуіне әсер етеді, ал марганец керісінше, байланысқан көміртегі – цементит түзілімін тудырады.

Сұр шойынның шамалас құрамы: 3-3,6 % көміртегі; 1,6-2,5 % кремний; 0,5-1 % марганец; 0,05-0,12 % күкірт; 0,1-0,8 % фосфор. Күкірт шойында зиянды қоспа болып табылады, оның пісірілуін қиындатады және беріктілігін төмендетеді; ол балқылытан күйде шойынның тұтқырлығын жоғарылатады және оның құймалық шөгуін ұлғайтады.

Фосфор шойынды аса сұйықтай балқығыш етеді және оның дәнекерленуін жақсартады, алайда біруақытта нәзіктілігі мен қаттылығын жоғарылатады. Сондықтан шойында күкірт пен фосфордың мөлшері көрсеткілген шектен жоғары болмау қажет.

Созылмалы шойын механикалық қасиеттері бойынша шойын мен болат арасында аралық орынды алып отыр, сұр шойыннан жоғары тұтқырлығымен және төмен нәзіктілігімен ерекшеленеді. Созылмалы шойыннан бөлшектер алу үшін оларды ақ шойыннан құяды, содан кейін термоөңдеуге, мысалы ұзақмерзімді күйдіруге немесе 800-850 °С температурада құмда «қажытуға» ұшыратады. Бұл кезде темір кристалдарының арасында жекеленген топтар (үлпек) түрінде орналасқан, майда дөңгелектелген бөлшектер пішінінде еркін көміртегі бөлінеді. 900-950 °С жоғары температурда көміртегі цементитке өтеді және бөлшек созылмалы шойын қасиетін жоғалтады. Сондықтан бөлшектерді дәнекерлеуден кейін, жікте және жік айналасында созылмалы шойын құрылымын алу үшін термоөңдеудің толық циклына қайта ұшыратуға тура келеді.

Легіріленген шойын ерекше қасиеттерге ие – қышқылға төзімділігі, соққы жүктемелерінде жоғары беріктілігі және т.б. Шойын бұл қасиеттерді хроммен, никельмен легірілеу нәтижесінде алады.

Модификацияланған шойынды модификатор деп аталатын – силикокальций, ферросилиций, силикоалюминий және т.б. арнайы қоспаларды сұйық шойынға енгізе отырып, сұр шойыннан алады. Енгізілетін модификаторлар көлемі 0,1-0,5% жоғары емес, бұл кезде сұйық шойын температурасы 1400 °С төмен болмау қажет.

Модификациялау кезінде шойын құрамы айтарлықтай өзгермейді, алайда графит түйіршіктері майда пластиналы, сіл үйірілген түрге ие болады және бір біріне окшау орналасады. Нәтижесінде, шойын құрылымы біртекті, тығыз болады, оның беріктілігі, тозуға және коррозияға төзімділігі жоғарылайды.

Құймаларда шойынның қайсыбір құрылымының алынуы көптеген факторларға: шойынның химиялық құрамына, шихта материалдарының түріне, балқыту және металды пештен тыс өңдеу технологиясына, пішінде балқыманың кристалдану және салқындау жылдамдығына, демек құймалар қабырғасының қалыңдығына, пішін материалының жылуфизикалық қасиеттеріне және т.б. тәуелді. Шойынның металдық негізінің құрылымын құймаларды термиялық өңдеу арқылы өзгертуге болады, оның ортақ әсер ету заңдылықтары термиялық өңдеу кезінде туындайтын көміртекті болатқа ұқсас, ал ерекшеліктері металдық негізінің графиттену процестерімен ілеспелі өзгеруіне байланысты.

Химиялық құрамының элементтерінің арасында С және Si шойын құрылымының қалыптасуын айқындайды, ал берілген құю технологиясында құйма қабырғасының келтірілген өлшемі $R_{пр}$ оның салқындау жылдамдығын сипаттайды – қабырға қимасы ауданының периметріне қатынасы.

Si қатар графиттеуші элемент ретінде Al үлкен мәнге ие, ол кейде Si бір бөлігін немесе толығымен алмастырады. Бұл шойын қасиеттерін, әсіресе иілгіштігін жақсартады. Беріктілігі, тұтқырлығы және иілгіштігі сипаттамаларының аса қолайлы үйлесіміне алюминийлі шойында қол жеткізеді, мұнда, Si мөлшері $< 1,0 \%$.

Өзге элементтердің аз қоспаларының шойын құрылымына әсері бойынша демек, қоспалар қасиеттерін үш топқа бөлуге болады.

Элементтердің бірінші тобы (Ni, Co және т.б.) Si ұқсас графиттеуші әсер етеді, графит бөлінулерінің ұсақталуына әсер етеді. Біруақытта бұл элементтер, тіпті салыстырмалы баяу салқындату кезінде аса дисперсті перлитті инелі және мартенситті құрылымының алынуына себепші болады.

Элементтердің екінші тобы (Cr, Mo, W, V және т.б.) біріншісіне қарама қайшы, концентрациясына пропорционал қарқындылығымен графиттелуіне кедергі келтіреді. Цементитте немесе ферритте ерігіштігі шегінен жоғары болатын мөлшерде олар арнайы карбидтер түзеді.

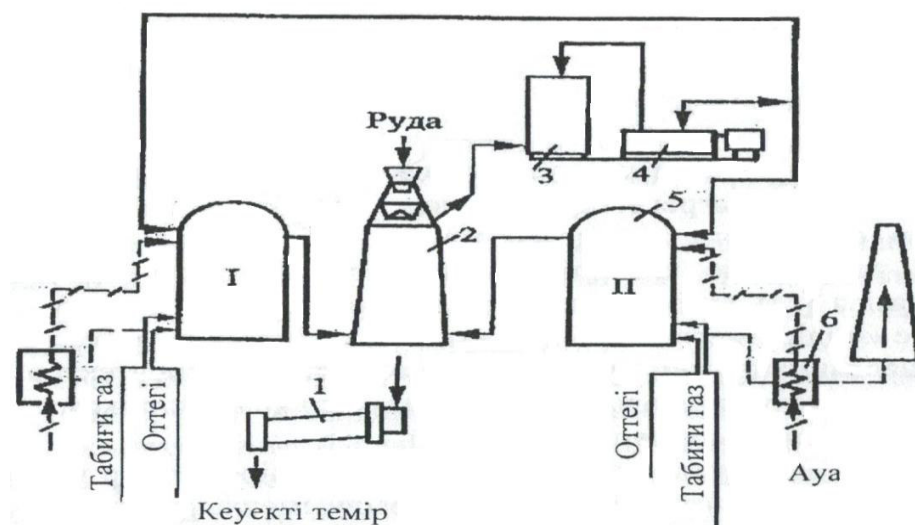
Элементтердің үшінші тобына Ti, Zr, Ce, Ca, Mg, B және т.б. жатқызуға болады. Бұл элементтер жоғары химиялық активтілігімен сипатталады, айтарлықтай толығымен қиын балқитын карбидтер, сульфидтер, тотықтар, нитридтер түзілуіне шығындалады, олар ары қарай кристалдандыру процесінде ұрықтар қызметін атқаруы және металдық негіз дисперстілігін арттыруы мүмкін. Оған қоса, бұл топ элементтері Mg, Ca, Ce және өзге сирекжер

металдары (СЖМ), вермикулит немесе шар тәрізді пішіндес графит алу мақсатында шойынды модификациялау үшін лигатуралар құрамына кіреді.

1.3 Шойын мен болат алудың тиімділігі жоғары жаңа тәсілдері

Темірді тікелей тотықсыздандыру процестері мен қондырғылардың бірнеше ондық түрлері бар [38].

Пурифер процесінде кесектелген темір кендері (ірілігі 30 мм дейін) материал немесе ірілігі 6 мм артық бай темір кендері тотықсыздандырылады. Тотықсыздандырғыш ретінде бу немесе оттекті конверсия газы пайдаланылады. Процестің технологиялық сұлбасы 2 – суретте келтірілген.



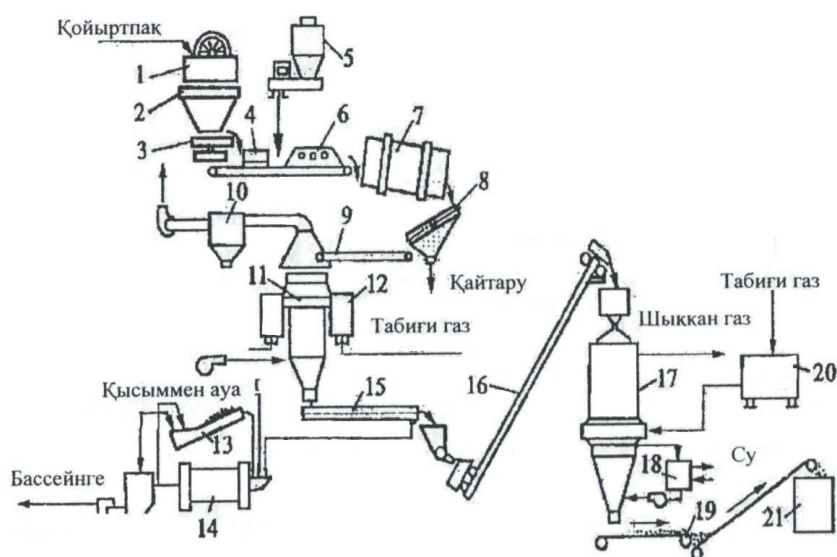
- 1 – тоңазытқыш; 2 – шахта пеші; 3 – газ тазарту; 4 – компрессор;
5 – конвертер; 6 – жылу алмастырғыш; 7 – түтіндік құбыр.

Сурет 2 – Пурифер процесінің сұлбасы [38, 276 б.]

Мидрекс (Midrex, США) және ХиЛ (HyL, Мексика) тәсілдері аса кеңінен таралған. Мидрекс тәсілімен барлық дүние жүзі өндірісвінің шамамен 2/3 бөлігі, ХиЛ тәсілімен – шамамен ¼ бөлігі өндіріледі. Мидрекс тәсілінің принципіалды сұлбасы 3 суретте келтірілген. Оның басты ерекшелігі табиғи газды конверсиялау тәсілі болып табылады. Бұл процесте конверсия пештен бөлінетін газ құрамындағы көміртегі қос тотығымен $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ реакциясы бойынша жүзеге асырылады. Бөлінетін газды конверсиялау қондырғысына беру алдында, ол шаң мен H_2O тазартылады. Құрамында 35 % CO және ~ 65 % H_2 болатын конвертер газын 750 °С температурада пешке береді. Оған қоса пештің төменгі бөлігіне суытылған қайтарма газын береді. Суытылған жентектер құрамында ~95 % Fe және ~1 % C болады. Қажет болған жағдайда кеуекте көміртегі мөлшерін жоғарылатуға болады.

Металданған суытылған жентектер сыйымдылығы 5 мың т бункерге үздіксіз шығарылады, мұнда доғалы пеште балқыту алдында инертті

атмосферада сақталады. Процессе табиғи газ шығыны 1 т кеуекті темірге шамамен 350 м³ құрайды. Бұл процесс Оскольский электрометаллургия комбинатында жүзеге асырылған.



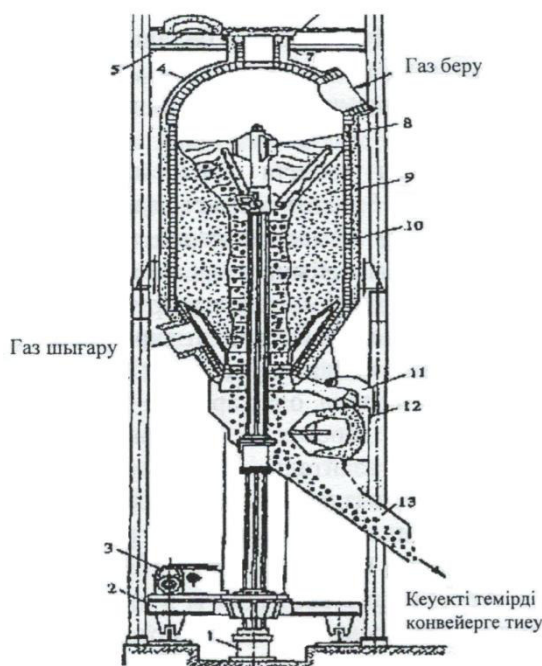
1 – табақшалы сүзгі; 2 – аралық шапан; 3 – тарелкалы коректендіргіш; 4 – таразы; 5 – бентониті бар шапан; 6 – араластырғыш; 7 – барабанды кешектендіргіш; 8 – шикі шемек тастарға арналған елек; 9 – таспалы коректендіргіш; 10 – шаң ұстағыш; 11 – шемек тастарды күйдіруге арналған пеш; 12 – жану камерасы; 13 – спиральды жіктеуіш; 14 – шарлы диірмен; 15 – күйдірілген шемек тастарға арналған елек; 16 – скипті көтергіш; 17 – металдандыруға арналған шахта пеші; 18 – газ тоназытқышы; 19 – металдандырылған шемек тастар конвейері; 20 – табиғи газ конверсиясына арналған қондырғы; 21 – металдандырылған шемек тастар шаңабы;

Сурет 3 – Мидрекс процесінің сұлбасы [38, 278 б.]

Оған қоса, ХиЛ атауымен мәлім, мерзімді жұмыс істейтін реторталарда тотықсыздандыру процесін көрсетеміз. Процестің негізгі ерекшелігі – катализатор ретінде никель қоспасы бар кірпіш саптамалары орналасқан аппараттарда жүзеге асырылатын табиғи газдың бу конверсиясының қолданылуы. Конверсия $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ реакциясы бойынша өтеді.

Конверсия алдында газ десульфурацияға ұшырайды. Алынатын конвертер газының құрамында шамамен 14 % CO, 58 % H₂, 21 % H₂O және 4-5 % CO₂ болады. Ыстық газ жою-қазандығы арқылы өтеді және су буынан босатылады. Құрғақ конвертер газының құрамында шамамен 73% H₂, 15-16 % CO и 6-7 % CO₂ болады. Ол тотықсыздандыру агрегаттарынан шығатын газбен жылытылатын құбырлы рекуператорларда 980-1240 °C температурасына дейін қыздырылады. Бұл агрегаттарда жентектер немесе кен тотықсыздандыру газының физикалық жылуын пайдалану нәтижесінде қыздырылады және 870-1050 °C температурада темірдің сутегімен және көміртегі тотығымен тотықсыздануы жүреді. Бірінші қондырғыларда тотықсыздандыру агрегаттары ретінде реторталар қолданылды. Қондырғыда мұндай реторталар саны – төртеу.

Реторта құрылғысы 4 суретте көрсетілген. Әрбір реторта сыйымдылығы 100-150 г. Реторталар бір орыннан екіншісіне орын ауыстырады, бұл теміркені шихтасын тиеу, қыздыру мен тотықсыздандыру, кеуекті темірді суыту және шығарудың кезекті операцияларынан құралатын, процестің циклдык сипатын шарттайды. Ретортаға тиейді және онда жоғарыдан газ беріледі. Дайын кеуекті шығару үшін кескілер мен арнайы түсіру қырғыштары қолданылады. Кеуекті темір науаға және ары қарай болат балқыту цехына кеуекті тасымалдайтын жинақтаушы конвейерге түседі. Әрбір қондырғыда газ циклына төрт реторта қатысады, олардың әрқайсысында әртүрлі процестер өтеді. Бір ретортада шихтаны алдын-ала қыздыру және өзге ретортадан шығатын, H_2O судан босатылатын және қыздырудан өтетін газбен оны тотықсыздандыру жүреді. Екі ретортада конверсиялау қондырғысында алынатын қыздырылған газбен шихта құрамындағы темірдің толық тотықсыздануы жүреді. Төртіншісінде көміртектену жүреді.



1 – гидравликалық цилиндр; 2 – арба; 3 – жетек; 4 – қаптама; 5 – қақпақ; 6 – тиеу ауызы; 7 – қызмет көрсетуге арналған алаң; 8 – металдандырылған өнімді жоюға арналған иіктіректі кесіш; 9 – металдандырылған өнім; 10 – шеген; 11 – қайырымалы түбін басқару мехнизмі; 12 – қайырымалы түбі; 13 – түсіру науасы

Сурет 4 – «Охалат және Ламин» тәсілі бойынша металдандыруға арналған реторта
[38, 280 б.]

Дайын өнімде темірдің тотықсыздану дәрежесі 75-92 % құрайды. 1 т өнімге (кеуекті темір) 600 м газ және шамамен 36 МДж электрқуаты жұмсалады. Кеуекті темір алудың өзге тәсілдері кеңінен таралымға ие болған жоқ.

Құрамында темірден басқа, ванадий, титан, никель мен т.б. сияқты бағалы компоненттер болатын кешенді кендердің кокссыз өңделуін қамтамасыз ететін технологиялар ғана ерекше көңілге лайықты. Мәселен, мысалы РФА Уральск бөлімшесінің металлургия институты қатты тотықсыздандырғыш ретінде кез-келген кокстелмейтін көмір пайдалана отырып, колосник қондырғыларында жоғары температурада кенкөмір жентектерін көмір термиялық тотықсыздандыру процесін жасады.

1.4 Ғылыми зерттеулер бағытын таңдау және негіздеу

Жұмыста жасалған теориялық зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып, шойын мен болат өндірісі индустрияның іргелі негізі тәрізді, қарқынды дамиды және бүгінгі таңда ауқымды деңгейге қол жеткізуін көруге болады. Шойын мен болаттың дүниежүзілік өндірісінде дәстүрлі технология – шойынды тотықсыздандырып балқытудың домна процесі мен болатты тотықтырып балқытудың оттекті-конвертерлі процессінің үлесі шамамен 80 % құрайды. Шойынды болатқа оттекті-конвертерлі өңдеудің технологиялық процесінің кемшіліктеріне тоқталмай, айта кету керек, берілген екі сатылы кешенде темір кені шикізаты мен металлургиялық отынды даярлау мен өңдеу үйінділерге қатты қалдықтардың және атмосфераға газ ағының ауқымды тасталынуымен байланысты. Сондықтан, бірқатар индустриалды дамыған елдерде металданған темір кені өнімдерін пайдалана отырып, электрлі балқыту агрегаттарында болат өндірісінің жаңа технологияларына көшу қарқынды байқалуда. Сонымен қоса, «Домна-Конвертер» көпжылдық тұрақталған кешенінде шойын мен болат өндірісінің қалыптасқан технологиясын бір мезетте өзгерту мүмкін емес. Оған қоса, берілген технология – ғылымның соңғы нүктесі деп айта алмаймыз. Жаңа процестерді ұйымдастыру бойынша ғылыми зерттеулер, теория үшін де, тәжірибе үшін де, сөзсіз нәтижелер береді. Жер қыртысында теміркенінің шикізат қоры күрделі химиялық қосылыстар, негізінен тотықты қосылыстар түрінде алынатындықтан, олардың дайындалуы мен металлургиялық өңделуі тотықсыздандыру процестерінің ауқымды масштабта ұйымдастырылуын қарастырады. Оларды тәжірибеде жүзеге асыру тотықсыздандыру реагенттерінің алынуы мен пайдаланылуын талап етеді. Табиғат адамзатқа тек теміркені шикізатын емес, оған қоса тотықсыздандыру реагентінің көзі ретінде көмір мен көмірсутекті отынның зор көлемін сыйға тартты. Дәстүрлі технология, домна және шахталы пештерде тотықсыздандыру процестерін жүзеге асыру үшін, осы қайнар көзінен ыстық тотықсыздандыру газын (ЫТГ) шығаруға негізделген. Алайда ЫТГ (CO, H₂) тотықсыздандыру потенциалы шектелген. Олар темірдің металды күйге дейін толық тотықсыздануын қамтамасыз етеді, алайда шихтада кездесетін марганец, хром және ванадий сияқты бағалы қоспа металдарын металды күйге дейін тотықсыздандыра алмайды. Сондықтан кешенді теміркені шикізатын тотықсыздандырып балқыту кезінде, берілген қоспа металдар тотлығымен кокстың қатты көміртегісімен тотықсызданады және балқытылатын шойын құрамына өтеді. Шойынды болатқа өңдеу процестерінде осы бағалы

металдарды сақтап қалу, өзекті, техника-экономика тұрғысынан орынды, оған қоса шешілмеген мәселе болып табылады. Бұл мәселенің шешілуіне шойында еріген көміртегі көмектеседі, ол берілген жұмыста қарастырылады.

Қатты көміртегі, табиғи құбылыстардың ерекше құбылысы болып келеді. Ол, тиімділігі жоғары тотықсыздандыру реагентінің қасиеттерін қамтамасыз ететін, жоғары электрондық потенциалына ие. Оның бірегей қасиеттері тек тиімділігі жоғары тотықсыздандырғыш реагенті ретінде ғана емес, оған қоса, металл қорытпаларының, мәселен «темір–көміртегі» қорытпасының құрылымын реттеуші ретінде көрінеді. Темір металлургиясына қатысты, ол тиімді тотықсыздандырғыш ретінде, темірді тікелей тотықсыздандыруды жүзеге асыру барысында айқындаушы орын алады, яғни, біріншіден, тотықты теміркені шикізатынан металды темір алынуын қамтамасыз етеді, екіншіден, онда ери отырып, алынған металл темірді әртүрлі бағыттағы конструкциялық металға түрлендіреді. Қатты көміртегінің ерекшелігі, оның атомдық радиусы темірдің атомдық радиусынан айтарлықтай екі есе төмен, бұл оған темірдің кристалл торында жоғары көрегендік береді. Темірдің де кристалл торы әртүрлі болады, соған байланысты ол көлемдік-центрленген кубтық (КЦК) кристалл торына ие α – темір және қырлы-центрленген кубтық (ҚЦК) кристалл торына ие γ – темір деп бөлінеді. Темірдің кристалл торында атомаралық қашықтық, α – темірге қарағанда, ауқымды жоғары. Сондықтан көміртегі ерігіштігі, қайсыбір темірдің кристалл торына енгізілгенде ерекшеленеді. α – темірде көміртегі ерігіштігі $727\text{ }^\circ\text{C}$ кезінде $0,025\%$ бастап $1499\text{ }^\circ\text{C}$ кезінде $0,1\%$ дейінгі аралықта шектеледі және феррит деп аталатын фаза түзеді. γ – темірде көміртегі ерігіштігі жоғарылайды да, оның максималды концентрациясы $2,14\%$ дейін жетеді және аустенит деп аталатын темір-көміртегі қорытпасының фазасы түзіледі. Ол тек еріп қана қоймай, донорлы-акцепторлы механизмінің принципі [39] бойынша темірмен химиялық қосылыс цементит Fe_3C түзеді. Темірдің де электронды потенциалы жеткілікті ауқымды, алайда көмірден төмен болғандықтан, цементит қосылысының химиялық беріктігі жоғары емес және ол қыздырудың белгілі бір шарттарында еріген көміртегінің түзілуімен диссоциациялануы мүмкін. Осылайша, темірдің көміртегімен әрекеттесуі темір-көміртегі қорытпаларының келесі фазаларының түзілуімен жүреді: феррит (концентрациясы $0,1\%$ С дейін); аустенит (концентрациясы $2,14\%$ С дейін) және $6,67\%$ С дейін максималды концентрациясымен цементит, ол феррит пен аустенит фазаларында ериді. Аустенитте цементит ерітіндісі $1153\text{ }^\circ\text{C}$ кезінде, ледебурит фазасының түзілуімен эфtekтоидты түрленумен жүреді, мұнда көміртегінің орташа концентрациясы $4,3\%$ дейін. Айтарлықтай бұл шойын болып келеді, мұнда көміртегінің жартысынан көп бөлігі енгізу ерітіндісі түрінде және жартысынан аз бөлігі – әлсіз химиялық қосылыс Fe_3C түрінде кездеседі. Цементиттің феррит және аустенит фазаларында еру мүмкіндігін ескере отырып, ары қарай қатты фазалы реакцияларда көміртегіні пайдалану мүмкіндігін қарастыра отырып, қысқаша «еріген көміртегі» терминін пайдаланамыз.

Шойынды конструкциялық металл өнім ретінде жаппай пайдалану, оның нәзіктілігімен шектелген. Сондықтан жаһандық технология, негізінен шойын балқымасын конвертерде оттегімен үрлеу есебінен, болатқа тотықтырып қайта балқыту арқылы [40], онда көміртегі концентрациясын төмендетуге бағытталған. Шойын балқымасын оттегімен үрлеу арқылы көміртектендірудің мұндай тәсілінің тиімсіз болуы айқын көрінеді. Біріншіден, шойынды оттегімен үрлеу барысында тек еріген көміртегі емес, оған қоса шойын құрамында кездесетін барлық пайдалы легірлеуші металдар – марганец, хром, ванадий тотығады және олар тотық түрінде, металлургиялық зауыттардың басым бөлігінде үйіндіге тасталынатын конвертерлі шлак құрамына өтеді. Екіншіден, балқытылған болат, тотықты қосындылармен ластанған шикі болып табылады және ары қарай, ауқымды материалдық және энергетикалық шығындармен пештен тыс өңдеуді талап етеді. Технологиялық процестің көрсетілген шығындарын ескере отырып, шойында көміртегі концентрациясын селективті төмендету жолдарын іздеу келешекті болып келеді.

Еріген көміртегінің жоғары электрондық потенциалы мен қозғалғыштығы массаалмасу процесін тек балқымада емес, оған қоса шойынның қатты фазалы күйінде ұйымдастыруға мүмкіндік береді. Массаалмасу процесінде еріген көміртегінің қатты фазалық реакцияларының өту механизмінің бос көміртегімен салыстырғанда артықшылықтары бар [41,42]. Шойында еріген көміртегі белгілі бір температурада жанасу бетінде металдардың ұнтақталған тотықтарымен әрекеттесе алады [43].



мұндағы, $[C]_{Fe}$ – темірде еріген көміртегі,

$[Fe]_{Fe}$ – еріген көміртегімен тотықсызданған және шойын құрамына енгізілген темір.

(1.1) – (1.2) реакцияларының өтуі нәтижесінде еріген көміртегі газ фазасына өтеді, ал тотықсызданған металл оң жылу эффектісімен матрицаның кристалл торына кіреді. Осылайша, тек шойынның көміртектендіруі ғана емес, оған қоса тотықсызданған металдың шойынның беттік қабатына енгізілуі жүреді.

Шойынның физика-химиялық қасиеті мұндай процестің ұйымдастырылуына жағымды әсер тигізеді. Біріншіден, оның балқу температурасы, болатқа қарағанда біршама төмен. Екіншіден, сұйықтай қозғалғыштығы, болатқа қарағанда аса жоғары, бұл қалаулы пішінде құйылған металлбұйым алуға мүмкіндік береді. Үшіншіден, оның құрамында бағалы легірлеуші металдар сақталады.

Шойынның көрсетілген ерекшеліктері мен тотықсыздандырғыш реагент ретінде еріген көміртегінің жоғары активтілігін ескерумен, (1.1) – (1.2) типті

қатты фазалы реакцияларды ұйымдастыра отырып, шойын құймасының беттік қабатын ледебуритті жоғары көміртекті фазадан феррит-аустенитті төмен және ортакөміртекті фазаға түрлендіру бойынша жаңа міндетті шешуге болады. Оның шешілуі тек ғылыми мәнге ие болып қана қоймай, оған қоса тәжірибелік қызығушылықты тудырады.

Бірінші тарау бойынша тұжырым

1. Шойын және болат өндірісінің заманауи күйін талдау негізінде дүниежүзілік масштабта шойын мен болат өндірісі мен тұтынуының қарқынды өсуі және темір бойынша бай кенорындарының сарқылуы көрсетілген. Теміркені шикізат ресурстарының заттық құрамының ерекшелігіне талдау жүргізілді. Гематиттік, магнетиттік қоңыр теміртас, геидрогениттер және сидериттік кенорындар категориялары бойынша шикізаттар жіктелуі көрсетілген, мұнда негізгі және анықтаушы компонент тотыққан және карбонатты түрде темірдің минералды түзілімдері болып табылады.

2. Кешенді темір кені шикізатынан дайындалған, кесектелген агломератты домна пешінде тотықсыздандырып балқыту табиғи легірленген болаттың алынуына әкелетіні көрсетілген, оның тиімділігі шойынды болатқа түрлендіру технологиясына тәуелді болады.

3. Оттекті конвертерде тотықтырып балқыту арқылы шойыннан болат алудың дәстүрлі екі сатылы технологиясының SWOT-талдауы жүргізілді. Шойында еріген көміртегі тотыққанда, барлық пайдалы легірлеуіш металдардың тотықтар түрінде үйінді шлактарға өтуі көрсетілген. Шойын мен болаттың жаппай өндірісінде бұйымдар бетінің қорғаныш жабындыларын ұйымдастыру үшін қоспалар ретінде легірлеуіш металдардың пайдаланылуы алынатын өнімдер сапасын жақсартудың ауқымды қоры болуы мүмкін.

4. Жұмысшы бетінің жақсартылған сапасымен, құйылған шойын бұйымдары мен бөлшектерінің алынуын жүзеге асыратын, мамандандырылған өнеркәсіптік кәсіпорындар мен ғылыми мекемелер жұмыстарының нәтижелеріне талдау жүргізілді. Көптеген зерттеулер бетіне қымбат берік қорытпалар балқытумен немесе металды ұнтақпен жабу, ары қарай күйдіру және шынықтырумен шойын бұйымдарының жұмысшы бетін беріктендіру үшін жүргізілген. Еріген көміртегі концентрациясының және темірдің кристалдық торында оның диффузиялық қозғалғыштығының алынатын бұйымдар құрылымына әсерін анықтау бойынша қосымша зерттеулер жүргізу қажеттілігі көрсетілді.

2 РЕДУКЦИЯЛЫҚ БАЛҚЫТУМЕН ДОМНАДАН ТЫС ШОЙЫН ЖӘНЕ БОЛАТ АЛУДЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ ЖӘНЕ ЖАҢА ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІМЕН ШОЙЫН АЛУДА ҚОЛДАНЫЛУЫ

Дәстүрлі металлургияға қарама қарсы соңғы 20 жылда қатты көміртегі қолданылуымен металл және металданған өнім өндірісінде ауқымды жеткістіктерге қол жеткізілді. Мұнда тәжірибе теориядан озық. Тәжірибелік зерттеулер нәтижесінің негізінде «кен-болат» сұлбасы бойынша жаңа өндіріс процестері құрылды [44,45], олар қазіргі таңда, жасалуы ААКМ негізінде қалыптасқан теориялық көзқарастардың «ерекшелігін» ары қарай ұстана алмайтын теориялық негізге мұқтаж. Сонымен қатар жаңа теориялық тұжырымдамалар табиғаттың феноменологиялық құбылыстарының іргелі ғылыми негіздеріне және арнайы қойылған тәжірибелердің шынайы нәтижелеріне сүйену қажет.

Жиналған ғылыми ақпаратты және металдарды көміртегімен тікелей редукциялау бойынша тәжірибелер нәтижелерін талдай отырып, 1991 жылы алғаш рет «Диссоциациялы-адсорбциялық механизмі» (ДАМ) қалыптасқан [46], ол химиялық қосылыстардың, оның ішінде металдар тотықтарының диссоциациясы, сыртқы шарттарға тәуелсіз олардың жеке элементтерден түзілуі сияқты тән болатындығы жөнінде феноменологиялық құбылыстан шығады. Сыртқы факторлардың, мысалы энергияның әсері (температураның жоғарылауы) термиялық диссоциацияны тудырады, ол диссоциацияның жалпы бар-жоқтығын дәлелдеп қана қоймай, элементтің мақсатты редукциясы немесе жаңа қосылыстың түзілуі үшін қосылыстың нақты диссоциациялану дәрежесін көрсетеді.

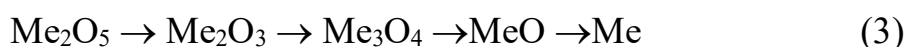
2.1 Шойын алудың редукциялық балқыту технологиясына қысқаша талдау және оның ерекшеліктері

Шаруашылық жүргізудің техникалық деңгейінің өсуі табиғи ресурстардың негізінде ерекше қасиеттері бар жаңа материалдар алу қажеттілігін талап етеді. Материалдардың жаңа және ерекше қасиеттерін олардың химиялық қосылыстарынан таза зат шығару арқылы анықтап отыруға болады. Осы заттарға, ең бірінші болып металдар жатады. Затты металл түрінде алу үшін, оларды табиғи қосылыс-тотықтардан, сульфидтерден, карбонаттардан және сульфаттардан босату қажет. Яғни, оттегіге, күкіртке, CO_2 мен SO_3 қатысты осы металдарға қарағанда анағұрлым белсенді келетін басқа заттармен редукциялық реакцияларды ұйымдастыру керек. Табиғатта темір және темірлі топтардың металдары тотықты түрде болғандықтан, оларға қатысты, металдан гөрі оттегіге жақындығы тым жоғары белсенді реагенттер редукционер бола алады. Белсенді реагенттердің ішінде газ тәрізді екеуінің – CO мен H_2 және бір қатты - C реагентінің тәжірибелік мәні зор. Бірақ, олардың өзара әрекеттерінің реакциясы температураға, газдардың қысымына және әсер етуші реагенттердің күйлеріне тәуелді белгілі бір шарттарда басталады. Газ тәрізді реагенттер екі

атомды газдардан тұрады. Олар металл тотықтарымен өзара қарым-қатынаста болғанда, оттегінің бір атомын өзіне қосып ала отырып, үш атомды газдарға - CO_2 мен H_2O айналады. Металдардың тотығы әдетте қатты денеде болады. Олардың қатты күйінің физика-химиялық қасиеттері көптеген дәрежеде бөлшектердің өлшеміне, олардың кеуектілігіне (қуыстылығына) тәуелді келеді.

Материалдың өңделетін қабаттары кендік дененің бөлшектерінің өлшеміне қарай ірікесекті (40 мм-ден көп), кесекті (40÷10 мм), дәнді (10÷1,0 мм), дисперсті (1,0÷0,075 мм), ультрадисперсті (0,075 мм-ден аз) болып бөлінеді.

Сонда, олардың редуционерден айырмашылығы сол, металдар тотықтарының өздері екі және одан көп атомдардан тұруы мүмкін. Көп атомды тотықтар оттегі мен металдың әртүрлі сандық қатынастағы атомдарынан тұрады. Металдың тотыққандығы оттегінің металға – O/Me атомдық қатынасымен сипатталады. Көптеген металдар үшін, айталық, мына қатар бойынша - Me_2O_5 ; Me_2O_3 ; Me_3O_4 ; MeO бұл қатынас 2,5-нан 1,0-ге дейін өзгеріп отырады. Осы қатынастың көбеюіне қарай, оттегі мен металл атомдарының арасындағы байланыс энергиясы төмендейді. Сондықтан редуциялық процесс алғашында жоғары тотықтармен өзара әрекеттескенде басталады және жоғары тотықтардың жойылуына қарай төменгі тотықтарға көшеді. Кезінде, академик А.А. Байков, осы заңдылықтарға сүйене отырып, металл тотықтарының айналуы біртіндеп көп сатылы болатындығы туралы ережені ұсынды:



Термодинамика үш атомды газдардың - CO_2 мен H_2O редуциясы процесінде пайда болатын молекулалардағы байланыс энергиясына тең сияқты, тотықтардың молекулаларындағы, олардың біртіндеп айналуындағы байланыс энергиясының өзгеруін ескереді. Көрініп тұрғанындай, металдар тотықтарының редуциясы редуционердің тотығуына және газ тәрізді тотықтардың пайда болуына әкеледі. Пайда болатын үш атомды газдардың байланыс энергиясы немесе диссоциациясы, бастапқы тотықтардыкімен салыстырғанда, реакцияның тепе-теңдігі басталады. Реакция кері қайтымды сипат алады.

Металл тотығы мен редуционердің өзара әрекеттерін қарастыра отырып, олардың арасында реакция жүргенде тотық металға немесе төменгі тотыққа айнала отырып, оттегіден босайтындығын, ал редуционердің өзіне оттегін қосып алып тотығатынын байқаймыз. Сондықтан, металл редуциясы бізмезгілде екінші реагент болып табылатын редуционердің тотығуын да білдіреді. Бір жағынан металдың және басқа жағынан редуционердің аралығында оттегінің үлестірілуі - оттегіге тиісті реагенттің химиялық біріктілігінің қабылданған ұғымына жалпы байланысты болады. Егер бастапқы тотықта металдың оттегіге редуционерден гөрі химиялық біріктілігі аз болса, онда ол редуцияланады, ал егер көп болса, онда редуция жүрмейді. Оттегіге біріктілік элементтерден тотықтың пайда болуының термодинамикалық потенциалымен бағаланады.

$(P_{O_2})_{MeO}$ мен $(P_{O_2})_{BO} - MeO$ мен BO тотықтарының диссоциациясының серпімділігі.

Заттың оттегіге біріктілігі жоғары болған сайын, оның тотығының изобарлы потенциалы біраз төмен болады, яғни ΔG^0 көбірек теріс мәнге ие.

Осыдан шығатыны сол, редукциялық реакцияның



жүру мүмкіндігінің шарты мына теңсіздіктер болып табылады:

$$\Delta G^0_s < \Delta G^0_a \quad \text{немесе} \quad / \Delta G^0_s / < / \Delta G^0_a / \quad (5)$$

Металдың осындай тотығына қатысты редукционердің изобарлы потенциалының шамасы, оның редукциялық потенциалын бағалауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бастапқы және пайда болатын тотықтар диссоциациясының серпімділігінің критерийі бойынша металл пайда болу бағытында редукциялық реакцияның шарттарын төмендегідей бағалауға болады, яғни

$$(P_{O_2})_{BO} < (P_{O_2})_{MeO} \quad (6)$$

Пайда болатын тотық диссоциациясының серпімділігі металдың бастапқы тотығының диссоциациясының серпімділігінен аз болған жағдайда ғана редукциялық реакцияның жүруі мүмкін. Осыған ұқсас жолмен әртүрлі металдардың тотықтарын да салыстыруға болады. Тотықтардағы оттегі мен металдың химиялық байланысының көбеюімен олардың диссоциациясының серпімділігі азаяды. Диссоциациясының серпімділігі аз болатын металл жасаушы тотықтар диссоциациясының серпімділігі көп металл тотықтарына қарағанда редукционер болып саналады. Сол бір металл әртүрлі атомдық қатынаспен O/Me тотық жасайтындықтан, полиморфты айналымдардың кейбір деңгейлерінде диссоциация серпімділігі қатты өзгереді. Мысалы, (3) сатылы айналымдағы жоғары тотықтардың төменгіге дейінгі айналымдары диссоциация серпімділігінің төмендеуімен ере жүреді.

2.2 Әртүрлі металл тотықтарымен қатты фазада легірлеу арқылы берілген қасиеттерімен шойын өндірісінде редукциялық балқытудың ғылыми негіздері мен қағидаларын қолдану

Әмбебап редукциялық реагент ретінде тек еріген көміртегінің таңдалуы температура жоғарылаған сайын металдар тотықтарына қатысты оның активтілігін арттыруға негізделген. Температура жоғарылаған сайын ол электрондар эмиссиясын ғана ұлғайта алады, бұл оның металл тотықтарымен әрекеттесуін үдетеді

Металл тотығының редукциялау реагентімен әрекеттесуі металдың немесе оның төменгі тотығының, сонымен қатар газ тәрізді өнімдер реакциясы

тотығының түзілуімен жүреді. Олардың массалық қатынасы қайсыбір тотықтардың химиялық беріктілігіне, басқа сөзбен айтқанда берілген температурада олардың диссоциациялану серпімділігіне, атмосфера типіне және жүйе қысымына тәуелді болады. Диссоциациялы-адсорбциялық механизмнің (ДАМ) ерекшелігі, металдар тотығының фазалық түрленуінің және туынды тотықтар түзілуінің барлық аралығында дәл осы қатынасты ескеруі болып келеді. Редукциялық реакциялар барысында соңғылардың түзілуі, олардың диссоциациялану серпімділігі металл тотықтарының диссоциациялану серпімділігінен төмен болған сайын басым болуы мүмкін. Бұл заңдылыққа түзілетін газ тәрізді тотықтардың – CO_2 және CO қатынасы да бағынады.

2.2.1 Гетерогенді фазалы редукциялау процесінің диссоциация-адсорбциялық теориясы

Металдарды қаттыфазалы редукциялау процесі кезінде жүретін диссоциациялы-адсорбциялық механизмі академик Глеугабыловтың С.М. ғылыми жұмыстарында [47, 48] толығымен зеттелген. Алайда, темір тотықтарының қаттыфаза күйінде редукциялануының диссоциация-адсорбциялық теориясы ары қарай дамуын талап етеді. Өйткені, ол басқа да металл тотықтарының редукциялануы кезінде алынған тәжірибелік көрсеткіштерді толығымен түсіндірмейді.

CO және CO_2 газ түріндегі оттегінің мөлшері, мына төмендегі формула бойынша есептелінеді:

$$\Delta O_{(\text{CO}_2)} = 1,428 \cdot 10^{-2} \cdot \text{CO}_2 \cdot V_{\text{г}}, \quad (7)$$

$$\Delta O_{(\text{CO})} = 0,714 \cdot 10^{-2} \cdot \text{CO} \cdot V_{\text{г}}, \quad (8)$$

мына формулалардың қосындысы

$$\Delta O = \Delta O_{(\text{CO}_2)} + \Delta O_{(\text{CO})} \quad (9)$$

мұндағы, $V_{\text{г}}$ – бөлініп шыққан газдың көлемі, дм^3 ;

CO_2 және CO – газдардың өлшенген құрамы, %.

Шойыннан жасалған үлгінің бетіне себілген металл тотықтары мен еріген көміртегі арасында химиялық реакцияларының жүру есебінен, CO және CO_2 газдары бөлініп шығады. 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 [49]. Көмірқышқыл газын жұту үшін, 30-35 %-ды ащы калийдің судағы ерітіндісін қолданады. CO газын жұту үшін мыс тотығының суспензиясы қолданылады. Түтікшедегі бекітетін сұйықтық 22 %-дық натрий хлорының ерітіндісін немесе 10 %-ды күкірт қышқылының ерітіндісін пайдаланған. Осы газдардың

шығымын өлшеу арқылы, редуциялауға жұмсалатын көміртегінің шығынын және металдың құрамында қаншалықты қалдығын есептеуге болады. Редуциялауға жұмсалатын жалпы көміртегінің шығыны мына формула бойынша анықталады:

$$\Delta C = 5,3571 \cdot 10^{-3} \cdot V_T \cdot (CO_2 + CO) \quad (10)$$

мұндағы, V_T – бөлініп шыққан газдың көлемі, дм³;
 CO_2 және CO – газдың өлшенген құрамы, %.

$$D_C = \Delta C / C_{ш} \quad (11)$$

мұндағы, $C_{ш}$ – тәжірибеге дейінгі шойындағы көміртегінің мөлшері, гр;
 Шойында еріген көміртегінің алғашқы мөлшері, мына формула бойынша анықталады:

$$\Delta g_c = 10^{-2} \cdot [CO] \cdot g_{ш} \quad (12)$$

Металл ішіндегі қалдық көміртегіні анықтау формуласы:

$$\Delta g_{c, \text{қалдық}} = \Delta g_c - g_{\Sigma c} \quad (13)$$

мұндағы, $g_{ш}$ – [C] шойын үлгісінің салмағы, гр.

Өңделген үлгінің салмағын есептеу формуласы:

$$g_{ш-c} = \Delta g_{ш} + \Delta g_e - g_{\Sigma c} \quad (14)$$

мұндағы, Δg_e – редуцияланған металдардың жалпы салмағы, гр.

Көміртектің редуциялану потенциалы H_2 мен CO газдарымен салыстырғанда, әжептәуір жоғары екендігі [50] мақалада толығырақ айтылған.

ΔO – газификацияланатын оттегінің мөлшері мен R – металл тотықтарының редуциялану дәрежесі (15-16) – формуласы бойынша анықталады:

$$\Delta O = 0,714 \cdot 10^{-2} \cdot V_T \cdot (2CO_2 + CO) \quad (15)$$

$$R = \Delta O / O_{MeO} = \Delta O / (0,222 \cdot g_{MeO}) \quad (16)$$

мұндағы, 0,714 – (16(O) / 22,4);

g_{MeO} – металл тотығының салмағы, гр.

Редуциялау дәрежесінің формуласы:

$$\Delta R = \Delta O / O_{(MeO)} \quad (17)$$

Редукциялау жылдамдығы, төмендегі формула арқылы өрнектеледі:

$$w_R = \Delta R / \Delta \tau \quad (18)$$

мұндағы, $\Delta \tau - \Delta R = R_{i+1} - R_i$ редукциялау дәрежесінің өзгеруіне сәйкес тәжірибе уақыты, мин.

Жүйені айқынырақ температураларға (1000, 1100, 1150 °C) дейін қыздырып, газдың толық бөлінуі тоқтағанға дейін жүреді. Тәжірибе кезінде, газдың көлемі мен құрамын, тәжірибе уақыты мен температурасын белгілеп тұрады. Осыдан кейін, арнайы формулалар арқылы редукциялаудың дәрежесі мен жылдамдығын анықтайды.

Шихтаны редукциялай-балқыту процесінде келесі тотықтар диссоциацияланады:



Жалпы редукциялау реакциялары төмендегідей болады:



Бөлініп шығатын газдардың (CO мен CO₂) шамасы тотықтардың редукциялау дәрежесімен байланысты. CO₂ газының максимум мөлшері температураға тәуелді. Температура жоғарылаған сайын, ондағы электрондар мен диссоциациялану жылдамдығы артады. Металл (бұйым) алғанға дейін, газ тәрізді өнімдердің түзілуімен жүреді. Сонымен, редукциялау дәрежесі жоғарылаған сайын, ондағы CO₂ газының концентрациясы азаяды.

Процестің барлық сатыларына қажет көміртегінің мөлшері келесі формуласымен анықталады:

$$g'_c = 0,75 \cdot \sum(\Delta O_i \cdot (1 - 0,5\gamma_{01i})) \quad (23)$$

мұндағы, 0,75 – 12(C) / 16(O);

ΔO_i – газификацияланатын оттегінің мөлшері;

γ_{01i} – орташа өлшенген үлестірілу коэффициенті;

(i – түрлену сатысының реттік нөмірі).

Негізгі металды (темірді) редукциялау кезінде оттегінің келесідей мөлшері газификацияланады:

$$g_{O/Fe} = 10^{-2} [0,4285(Fe - 0,777 FeO) + 0,222 FeO], \text{ кг/кг шихтаға} \quad (24)$$

мұндағы, $0,4285 - O_{Fe_2O_3} = 48(O_3)/112(Fe_2)$;
 $0,777 - 56(Fe)/72(FeO)$;

Тәжірибе жүзінде шихтаның ұнтақ тәрізді (ағаш көмірі, кокс, тотық және т.б. өндіріс қалдықтарын) компоненттерін пайдалануда диссоциация–адсорбциялық механизмі өз дәлелін тапты.

2.2.2 Гетерогенді фазалы редуциялану процесі негізінде, қорытпа құрамындағы еріген көміртегі мен ұнтақты тотықтар арасында жүретін физика-химиялық процестердің жалпы сипаттамасы

Легірлеуіш металл тотықтарының редуциялануы мен шойын негізінде жасалған металл бұйымының көміртектену процесімен қатар [51-59], оның өзара қатынастан алынатын металл атомдарының бет қабатында диффузиялық жылжуы процесі зерттелді.

Дисперсті металл тотығы ретінде вольфрам тотығын таңдап алудың себебі: оның қорытпалары ыстыққа берік және оны төзімді материалдар ретінде пайдаланылуға болады. Жүргізілген тәжірибенің мақсаты мынадай сатыларды анықтауға негізделген:

- шойын құрамындағы көміртегі арқылы вольфрам тотықтарын редуциялау;
- шойынның беттік қабатын көміртектену арқылы, оның бетіне қорғаныш қабатын түзу;
- үлгінің беттік қабатында легірлеуіш элементтің еруімен қатар, оның диффузиялық жылжуы мен тізбек құру механизмін анықтау.

Металл қорытпаларының беттік қабаттарын легірлеуіш металдармен диффузиялық қанықтыру процестері термохимиялық өңдеу процесіне жатады. Термохимиялық өңдеу үш тізбекті өзара байланысты сатылардан тұрандығы бұрыннан белгілі. Олар – диссоциация, адсорбция және диффузия.

Диффузиялық жылжу жоғарғы температуралық деңгейде, легірлеуіш элементтің өнделетін металл қабатында ерігіштік және атомдар қозғалысына қажетті энергияны қамтамасыз ететін нәтижелер бере алады.

Бұл қаттыфазалы редуциялау механизмі негізінде алынатын металдың диффузиялық жылжу процесі өте әмбебап процестің бірі болып табылады. Концентрация градиентінің өсуімен қатар атомның диффузиялық жылдамдығы да арта түседі. Сонымен, диффузия арқылы фаза ішіндегі тепе-теңдік концентрациясының бет қабатында жіктелуіне әкеледі. Өзіндік диффузия бұл металдың меншікті кристалдық торындағы атомдарың немесе концентрациясы өзгеріссіз ерітінділерінің орынының ауыстырылуы. Диффузия екі немесе оданда көп компонентті жүйеде, тек бір ғана компоненттің екіншісінде еруі кезінде болуы мүмкін [60].

Шойын үлгісінің беттік қабатында металл тотықтары редуцияланып, осы металдар негізінде жаңа қабат құрылды. Оның қалыңдығы көбейген

сайын, бет қабаттан ішке қарай диффузиясы Фиктің бірінші заңына сәйкес мына формуламен өрнектеледі:

$$I = dn/d\tau = -D \cdot f \cdot (dc/dx) \quad (25)$$

мұндағы, c – сіңетін металдың концентрациясы;

D – диффузия коэффициенті;

f – бет қабаттың ауданы;

x – ішкі бағытта жүру жолының градиенті.

Сфералық және жазық қабатты беттерде диффузияның жылдамдығы мына тәуелділікпен жүреді:

$$- \text{жазық беттер үшін} \quad dk'/d\tau = \omega/(\gamma_0 b_0 f) \quad (26)$$

мұндағы, $k = (r_0 - r)/r_0 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ және $k' = (b_0 - b)/b = \alpha$

Осы теңдеулерді реттеу және интегралдау арқылы диффузия жылдамдығы үшін мынадай формулалар алынады:

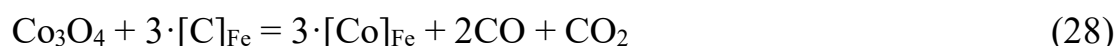
$$- \text{жазық бетке} \quad \omega_d = ((2f b_0)/(b_0 - b)) \cdot D \cdot (c_0 - c_i) \quad (27)$$

Мысалы, шойын қабатында 1000 °С шамасында реакциялық беттің диффузиялық жылжу жылдамдығы шамамен 0,048 мм/мин болатындығы тәжірибе жүзінде анықталды.

2.3 Шойынды темір және кобальт тотығымен легірлеу тәсілдері

Легірлеуіш элементтердің тотықтары ең қаттыфазада тотықсыздандыру кезіндегі алынған металдың диффузиялық мәселесі Fe-C-Co жүйесінде жүруі [61] жұмыста толығымен қарастырылды. Редукциялаушы компонент ретінде шойынның құрамындағы еріген көміртегіні қолданылған.

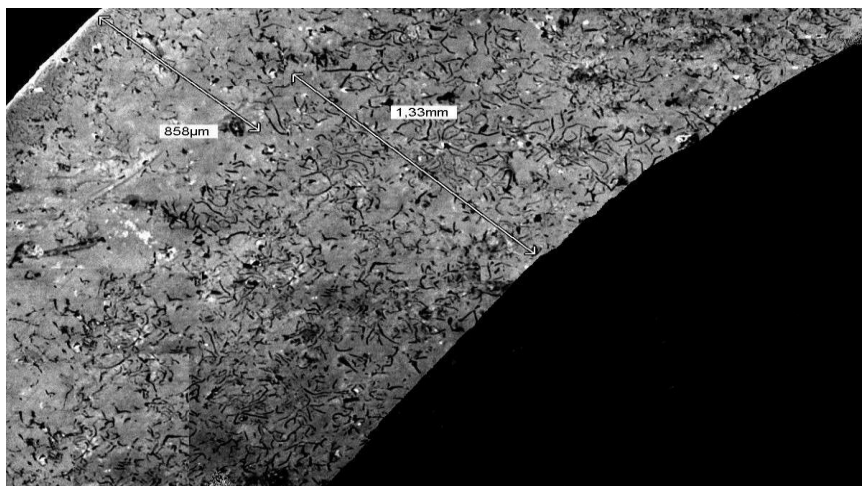
Кобальт (Co) – менделеев кестесіндегі элементтердің периодтық жүйесінің VIII тобындағы химиялық элемент, атомдық нөмері 27; атомдық массасы 58,933. Кобальттың тотықтарының редукциялануы мына реакция бойынша жүреді:



Тәжірибелік зерттеулер мен олардың нәтижелерін талдау үшін замануи нақтылығы жоғары аппараттар қолданылды: сканерлеуші электронды микроскоп - JSM 5910, оптикалық микроскоп - LEICA DM IRM HC және спектролаб - SPECTROLAB Jr CCD .

Теориялық және тәжірибелік зерттеулер барысында, 1000, 1100°С температурада реакция өнімдерінің - CO₂ және CO газдарының түзілуімен шойында еріген көміртегі мен FeO, Co₃O₄ және NiO дисперсті тотықтарының

арасында реакциялардың жеткілікті қарқынды жүрісін растайтын нәтижелер алынды. 1000-1150 °С температура аралығында құбырлы бұйымдарда еріген көміртегінің 1-2 сағ ұстап тұру уақытына байланысты беттік тотықтармен 50-65 %-ға әрекеттесуі орнатылды. Редукцияланған шойын құбырының көлденең қимасы 5 суретте көрсетілген.



Сурет 5 - Редукцияланған шойын құбырының көлденең қимасы [62, 75 б]

Берілген нәтижелер негізінде болат жабындысы бар бұйымға түрлендіретін, ары қарай химиялы-термиялық өңдеумен шойын құбыр бұйымдарын үздіксіз құю технологиясы жасалды.

Екінші тарау бойынша тұжырым

1. Редукциялық балқытудың қолданылуымен домнадан тыс шойын алудың заманауи тәсілдерінің талдауы жүргізілді. Танымал әдеби деректер негізінде домнада және редукциялық балқытудың салыстырмалы талдауы жүргізілді.

2. Редукция процесінің диссоциациялық-адсорбциялық гетерогенді фаза теориясының негізінде металл тотықтарының қатты фазада тотықсыздану механизмі зерттелді.

3. 1000-1150 °С температура аралығында құбырлы бұйымдарда еріген көміртегі 1-2 сағ ұстап тұру уақытында беттік тотықтармен белсенді әрекеттесуге түсетіні орнатылды және 50-65 %-ға тотықсызданады.

3 ЗЕРТТЕУЛЕР ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕРІ, ӘДІСТЕМЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖАБДЫҚТАУ

Жұмыста көміртегінің металл тотықтарымен кеңінен әрекеттесу мүмкіндіктері тәжірибе жүзінде орнатылды [63] және металдарды тотықсыздандырудың жаңа «Адсорбциялы-диффузиялық механизмі» алға шығарылды. Металлбұйым бетінде болат қабатын қалыптастыру мақсатында қаттыфазалы күйде еріген көміртегінің есебінен темір мен түсті металдар тотықтарын тотықсыздандыру механизмі мен кинетикасының зерттелуі аса күрделі және өзекті мәселе болып табылады.

3.1 Шойын алудың бастапқы шихта негізін құрайтын компоненттер сипаттамасы

Зерттеулерді ұйымдастыру және жүргізу үшін ССТКБ және Абаил кенорындарының жергілікті ТКБК-нан алынатын теміркені концентраттары пайдаланылды, ал тотықсыздандырғыш реагент ретінде ағаш көмір қолданылды.

Бірқатар тәжірибелік зерттеулерде металдардың тікелей тотықсыздануын жүзеге асыру үшін тотықты жүйеде еріген көміртегінің әрекеттесу әдістемесі пайдаланылды. Еркін, және еріген көміртегінің жоғары тотықсыздандыру потенциалын ескере отырып, тәжірибелік зерттеулер әдістемесі темір мен түсті металдарды тікелей тотықсыздандыру процестерін қатты фазалы күйде ұйымдастыруға негізделген.

Тәжірибелік зерттеулерде пайдаланылған шихта компоненттерінің химиялық құрамы 2 кестеде көрсетілген [64, 72 б].

Кесте 2 – Композиционды материал алуға арналған шихта компоненттерінің химиялық құрамы

Шихта компоненттерінің атауы	Химиялық құрамы, %											
	Fe	FeO	MnO	V ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	S	P	C
ССТКБ концентраты	62,3	18,2	0,18	0,022	4,18	1,12	1,24	0,92	0,24	0,19	0,009	–
Абаил темір-кен орнының концентраты	66,56	8,54	2,63	–	5,82	1,24	0,72	–	–	0,02	0,05	–
Ағаш көмірі	–	–	–	–	1,56	0,82	–	–	–	0,03	–	94,0

Теориялық зерттеулер негізінде бір жағынан темір мен вольфрам тотықтарының еріген көміртегімен әрекеттесу кинетикасының ерекшелігі, екіншіден қыздырған – олардың жұмсара басталу температурасының әртүрлілігі анықталды.

Әдістемелік жоспарда, көрсетілген теміркені концентраттарының химиялық құрамы бойынша, темір мен қоспа металдардың толық тотықсыздануын және шойын алу мақсатында металл балқымасының көміртегімен көміртектенуін ескере отырып, концентраттың бірлік массасына

ағаш көмірдің тотықсыздандырғыш реагент ретінде стехиометриялық шығынын есептеу міндеті қойылған.

3.2 Зерттеу әдістері

Рентгенофлуоресценттік талдау (РФТ) – элементтік құрамын, яғни элементтік талдауын алу мақсатында затты зерттеудің заманауи спектроскопиялық әдістерінің бірі. Сонымен қатар бұл әдіс өнеркәсіпте, ғылыми зертханаларда кеңінен пайдаланылады. Қарапайымдылығы, экспресс талдау мүмкіндігі, нақтылығы, күрделі сынама дайындау жоқтығы салдарынан оны қолдану салалары кеңейе түсуде.

Рентгендік сәулелену деп 1895 ж. Вильгельм Рентген ашқан толқын ұзындығы 0,01 – 100 нм (ультракүлгін және гамма-сәулелену арасында), энергиясы 0,01 – 150 кэВ болатын электромагниттік сәулеленуді атайды. РСА үшін жиі 10 – 70 кэВ энергиясымен сәулеленуді пайдаланады.

Рентгенофлуоресценттік талдау әдісі рентгендік флуоресценция қарқындылығының үлгіде элемент концентрациясына тәуелділігіне негізделген. Үлгіні рентген түтікшесінің күшті сәулелендіру ағынымен сәулелену кезінде атомдардың сипатты флуоресценттік сәулеленуі туындайды, ол олардың үлгідегі концентрациясына пропорционал болады.

3.3 Зертханалық зерттеулер жүргізу үшін пайдаланылаған құралдан мен технологиялық жабдықтар

Пайдаланылған лабораториялық қондырғылар мен жабдықтар. Тәжірибелік зерттеулерде зертханалық қондырғылар мен өлшеу құралдары пайдаланылды. Зертханалық қондырғылар мен аппараттар кешені 6 суретте көрсетілген.

Ұсақталған шихта және ұнтақ компоненттерін алу бойынша. Ұсақталған материалдарды алу үшін лабораториялық электр-дірілді ұсақтағыш пайдаланылды. Шихта компоненттері жеке-жеке ~0,074 мм фракциясына дейін ұсақталды.



1.1



1.2



1.3



1.4

1.1 – шихта компоненттеріне арналған бункері; 1.2 – электрдірілді ұсатқыш;
1.3 – арастырғыш; 1.4 – табақшалы түйіршіктегіш.

Сурет 6 – Шихта жасауға арналған лабораториялық қондырғылар мен жабдықтар

Шойыннан құйылған металл бұйымын алу және оны термохимиялық өңдеу. Алынған сұр шойын, диаметрі 30 мм болатын кварцты түтікшеден жасалған герметикалық тәжірибелік ұяшыққа енгізеді. Ұяшық 7 суретте көрсетілген «RHTC 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы электр пешіне орнатылады. Жүйе қыздырылған сайын, 700 °С температурадан бастап қатты фазалы редукция өнімі – газ бөліне бастайды. CO₂ және CO тұратын газ қоспасының шығуы мен құрамы газ есептеуіш пен газ талдағыш аппараттарында бақыланады. Процесс бейтарап атмосферада (аргонмен үрлеу) жүргізілді.



Сурет 7 – «RHTC 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы электр пеші

Тәжірибелік зерттеулер көрсеткіштерін өлшеу және анықтау әдістемесі

Газ талдағыш, газ қоспасында CO және CO₂ 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.

CO₂ 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 Cu₂O 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.

Тәжірибелік зерттеулер нәтижесінде алынған қатты өнімдердің күйі мен сапасын заманауи нақтылығы жоғары аппараттарда: «Neophot 32» оптикалық микроскобы, AxioScop 40 электронды микроскобында және тағыда басқа құралдармен мұқият талдау арқылы анықтаймыз.

Қаттылығы мен микроқұрылымын анықтау үшін компьютерге қосылған AxioScop 40 типті микроскопты пайдаланамыз, ол қараңғы және жарық өрісте жарықтандырумен, шағылысқан жарықта жұмыс істейді және микроқаттылықты өлшейді. Сонымен қатар, жұмыс барысында алынған пластиналардың бет қабатын X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII) құралдарын пайдалану арқылы зерттейді.



Сурет 8 – AxioScop 40 микроскобы

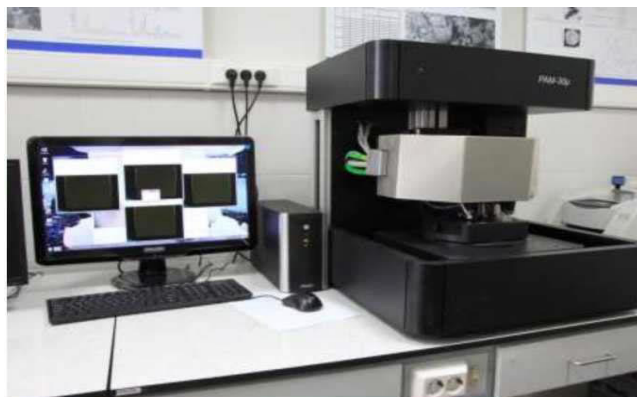


Сурет 9 – X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII)

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

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

Оптикалық микроскопия, рентгенография және элементті картаға түсіру мүмкіндігімен жергілікті рентгенді-флуоресцентті элементтік микроталдау әдістерімен нысандарды зерттеу үшін «РАМ 30-g» рентгенді аналитикалық микронд-микроскоп пайдаланылды. Сонымен қатар, шойыннан құйылған металл бұйымдарының бет қабатында қалыптасқан болатты қорғау қабатын зерттеу үшін, «Neophot 32» оптикалық микроскопын жүргізілді. Так как, микроскоп оснащен цифровым зеркальным фотоаппаратом Olimpus с выводом полученного изображения и сохранения снимков на компьютер.



Сурет 10 – «РАМ 30-g» рентгенді аналитикалық микронд-микроскоп



Сурет 11 – «Neophot 32» оптикалық микроскоп

Тәжірибелік жұмыстар барысында алынған пластиналардың бет қабатын X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII) құралдарын пайдалану арқылы зерттейді.

Үшінші тарау бойынша тұжырым

1. Алға қойылған міндеттерді жүзеге асыру мақсатында, ССТКБ және Абаил кенорындарының жергілікті ТКБК-нан алынатын теміркені концентраттары пайдаланылды, ал тотықсыздандырғыш реагент ретінде ағаш көмір қолданылды. Тотықты ұнтақ ретінде вольфрам тотығы қолданылды.

2. Эксперименттік зерттеулерді жүргізу алдында өнімнің сапасын және редукциялау процесіне ретінде қорытпа құрамындағы еріген редукциялаушыны таңдау бағыты бекітілген.

3. Қаттыфазалы термохимиялық өңдеу процесін өткізудің температуралық интервалы 1000 °С-ден 1150 °С-ге дейінгі аралықта таңдалуы себебі, температура жоғарылаған сайын процестің жүру белсенділігін зерттеу және шойынды металл бұйымының балқу температурасы 1153 °С басталуы

болып табылады. Установлен оптимальный размер измельченного концентрата ~0,074 мм.

4. Зерттеудің әдістемесін жасап құрастыру барысында металдарды қаттыфазалы редуциялау процесінің механизмін зерттеу техника ғылымдарының докторы, академик С.М. Тлеугабуловтың металл тотықтарын қатты фазада редуциялау жөніндегі теориясына негізделді.

4 Fe – C – WO ГЕТЕРОГЕНДІ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Темір мен көміртегі, аса кеңінен таралған элементтер ретінде металлургияның негізгі материалдық ресурстары болып келеді. Теміркені шикізаты мен көмір алу және пайдалануда шойын және болат өндірісі бойынша адам іс-әрекетінің басым бағыттарының бірі негізделген. Процесс технологиясы, қазіргі таңда «Кокс металлургиясы» атауымен 80 % дүниежүзілік шойын және болат өндірісі қамтамасыз етілетін даму деңгейіне дейін жетті.

Кокс металлургиясы «Домна – оттекті конвертер» кешеніне негізделгенін біз білеміз, мұнда екі сатылы технология жүзеге асырылады.

Бүкіл әлемде осы екі сатылы технологиямен темір және болат металлургиясының тұрақты дамуы және оның келешегі, ең алдымен, домна процесінің тиімділігіне негізделген.

4.1 Металлургияда темірді көміртектендіру және көміртектендіру ерекшеліктері

Кесектелген теміркені шикізаты және сұрыпталған металлургиялық кокс – бұл шихтаның ажырамайтын бөлігі және оның негізгі компоненттері. Мұндай беттік агрегаттың (Hochöffen) жұмысшы кеңістігінде аса күрделі жылу-масса алмасу процесі көрік (төменгі бөлігі) айналасы бойымен фурмалар арқылы ыстық комбинирленген үрлеу (ЫКҮ) беруден басталады, мұнда кокс пен отын қоспаларының толық жанбауы, 2000-2200 °С температурамен ыстық редуциялау газының (ЫРГ) сәйкес көлемінің түзілуі жүреді. Осы температуралық аралық шарттарында CO, H₂, N₂ тұратын ЫРГ, шихта бағанының қыздырылуын, темір редуциясын, металданған шихтаның балқуын, металл мен шлак балқымаларының түзілуін қамтамасыз ететін жылутасымалдағыш және тотықсыздандырғыш болып табылады. ЫРГ орташа 200 °С температурамен домна пешінен колошник арқылы шығады. Көрініп тұрғандай, домна процесінің ерекшелігі 90 % дейін жететін жылу энергиясын жоғары дәрежеде пайдалану болып келеді. Оған қоса, бөлінетін колошник газы (тазалаудан кейін) үрлеуді қыздыру және пеш астынан ЫКҮ беру үшін отын ретінде пайдаланылады. Осы тұйық циклда, процестің барлық кіріс және шығыс көрсеткіштері тіркеледі, бақыланады, процесті басқаруда қолданылады [65]. Жылу энергиясы мен тотықсыздандыру газдарының генераторы болып қана қоймай, оған қоса пештің жоғары температуралық зонасында «кокс саптамасы» болатын және балқытылған шихта мен ЫРГ қарама-қарсы ағынын қамтамасыз ететін кокс маңызды роль атқарады. Дәл осы саптамада, шлак пен металл балқымасын сүзу кезінде металдардың толық тотықсыздану процестері және біруақытта олардың кокстың қатты көміртегісімен көміртектенуі жүреді. Металл және шлак балқымалары құрамының қалыптасуы айтарлықтай аяқталады. Сондықтан домна шлактары, кокс қабаты арқылы сүзуден кейін, өзге металлургиялық процестер шлактарымен салыстырғанда,

тотықсызданбаған металдар мөлшері бойынша (1,0 % аспайтын шекте) аса таза болып табылады. Домна пеші тәрізді өнімділігі жоғары және тиімділігі жоғары агрегаттар темірдің шарасыз көміртектенуі теміркөміртекті қорытпа балқымасының – көміртегі мөлшері 4,2-4,5 % болатын шойынның шығуымен аяқталады. Ары қарай шойын балқымасы технологияның екінші сатысына – оны көміртексіздендіру және болат өндіру мақсатында оттекті конвертерде тотықтырып қайта балқытуға өтеді. Көрініп тұрғандай, дәстүрлі технологияда балқытылған күйде теміркөміртекті қорытпаның көміртектенуі және көміртексізденуі шойын және болат тәрізді маңызды және қажетті өндірістік өнімдері қалыптасуының сыни көрсеткіштері болып табылады. Олар балқытылған және қатты күйде өз ерекшеліктеріне ие болады. Тұтқыр иілгіштік, деформациялылығы және сәйкес өңдеу кезінде беріктілік алуы салдарынан болат машина жасауда кеңінен таралымға ие болды. Шойын жоғары қаттылығына, сонымен қатар нәзіктілігіне ие, бұл оның конструкциялық метал өнімдер өндірісінде пайдаланылуын шектейді. Оған қоса, оның белгілі бір артықшылықтарына – жеңіл балқығыштығы және сұйықтай аққыштығына ие, соның арқасында құйылған металлбұйымдар мен құйылған шойыннан машина бөлшектерінің өндірісі кеңеюде. Сонымен қатар, шойынның механикалық сипаттамалары ауқымды дәрежеде құрамында кездесетін көміртегінің құрылымдық түрленулерімен анықталады. Осы мүмкіндіктерді іске асыру және шойынның конструкциялық көрсеткіштерін арттыру үшін, қазіргі таңда беріктігі жоғары шойын өндіру технологиясы дами бастады. Мұнда графит (көміртегі) құрылымының пластиналық күйден шар тәрізді күйге түрленуі, арнайы модификациялау реагенттерінің енгізілуімен жүзеге асырылады. Шар пішіндес графитпен беріктілігі жоғары шойындар, болатпен салыстырғанда, созу кезінде аққыштығы мен беріктілігінің аса жоғары шегіне, серпімділіктің жеткілікті жоғары модуліне ие. Шойын балқымасының жоғары сұйықтай аққыштығы және қатты күйде жоғары беріктілігі одан алынатын метал бұйымдар тізімдемесінің кеңею келешегін ашады [66]. Жүйені және модификациялау реагенттерін қыздыру режимінің әсерінен, шойында графит құрылымының қозғалысы мен түрленуі есебінен қол жеткізілетін, жақсы иілгіштігі мен созымдылығына ие созылмалы шойын алу технологиялары жасалған және дамуда [67,68]. Бұл кезде гравит құрылымы өлшемдерінің кішіреюі жүреді, олардың арасында темір тұтқырлық пен иілгіштікке ие перлит құрылымына ие болады. Созылмалы шойынның қалыптасуына тотыққан компоненттермен реакциясына құйылған шойынның сыртқы беті арқылы еріген көміртегінің бір бөлігін шығару әсер етеді, бұл майда графит құрылымының қалыптасу процесін үдетеді.

Теміркөміртекті қорытпа құрылдымының мұндай түрленулері және оның машина жасау саласының талаптарын қанағаттандыратын конструкциялық материалдарға айналуы, ең алдымен атомдарының жоғары қозғалғыштығына ие көміртегінің қозғалысы мен түрленулеріне байланысты. $0,077 \text{ }^\circ\text{A}$ (ангстрем) тең көміртегі атомының радиусы темірдің атомдық радиусынан – $0,127 \text{ }^\circ\text{A}$ айтарлықтай бірнеше есе төмен. Сондықтан ол атомаралық қашықтық арқылы

темірдің кристалл торына жеңіл өтеді. α – Fe құрылымына кіре отырып, ол ферритті фаза болып келетін ерітінді түзеді, ал γ – Fe ери отырып, аустенитті фаза түзеді. Оған қоса, темірмен химиялық қосылысының – цементиттің Fe_3C түзілуі жүреді, мұнда көміртегі концентрациясы 6,67 % дейін жетеді.

Ферритте көміртегі концентрациясы температураға тәуелді 0,025-0,10 % аралығында орнатылған. Аустенитте, көміртегінің қатты ерітіндісінде сияқты γ – Fe ендіру кезінде, көміртегі концентрациясы 1147 °C кезінде 2,14 % және 727 °C кезінде 0,8 % жетеді. Домна пешінен шығарылатын шойын балқымасын суыту кезінде, негізінен аустенитті фазада цементит ерітіндісінен тұратын қатты фазалы құрылымның қалыптасуы және орташа концентрациясы 4,2-4,5 % болатын ледебуриттің түзілуі жүреді. Көрініп тұрғандай, шойын құрамында көміртегі ерітінді және химиялық қосылыстар түрінде кездеседі, жоғары қозғалғыштығына және активтілігіне ие. Сондықтан оны ары қарай тотықтыру-тотықсыздандыру процестерінде пайдалану үшін қысқаша түрде «еріген көміртегі» терминін пайдаланған орынды [69].

Темір-көміртегі қорытпасында еріген көміртегі активтілігі, қатты фазалы процестерде тотықсыздандыру реагенті ретінде, көмір немесе кокс құрамындағы еркін көміртегі алдында оның артықшылығын көрсетті [70]. Сондықтан шойынды көміртектендіру оттекті конвертерде оның балқымасын тотықтырып қайта балқытумен ғана емес, қатты фазалы күйде де ұйымдастырылуы мүмкін, бұл балқыманың емес, дайын шойын бұйымдарының сапалы түрленуіне әкеледі.

Аз тонналы шойын өндірісінің дамуына байланысты халық шаруашылығында әртүрлі бөлшектер, құйылған металл бұйымдар шығарылуы кеңейде. Бұл кезде шойын бөлшектерінің жұмысшы бетін беріктендіру қажеттілігі жөнінде мәселе жиі туындайды. Бұл мәселенің шешілуіне жұмысшы бетіне арнайы қорытпалар мен металл ұнтақтарынан балқыма қаптау тәсілдері арналған [71]. Құйма шойын бетін, оны қатты фазалы күйде көміртектендірумен беріктендірудің балама нұсқасы да бар [72].

Шойыннан құйылған металл бұйымдары мен машина бөлшектерін шығару және оны қатты фазалы күйде көміртектендірумен беріктендіру мүмкіндіктерін кеңейту, тіпті «кен-болат» танымал жолымен салыстырғанда, дайын кеннен металлконструкциясына дейін аса қысқа жолды ашады. Мәселен, берілген жұмыс сипатталған қысқа жолға сәйкес дайын шойын конструкцияларының құрылымын түрлендіру эффектісіне қол жеткізуге арналған.

Металлургиялық процесте көміртектенген металдар мен дисперсті металл тотықтарын қолдану мүмкіндігі [73].

Қара металлургияда темірдің көміртектенуі, болаттар мен қорытпалардың негізінде құралатын конструкциялық металдар болып табылады және бұл туралы [74] жұмыста зеттелінген. Солай бола тұра, металл алу процесі металл тотықтары мен көміртегі шикізаттарын қайта өңдеу процестерінде басынан соңғы металл өнімін алғанға дейін негізгі компонент есебінде қолданылатындығын жорамалдайды. Металл тотықтары шикізат құрамындағы

металлы бар негізгі компоненті, ал көміртегі кокстың, көмірдің және табиғи газдың құрамындағы негізгі редуциялық компоненті болып табылады. Процестің белгілі бір температураға дейін қыздырған жағдайда, осы компоненттердің өзара әрекеттесуінің арқасында, металды фаза және құрамындағы басқада элементтері бар қорытпаның құрылуын тәжірибеде жүзеге асыруға болады. Металды фаза мен қорытпаның құрылуы кезінде, компоненттердің өзара әрекеттесуін реттеу, салмақтық арақатынасына және жүйе күйінің параметрлеріне байланысты ағымдағы реакция заңдылықтарының орнығуы жағдайында мүмкін болды.

Бұрын жасалынған ғылыми жұмыстарда [75,76] металдардың тотықты қосындылары редуциялана отырып, өздері редуциялық қасиеттерге ие болатыны зерттелген. Белгілі болғанындай, редуционерлердің валенттілігі ғана емес, сонымен бірге электронды өткізгіштігі бар. Сондықтан металл тотықтары мен қатты көміртегіден пайда болғандардың физикалық қасиеттері осы мағынада жақындай түседі. Сол себепті, олардың сәйкес келетін кристалл торларға атомдардың өзара ену мүмкіндігінің шегінде өзара бірін-бірі еріткіштігі болады.

Жоғарыда көрсетілген ерітінділер мен химиялық қосылыстардың пайда болуы бастапқы көміртегінің күйімен шектелмейді. Көміртегінің атомдық радиусы аз, аса қозғалғыш элемент. Сол себепті, ол кокстың қатты бөлшектерінен, пайда болатын күйден және газ түріндегіден металдың торына ене алады. Белгілі болғандай, жүйені қыздырған кезде, көміртегі кез келген күйден, өткізгіштік электрондарының едәуір бөлігін шығарып тастайды. Сонымен, көміртегі электрондары металдың өткізгіштік электрондарымен бірге жалпы электронды тасқынға қосылады. Металл торындағы электрондардың тығыздығы көміртегінің қатты бөлшектерінің торындағыдан көп болғандықтан, металдың және көміртегінің кристалл торларының арасында электрстатикалық тартылу пайда болады. Атомының радиусы екі есе аз болатын көміртегі металл торының түйінаралық кеңістігіне оңай енетіндігі процеске қолайлы әсер етеді.

Металдың кристалл торындағы ақаулар мен бос орынның болуы, оған енетін көміртегінің жылдамдығы мен санының артуына ықпал етеді. Сонымен қатар, ерітінді мен химиялық қосылыстардың пайда болуының физика-химиялық процесіне, көміртегінің белсенді бөлшектерінің пайда болуы да қосымша әсер етеді.

Қара металлургия өндірісінде, конструкциялық болаттың сапасын арттыру мақсатында, легірілетін қасиеті бар – Mn, Cr және түсті металдарын қолданады. Тәжірибе жүзінде осы металдар болат құрамына ферроқорытпалар түрінде енгізеді. Ферроқорытпа өндірісінде легірілетін металдары бар концентраттары жоғары температуралық қайта өңдеудің біртұтас саласы болып табылады. Бұл металдар сәйкес концентрацияларында тотық түрінде болатындықтан, олардың қайта өңдеу процесі редуциялық-балқыту процесіне негізделген. Легірілетін металдардың көбі – Mn, Cr, V, W және тағыда басқалары қиын редуцияланатындарға жатады.

Олардың редукциялық балқуы эндотермиялық реакциялармен қатар жүреді және сол себепті, пештің жұмысшы кеңістігінің температурасы 1700 °С дейін көтеріледі. Алынатын ферроқорытпаның негізгі құрамын легірленетін металл, темір және көміртегі құрайды. Процесс жоғары энергия сыйымдылығын талап етуі салдарынан, ферроқорытпа бағасының жоғарылауы да осыдан. Салмағы 1 т ферроқорытпаға кететін тек қана, электр қуатының шығынының өзі, олардың өзіндік құнына 200-ден 350 \$/т дейін қосымша құн қосылуына әкеледі [77, 172 б.]. Дегенмен, балқытылған ферроқорытпалар, әдеттегідей, арнайы ыдыстарға бөліп құйылады, салқындатылады және болат балқыту кәсіпорындарына тасымалданады. Байқағандай, балқытылған ферроқорытпаны өңдеу кезінде, одан шығатын зиянды заттар газдармен бірге, ақырында толық атмосфераға таратылады. Сонымен қатар, редукцияланатын металдар тотықтарының редукциялық процестеріне қажетті, қымбат тұратын және тапшы кокстың шығыны аса көп болатындығын ескеру қажет.

Реагент есебінде қолданылатын көміртегінің сапасына көңіл аударатын отырып, кокста болатын негізгі қоспалары, ол күл (А) мен күкірт.

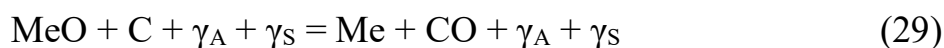
Редукциялық балқыту процесі кезінде, күл толығымен қождың құрамына, ал күкірттің біраз бөлігі металға өтеді. Сөйтіп, екі қоспа соңғы өнім үшін зиян болғаны үшін, металлургиялық процесте теріс рөл ойнайды.

Осы қоспалардың үлесін, көміртегінің бірлігіне теңестіруге болады. Онда, күл мен күкірт үшін, ол мына теңдеуге тең болады:

$$\gamma_A = \frac{A}{C_K} ; \quad \gamma_S = \frac{S}{C_K}$$

мұндағы, А, S, C_к – кокстағы күл, күкірт және көміртегінің сәйкесінше мәндері, %.

Мысалы, металдардың кокс көміртегісімен редукциялануын мына реакция бойынша өрнектейміз:



Кокспен бірге келген күл (γ_A) мен күкірт (γ_S) металдың сапасын төмендетеді және энергия шығынын арттырады. Бірақ, коксты қолданудың жалғыз артықшылығы, оның құрамындағы көміртегінің бос және жоғары концентрацияда болып келуі. Құрамында көміртегі бар металл шихтаны қолдану арқылы, болатты легірлеуге арналған көптеген энергия мен материалдық шығындарды және энергияның шығындарын сөзсіз азайтуға болады. Легірленетін металдардың тотықтарын редукциялау үшін көміртектенген металдағы көміртегінің шамасы жеткілікті.

Мысалы, жалпы шойында ерітілген 4,0-4,5 % деңгейіндегі көміртегі, көптеген легірленген конструкциялық және құрал-саймандық болаттар үшін қажетті легірлейтін металдарды редукциялауға қабілетті.

Тікелей темірде көміртегімен ерітілген тотықтарынан легірлейтін металдардың редукциясы мына реакциялар бойынша өтеді:



(30) реакциясынан, негізгі металл алынуына кедергі келтіретін бөгде дене жоқ екенін байқауға болады. Процесті ойдағыдай ұйымдастырудың жалғыз шарты: бірінші, редукция үшін металдағы еріген көміртегінің жеткілікті болуы және екінші, легірленетін металдың қажетті көлемінде еруі болып табылады. Сонымен қатар, металдағы еріген көміртегінің көлемін реттеуге болады. Металдағы еріген көміртегінің концентрациясы 4,0 – 4,5 % аралығындағы болуы, шойынның құрамына сәйкес келеді. Ол редукциялану процессін және құрал-саймандық болат алуға қажетті легірленетін металдардың (Mn, Cr, V, W және Mo) еруін қамтамасыз етеді.

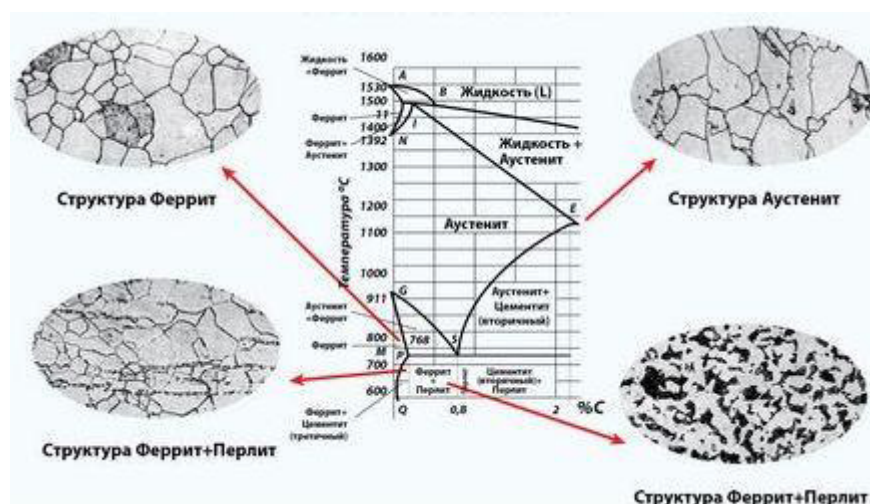
Көміртектену процесінің жүзеге асырылуы және ондағы еріген көміртегісін тиімді редукциялық процесс ретінде қолдану мүмкіндігін дәлелдеу, металлургияда сапалы болат алудың технологиялық процестерінің және миниметаллургиялық өндірістерді ұйымдастырудың жаңа бағыттарын ашады.

Қарастырылып отырған жүйе компоненттерінің қатты фазада әрекеттесу механизмі бойынша толыққанды деректерді алу үшін кешенді қосымша зерттеулердің жүргізілуі қажет. Жұмыста берілген сұрақты зерттеу, түрлі металдар тотықтарымен шойында еріген көміртегі арасында қатты фазада әрекеттесудің мүмкін реакцияларының термодинамикалық талдауы негізінде жүргізілген. Күпделі қатты фазалы Fe-C-W-O жүйесінде компоненттердің әрекеттесу механизмін ашу, зерттелінді жүйенің негізін құрайтын қарапайым бинарлы жүйелердің күй диаграммаларының алдын-ала талдауын талап етеді.

4.2 Fe – W және W – C бинарлы жүйелердің күй диаграммалары

Бізбілеміз, легірленген деп құрамына екі негізгі компоненттен – темір мен көміртегіден басқа, компоненттер ретінде арнайы легірлеуіш элементтер - хром, никель, вольфрам, молибден, ванадий, алюминий, титан және т.б. кіретін болатты айтады. Кейбір жағдайда кремний және марганец қоспалар емес, легірлеуіш компоненттер болады және керісінше хром, никель және басқа типті легірлеуіш элементтер қоспа болуы мүмкін [78].

Болатты легірлеу компоненттер саны 7 дейін жететін күрделіжүйе болып келеді. Сәйкес күй диаграммалары бойынша мұндай күрделі жүйелердің фазалық құрамы мен қасиетін талқылау айтарлықтай мүмкін емес [79]. Сондықтан легірлеуші элементтердің болат пен жалпы темір негізіндегі қорытпалардың құрылымы мен қасиеттеріне бірнеше тұрғыдан әсерін қарастыруға тура келеді. Ең алдымен, темір-көміртегі қос жүйесінің күй диаграммасының кейбір сыни нүктелерінің орналасуына легірлеуіш элементтердің әсерін бақылаған жөн (сурет 12).



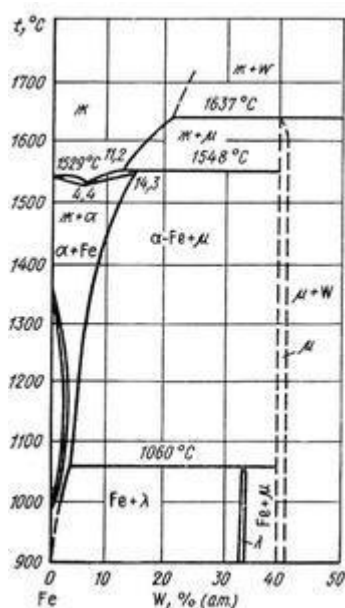
Сурет 12 – Темір – көміртегі күй диаграммасы

Барлық легірлеуіш элементтердің темір-көміртегі жүйесі күй диаграммасының эвтектоид нүктесін көміртегінің аз концентрациялық облысына ығыстыруы орнатылды. Аустенитте көміртегінің жоғары ерігіштігіне сәйкес келетін эвтектика нүктесіне олар тура сондай әсер етеді. Демек, эвтектоидқа дейінгі көміртекті болат легірлеуіш элементтерді енгізген кезде эвтектоидтан кейінгі болуы мүмкін, мұнда ледебуритті эвтектика туындауы мүмкін [80]. Әртүрлі металдармен легірлеу арқылы бетінің құрылымын өзгерті есебінен берілген қасиеттерімен шойын бұйымдарын алу тәсілдерін ұйымдастыру және жасау тұрғысынан берілген жағдай қызығушылық тудырады. Бастапқы шойында жеткілікті көлемде кездесетін металдар тотықтарымен шойынды легірлеу жолымен түзілетін биметалл қорытпасының қорғаныш қабатымен шойын бұйымдарының бетін жабу үлкен қызығушылық тудыруда.

Алынатын шойын бұйымдарында вольфрамның жоғары мөлшері - бір жағынан, және темір – көміртегі фазалық күй диаграммасында эвтектика нүктелерінің ығысуына оның аса күшті әсері – екінші жағынан, Fe – C – W қорытпасының қорғаныш қабатымен шойын бұйымдарының бетін жабу үшін вольфрамның легірлеуіш металл ретінде пайдаланылуын келешекті етеді. Қатты қорытпаларда өтетін құрылымдық түрленулерді анықтау үшін Fe – C – WO жүйесін зерттеу қажет. Техникалық әдебиетте берілген жүйе жөнінде деректердің жоқтығынан, вольфрам тотығының шойында еріген көміртегімен қатты фазада әрекеттесу механизмін зерттеу сатылы жүргізілді: бастапқыда – Fe – W и W – C бинарлы жүйелердің фазалық күйі қарастырылған, одан кейін – Fe – C – WO жүйесінің термодинамикалық талдауы жүргізілді.

Темір – вольфрам (Fe – W) жүйесінің күй диаграммасы. Қарастырылып отырған жүйенің типтік фазалық күй диаграммасы 13 суретте келтірілген [81].

Жүйенің күй диаграммасы.



Сурет 13 – Темір – вольфрам жүйесінің күй диаграммасы

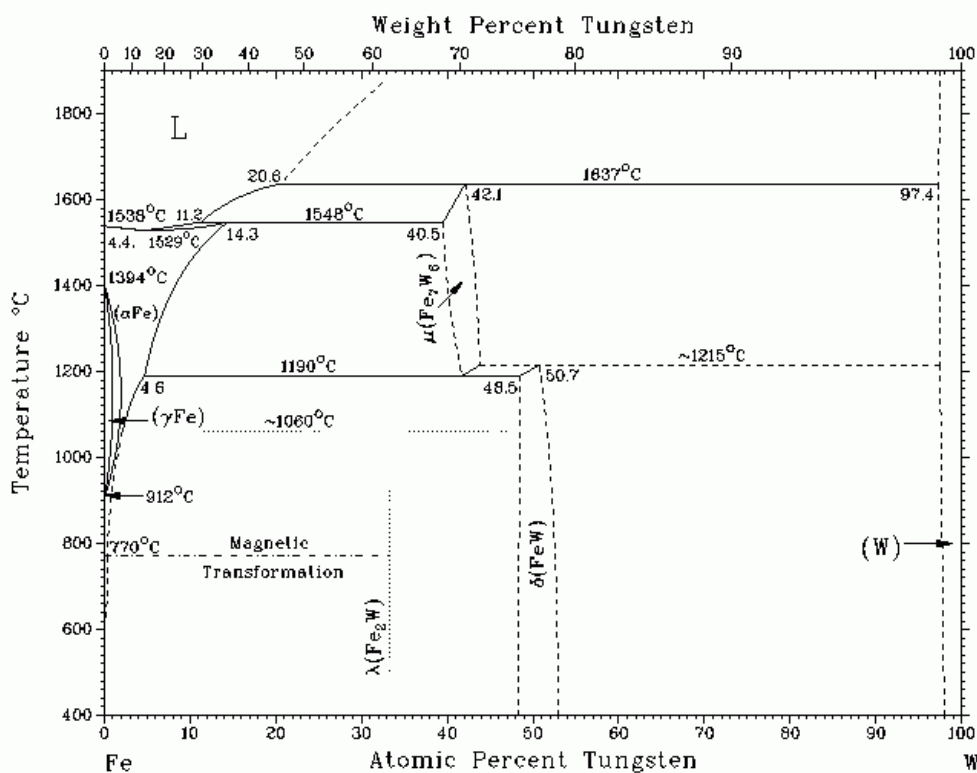
Жүйе балқымаларында 1637 °С кезінде $m + W \leftrightarrow Fe_2W_3$ перитектикалық реакциясы жүреді. 1548 °С кезінде тағы бір перитектикалық реакция $m + \alpha \leftrightarrow \alpha$ жүзеге асырылады. Екі фазалы $m + \alpha$ облыстың ликвидус және солидус қисықтарының 1529 °С және 4,4 % (ат.) W кезінде минимумы болады. Температура 1060 °С дейін төмендеген кезде λ -фазаның түзілуімен перитектоидты реакция жүреді. λ фазасы, $a = 0,4737$ нм, $c = 0,7720$ нм, $c/a = 1,630$ [81, 131 б] және құрылымы $MgZn_2$ типті болатын гексагоналды элементар ұяшығына ие. λ фазасының периодтық торлары келесідей: $a = 0,4745$ нм; $c = 0,7722$ нм, $c/a=1,625$. μ фазасы периодтары, $a = 0,4741$ нм, $c = 2,581$ нм, $c/a = 5$ болатын гексагоналды элементарлы ұяшыққа ие.

Вольфрамның темір түрленуіне $\alpha \leftrightarrow \gamma$ әсері жеткілікті жақсы зерттелген. γ -ілімгегінің облысы 1150 °С кезінде 1,25 % (ат.), немесе 4,12 % (масса бойынша) W дейін созылған. $(\alpha+\gamma)$ облысы 1,83 % (ат.), немесе 6,03 (масса бойынша) W дейін созылған.

Вольфрамның α -Fe-де ерігіштігі 600, 700, 800 және 900 °С кезінде сәйкесінше 1,68; 1,72; 1,96 және 2,24 % (ат.) W құрайды.

[82] жұмысының деректері бойынша Fe-W жүйесінің тепе-теңдік фазалары (сур.3): (1) темірге бай бсс қатты ерітінді (α Fe); (2) темірге бай қатты ерітінді fcc (γ Fe); (3) вольфрамға бай қатты ерітінді бсс, (W); (4) екі аралық фазалар, Fe_7W_6 (m) және FeW (d) болып табылады. Жүйе сәйкесінше (α Fe), m және d фазаларының түзілуіне әкелетін, екі перитектикалық реакциямен және бір перитероидты реакциямен, сонымен қатар бір эвтектоид ыдырауымен сипатталады, мұнда m фазасы (α Fe) және d фазаларының өсуін тудырады. Фазалық диаграмманың сипатты ерекшелігі γ ілімгегінің туындауы болып табылады. Темірмен байытылған ликвидустың минимумы бар, бұл кезде (α Fe)

конгруэнтті қатаяды. (α Fe) -де W максималды ерігіштігі 14,3 ат. % құрайды. (W)-да Fe максималды ерігіштігі 2,6 ат. % құрайды. m және d аралық фазалары гомогенділіктің шектелген аралығында кездеседі. (α Fe)-де W ерігіштігі 1548 °C кезінде 14,3 ат. %-дан 1190 °C кезінде 4,6 ат. % дейін төмендейді. Ерігіштіктің төмен шегі күйдірудің аса ұзақ уақытына сәйкес келеді және тепе-теңдік шама болып саналады. (α Fe) балқу температурасына W мөлшері айқын әсер етпейді.



Сурет 14 – Fe – W күй диаграммасы [79, 18 б]

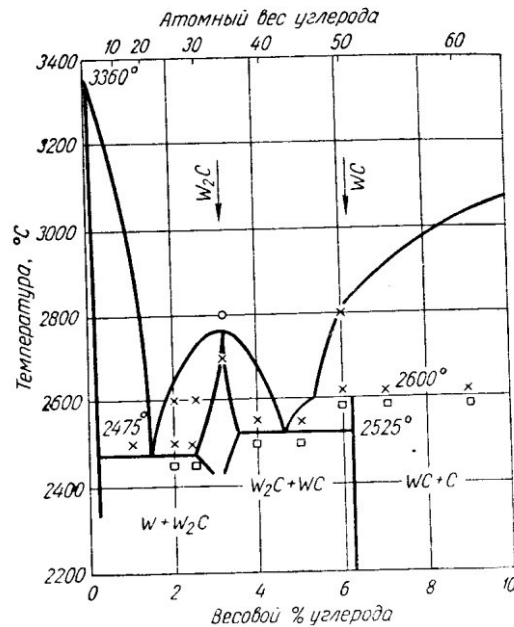
Таза темір төментемпературалық bcc- α Fe 912 °C кезінде fcc-gFe өтеді, ол 1394 °C кезінде bcc-dFe түрленеді. W қосылуы, өтімнің төменгі температурасын жоғарылатады және өтімнің жоғарғы температурасын төмендетеді, осылайша g-фазасының өрісін жабады. Ұзақ күйдіру (>2000 ч) кезінде Fe₂W (I-фаза), шамамен 1000 °C температурада m-фазасының ыдырауы нәтижесінде туындайтын метатұрақты өтпелі фаза болып табылады, ол өзінің m фазасына құрылымдық ұқсастығының салдарынан сақталады. Шамамен 1000 °C және одан төмен температурада ұстап тұруды қамтитын қарапайым термоөңдеуде 1000 сағ ұзақтығын пайдалану мүмкіндігі аз. Демек, мұндай жағдайда d (FeW) түзілмеуі мүмкін. (Fe₂W) + (Fe₇W₆) фазалары тұрақты сақталады.

Вольфрам – көміртегі (W – C) жүйесінің күй диаграммасы. Күй диаграммасы 15 суретте көрсетілген берілген жүйенің егжей-текжейлі зерттелуі [83, 68 б] жұмыста жүргізілген.

Күй диаграммасына сәйкес, қатты қорытпаның беттік қабатында көміртегі концентрациясының төмендеуі карбидтер қоспасының W₂C + WC түзілуіне, ары қарай концентрациясының төмендеуі – W₂C + W қоспасының түзілуіне әкеледі.

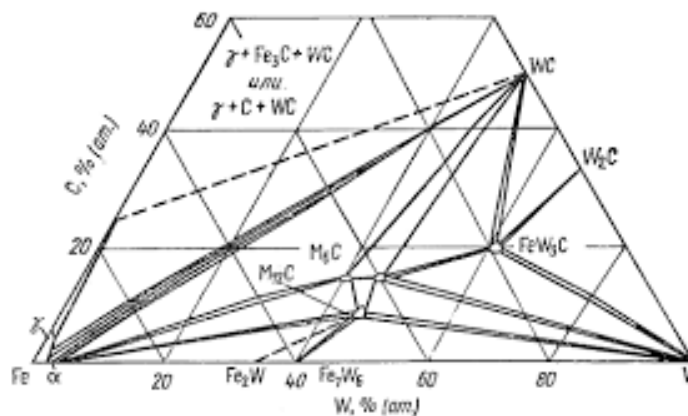
Тек вольфрам карбидінің көміртегісізденуі жүретін және басқа элементтер жоқ болатын жағдайда ғана орнатылған заңдылықтар әділетті.

Шын мәнісінде көміртегісіздендіруімен қатар қатты қорытпаның беттік қабаттарына темір диффузияланады. Мүмкін болатын құрылымдық түрленулерді түсіндіру үшін темір – вольфрам – көміртегі жүйесін қарастырған жөн (сурет 16).



Сурет 15 – W – C жүйесінің күй диаграммасы

- – толық балкуы;
- х – бір бөлігінің балкуы;
- – қатты фаза.



Сурет 16 – Fe – W – C күй диаграммасы

16 суреттен көрініп тұрғандай, Fe – W – C күй диаграммасына сәйкес вольфрам карбиді темірмен қаныққанда және көміртегі концентрациясы төмендегенде темір-вольфрам карбиді түзіледі. Демек, өзара диффузия процесінде қатты қорытпаның беттік қабатында карбидтер қоспасы туындайды.

Бұл болжам таза вольфрам карбидінің темірмен қатты фазада әрекеттесу шарттарында расталады. Мысалы, пісірілген вольфрам карбидінің бір кесегін темір пластинасына престейтін болсақ, күйдіруден кейін темірде диффузиялық қатпардың, ал қатты қорытпада – кара кайма пайда болуы байқалады [83, 79 б].

Қатты қорытпаның жанасу қабаттарында $W_2C + WC$ карбидтер қоспасының кездесуі олардың морттануын және осалдануын тудырады. Мұндай құрылымдық түрленулер қатты қорытпаларда орын алады, мұнда вольфрам мөлшері өте аз және тек пайыздық үлесті құрайды.

4.3 Шойында еріген көміртегінің әртүрлі металдар тотықтарының ұнтағымен әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық талдауы

Қарастырылып отырған сұрақтың зерттелуі шойында еріген көміртегінің мүмкін болатын металл тотықтарымен әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық есептеулері негізінде жүргізілді, олар физика-химиялық қасиеттерін арттыруы мақсатында шойын бұйымдарын легірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін. Негізгі көңіл, көміртегінің вольфрам тотығымен қатты фазада әрекеттесу реакциясына бөлінді. Легірлеуіш компонент ретінде қайсыбір тотықты салыстырмалы талдау және пайдалану тиімділігін бағалау үшін көміртегінің темір, молибден және ванадий тотықтарымен әрекеттесу реакциялары қосымша талдаудан өтті.

4.3.1 Зерттеу әдістемесі

Қатты фазада көміртегімен әрекеттесу шарттарында металл тотықтарының тәртібін зерттеуді жүйенің термодинамикалық шамаларының өзгерісі бойынша жүргізді. Термодинамикалық талдау, реакциялардың изобаралы-изотермиялық потенциалдарының (еркін Гиббс энергиясы) температураға тәуелділігін ескере отырып жүргізілді. Еркін Гиббс энергиясының өзгерісі (ΔG°_T) келесі формуламен есептеледі:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_T \cdot T, \quad (31)$$

мұндағы, ΔH°_T , ΔS°_T – жүйе энтальпиясы мен энтропиясының сәйкесінше стандарттық шамалары;

T – абсолютті температура, К.

Ізделінді реакциялардың Гиббс энергиясын (ΔG°_T) есептеу кезінде металл тотықтары мен көміртегінің стандартты күйі ретінде олардың қатты күйі қабылданған. Реакция нәтижесінде алынатын газ тәрізді қосылыстар үшін стандартты күйі ретінде газдар қабылданған. Есептеулерге қажетті бастапқы деректер [84] жұмыстарынан және веб-сайттан NIST-JANAF Thermo chemical Tables (<http://kinetics.nist.gov/janaf>) алынды.

Талдауға қабылданған реакциялардың термодинамикалық есептеулері арнайы бағдарламаның пайдаланылуымен жүргізілді.

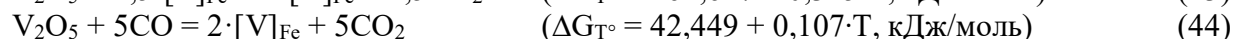
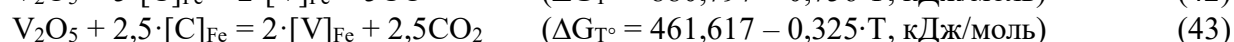
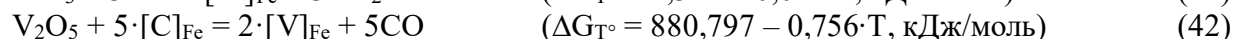
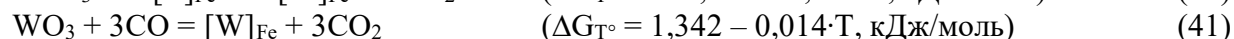
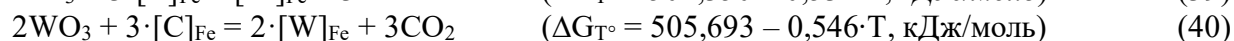
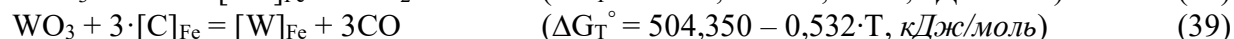
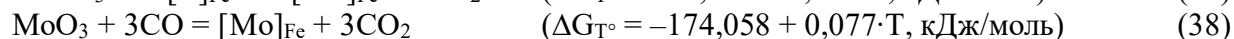
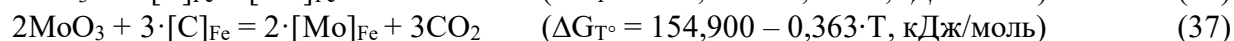
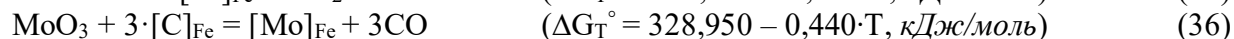
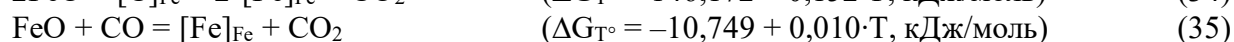
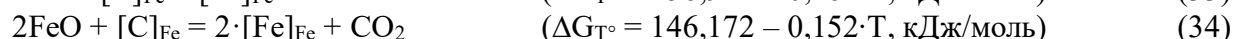
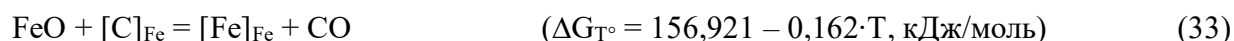
Температураға тәуелді реакцияның тепе-теңдік константасының (Kp) өзгерісін келесі өрнектен анықтайды:

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p = -19,155 \cdot T \lg K_p, \quad (32)$$

мұндағы, R – универсал газ тұрақтысы ($R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/град·моль).

4.3.2 Результаты и их обсуждение

Термодинамикалық талдау нәтежиелері бойынша, түсті металдар мен темір тотықтарының шойында еріген көміртегімен және көміртегінің монототығың арасында қаттыфазалы әрекеттесуі механизмін келесі реакциялардың өту жүйесімен көрсетуге болады:



3 және 4 кестелерде (33) – (44) реакцияларының 1273 – 1423 К температура аралығында Гиббс энергиясының мәндері және тепе-теңдік константасы есептелініп көрсетілген [85, 381 б].

Кесте 3 – (33) – (44) реакцияларының 1273 – 1423 К температура аралығында есептелген Гиббс энергиясының мәндері

Реакция	$\Delta G_T^{\circ}, \text{кДж/моль}$			
	Температура, К			
	1273	1323	1373	1423
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	-49,384	-57,513	-65,616	-73,695
$2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$	-46,858	-54,471	-62,053	-69,605
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	2,526	3,042	3,563	4,090
$\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$	-231,516	-253,635	-275,650	-297,563
$2\text{MoO}_3 + 3\text{C} = 2\text{Mo} + 3\text{CO}_2$	-307,300	-325,606	-343,762	-361,771
$\text{MoO}_3 + 3\text{CO} = \text{Mo} + 3\text{CO}_2$	-75,785	-71,971	-68,112	-64,208
$\text{WO}_3 + 3\text{C} = \text{W} + 3\text{CO}$	-172,759	-199,405	-226,001	-252,547
$2\text{WO}_3 + 3\text{C} = 2\text{W} + 3\text{CO}_2$	-189,788	-217,146	-244,464	-271,740
$\text{WO}_3 + 3\text{CO} = \text{W} + 3\text{CO}_2$	-17,029	-17,741	-18,463	-19,193
$\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{V} + 5\text{CO}$	-81,283	-119,191	-156,980	-194,654
$\text{V}_2\text{O}_5 + 2,5\text{C} = 2\text{V} + 2,5\text{CO}_2$	48,492	32,195	15,969	-0,046
$\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = 2\text{V} + 5\text{CO}_2$	178,268	183,581	188,917	194,270

Кесте 4 – (33) – (44) реакцияларының тепе-теңдік константасының температураға тәуелді өзгерісі

Реакция	$\lg K_p \cdot 10^{-3}$			
	Температура, K			
	1273	1323	1373	1423
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	5	5	6	6
$2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$	4	5	5	6
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	–	–	–	–
$\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$	22	23	24	25
$2\text{MoO}_3 + 3\text{C} = 2\text{Mo} + 3\text{CO}_2$	29	30	30	31
$\text{MoO}_3 + 3\text{CO} = \text{Mo} + 3\text{CO}_2$	7	7	6	5
$\text{WO}_3 + 3\text{C} = \text{W} + 3\text{CO}$	16	18	20	21
$2\text{WO}_3 + 3\text{C} = 2\text{W} + 3\text{CO}_2$	18	20	21	23
$\text{WO}_3 + 3\text{CO} = \text{W} + 3\text{CO}_2$	2	2	2	2
$\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{V} + 5\text{CO}$	8	11	14	16
$\text{V}_2\text{O}_5 + 2,5\text{C} = 2\text{V} + 2,5\text{CO}_2$	-5	-3	-1	0
$\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = 2\text{V} + 5\text{CO}_2$	-17	-17	-17	-16

1273 – 1423 K температуралар аралығында Гиббс еркін энергиясының мәндерін және (33) – (44) реакцияларының тепе-теңдік константасының логарифмін есептеу нәтижелері 3 және 4 кестеде келтірілген.

3 және 4 кестеде келтірілген нәтижелерден көрініп тұрғандай, қарастырылып отырған, активтенуі тіпті жоғары температураларда байқалмайтын (43), (44) реакцияларынан басқа, реакциялардың өту мүмкіндігі жеткілікті жоғары. Еркін Гиббс энергиясының оң мәндері (33), (43) және (44) реакцияларының қиын өтуін көрсетеді.

(36) – (42) реакциялардың Гиббс энергиясының жоғары теріс мәндері, шойында көміртек мөлшерінің ақырындап төмендеуі және бір мезгілде легірленген болатты қабатының қалыптасуын айқын көрсетіп тұр. Термохимиялық өңдеу процесін (1423 K) температурасында жүргізу кезінде, молибден және вольфрам тотықтарының дисперсті ұнтақтары шойында еріген көміртегімен жақсы әрекеттеседі. Металл тотықтарының ұнтақтары көміртегінің монототығымен әрекеттесуі, энергия Гиббсінің теріс мәніне ие ($\Delta G^\circ_{1423} = -64,208 \text{ кДж/моль}$ және $\Delta G^\circ_{1423} = -19,193 \text{ кДж/моль}$).

Шойынның беткі қабаты ванадий тотығының дисперсті ұнтағымен легірленуі тек еріген көміртегі есебінен өтеді ($\Delta G^\circ_{1423} = -194,654 \text{ кДж/моль}$). (42) реакция бойынша металды ванадий, шойынның бетіне адсорбциялана отырып, ванадий негізінде легірленген болатты қабат түзеді. Ванадий тотығы көміртегі монототығымен әрекеттесуі, еркін Гиббс энергиясының оң мәні есебінен мүмкін емес.

Термодинамикалық талдаулардан алынған нәтижелері, реакциялардың жүру мүмкіндігін көрсетеді және сұр шойынды молибден, ванадий, вольфрам тотықтарымен термохимиялық әдіспен өңдеу кезінде легірленген болатты қабат алу үшін қолдануға болады.

Есептелінген Гиббс еркін энергиясының мәндеріне қарайтын болсақ, темір тотығының дисперсті ұнтақтары шойында еріген көміртегімен, түсті

металдардың тотықтарына қарағанда, әлсіз әрекеттеседі. Сонымен, темірдің өз тотығынан тотықсыздануы тек қатты көміртегі есебінен жүреді ($\Delta G^{\circ}_{1473} = -73,695$ кДж/моль және $\Delta G^{\circ}_{1473} = -65,605$ кДж/моль). Шойынның беткі қабатын қаттыфазалы термохимиялық өңдеу кезінде, ондағы еріген көміртегімен бірінші болып (34) реакциясы бойынша, темір тотығының СО газын түзу арқылы тотықсыздануының жүреді. Себебі, ол Гиббс еркін энергиясының жоғары теріс мәндеріне ие. Содан кейін, онымен қатарласып (35) реакциясы жүреді. Бірақ белгілі бір уақытқа дейін, өйткені, қаттыфазалы химия-термиялық өңдеу адсорбция-диффузиялық процесі бойынша жүруі және Fe-C-MeO жүйесінде көміртегінің концентрациясының азаюымен тығыз байланысты. Темірдің өз тотығынан көміртегі монототығымен тотықсыздануы, еркін Гиббс энергиясының оң мәні салдарынан, мүмкін емес.

Процестің жүргізуінің соңғы оңтайлы көрсеткіштері дисперсті металл ұнтағының шығынына, температура мен шойынның беткі қабатын химия-термиялық өңдеу қарқындылығының ұзақтығына тәуелді. Олар бастапқы шойынның құрамында еріген көміртегінің мөлшерінің ескерілуімен тәжірибе жүзінде анықталуы қажет.

Бұл жағдайда, термодинамикалық есептеулер кезінде, көміртек мөлшері, сырттан қосылатын ұнтақтардың компоненттерінің активтілігіне әсерін ескеру қажет. Атап айтқанда, техникалық әдебиеттердегі көміртектенген металдардағы еріген көміртегін оңтайлы пайдалану әлі күнге дейін толық зерттелмеген. Бұл мәселе, қосымша зерттеулер жүргізуді талап етеді.

Төртінші тарау бойынша тұжырым

1. Берілген қасиеттерімен шойын бұйымдарын алу үшін қатты фазада адсорбциялық-диффузиялық механизміне талдау жүргізілді және ерекшеліктері сипатталды. Жоғары сапалы шойынның қалыптасуы, еріген көміртегінің бір бөлігін шойын құймасының сыртқы беті арқылы тотықты компоненттермен реакцияға жіберу және ұсақ графит құрылымының түзілу процесін үдету есебінен жүретіні көрсетілді.

2. Fe-C, Fe-W, W-C бинарлы жүйелерінің күй диаграммаларын талдау негізінде қатты фазада әрекеттесуі кезінде фазалардың тұрақты қалыптасуының облыстары қарастырылған. Орнатылғандай, W-C бинарлы жүйесінде, оттегі қатыспайтын шарттарда қорғаныш қабықшаларының түзілуіне әсер ететін берік вольфрам карбидтері түзіледі.

3. Көміртегінің әртүрлі металдар (Fe, Mo, V, W) тотықтарымен әрекеттесуінің гетерогенді реакцияларын термодинамикалық талдау нәтижесінде молибден және вольфрам тотықтарының басым тотықсыздануы орнатылды, бұл Fe-Mo және Fe-W типті биметалдардың қорғаныш қабатымен шойын бұйымдарының бетін жабу үшін легірлеуіш тотықтар ретінде оларды пайдаланудың жоғары тиімділігін көрсетеді.

5 ВОЛЬФРАМ ТОТЫҚТЫ ҰНТАҒЫ МЕН ШОЙЫН ҚҰРАМЫНДАҒЫ КӨМІРТЕГІ АРАСЫНДА ЖҮРЕТІН РЕДУКЦИЯЛАУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

5.1 Бастапқы материалдарды дайындау және олардың сипаттамасы

Зерттеулерді ұйымдастыру және жүргізу үшін ССТКБ және Абаил кенорындарының жергілікті ТКБК-нан алынатын теміркені концентраттары пайдаланылды, ал тотықсыздандырғыш реагент ретінде ағаш көмір қолданылды.

Тәжірибелік зерттеулерде пайдаланылған шихта компоненттерінің химиялық құрамы 5 кестеде көрсетілген [86, 71 б].

Кесте 5 – Композиционды материал алуға арналған шихта компоненттерінің химиялық құрамы

Шихта компоненттерінің атауы	Химиялық құрамы, %											
	Fe	FeO	MnO	V ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	S	P	C
ССТКБ концентраты	66,6	18,5	0,25	0,022	3,79	0,95	0,87	0,46	0,24	0,32	0,018	–
Абаил темір-кен орнының концентраты	66,56	8,54	2,63	–	5,82	1,24	0,72	–	–	0,02	0,05	–
Ағаш көмірі	–	–	–	–	1,56	0,82	–	–	–	0,03	–	94,0
Флюс (эктас)	0,64	–	–	–	–	–	54	–	–	–	–	–

5.1.1 Теміркені концентраттарынан редукциялық балқытумен тікелей шойын түйіршіктері алу әдістемесі

6 кестеде көрсетілгендей, концентраттардың құрамындағы фосфордың мөлшері нормаға сай болса, ал ССТКБ–нің (ССГПО) теміркенді концентратының құрамында күкірттің мөлшері өте көп. Оны азайту мақсатында концентрат тотықтыра күйдіру процесіне жіберілді. Күйдіру процесіннен кейін алынған концентратта күкірттің мөлшері 0,015 %-ға дейін төмендеді [86, 9 б].

Кесте 6 – Күйдірілген концентраттың құрамы

Шихта компоненттерінің атауы	Химиялық құрамы, %										
	Fe	FeO	MnO	V ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	S	P
ССТКБ концентраты	67,03	1,8	0,17	0,022	3,35	0,90	0,95	0,88	0,24	0,015	0,009

Зертханалық тәжірибелерді жүргізуге «РНТС 80 – 230/15 Controller В410» құбырлы электр пеші, арнайы кварцты тәжірибелік түтікшені, ұнтақтағышты, электронды таразы және газ талдауыш аппараттарды қолдандық.

Шойын алуға есептелінген майда шихта компоненттері араластырылып, гранулятордың көмегімен жентек алынады. Сол жентекті ары қарай балқыту пешінде арнайы отқа төзімді қондырғыда балқытылады. Тәжірибенің

барысында жоғарыда айтылған редуциялық процестер толығымен жүріп, 1300 – 1400 °С шамасында шойын және шлак балқытылып алынды.

Қондырғыны пештен шығарып, пайда болған шлакты бөліп алып, қалған таза шойынды арнайы дайындалған құбыр арқылы өткізіп, шойын гранулаларын алдық. Алынған шойын қорытпасының 2-3 мм гранулалары төменде 17 – суретте, және оның химиялық құрамы 7 кестеде көрсетілген.



Суретте 17 – Алынған шойын грануласы [86, 9 б]

Кесте 7 – Алынған шойын қорытпасының гранулаларының химиялық құрамы

№	Химиялық құрамы, %					
	C	Mn	Si	V	S	P
№1 үлгі	4,15	0,17	0,53	0,020	0,035	0,010
№2 үлгі	4,20	0,16	0,56	0,021	0,038	0,015
№3 үлгі	4,40	2,12	0,67	–	0,025	0,040

Органикалық қалдықтардан көмір алудың бастапқы шикізаты ауыл шаруашылығының қалдықтары: сабан, ағаш үгінділері, мақта (қоза) сабақтары.

Бастапқы органикалық қалдықтар алдымен құрғатылып, соңынан ұсақталды. Ұсақталған материалдар кварцты түтікшенің диаметріне сәйкес дайындалып бөлек-бөлек пресстелді және пресстелген үлгілер электронды таразыда өлшеніп, герметикаланған кварцты түтікшеге салынып, құбырлы электрпешке енгізілді. Температура 400 °С-қа жеткенде алдымен H₂O және CO₂ тұратын газдың бөлінгені байқалды. Арықарай температура 500 °С болғанда газ құрамы өзгеріп, негізінен жанатын CH₄, H₂ газдары шықты.

Газ бөлініп біткен соң, кварцты түтікше суытылып, алынған көмір үлгілерінің салмағы электронды таразыда өлшеніп, химиялық талдауға жіберілді. Алынған ағаш көмірі 18 суретте көрсетілген.



Сурет 18 – Алынған ағаш көмірің үлгісі [87, 10 б]

Тәжірибе жүзінде алынған ағаш көмірінің сапасы 8 кестеде көрсетілген.

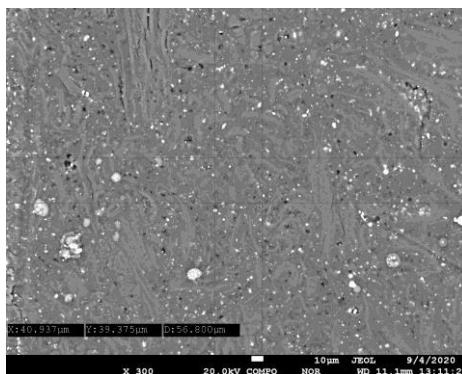
Кесте 8 – Ағаш көмірінің орташа құрамы

Өнімдердің атауы	Тәжірибе нөмері					
	1	2	3	4	5	6
Көміртегі (С), %	96,1	97,6	97,6	95,1	95,6	96,0
Күл (С), %	3,9	3,4	3,4	4,9	4,4	4,0

Алынған нәтежиелерге сүйене отыра, алынған ағаш көмірінің жоғары сапада екендігі және металлургиялық процесстерде редуциялаушы реагент ретінде қолдануға болатындығы анықталды.

5.1.2 Алынған түйіршіктердің жалпы сипаттамасы және химиялық құрамы

Жоғарыда айтылған әдістеме бойынша алынған шойын грануларын қайта балқыту арқылы алынған шойынды пластинасының микроструктурасы төменде 19 – суретте, және оның химиялық құрамы 9 кестеде көрсетілген.



Сурет 19 – Бастапқы шойын шлифінің микроструктурасы

Кесте 9 – Алынған шойын қорытпасының гранулаларының химиялық құрамы

№	Химиялық құрамы, %					
	C	Mn	Si	V	S	P
№1 үлгі	4,15	0,17	0,53	0,020	0,035	0,010
№2 үлгі	4,20	0,16	0,56	0,021	0,038	0,015
№3 үлгі	4,40	2,12	0,67	–	0,025	0,040

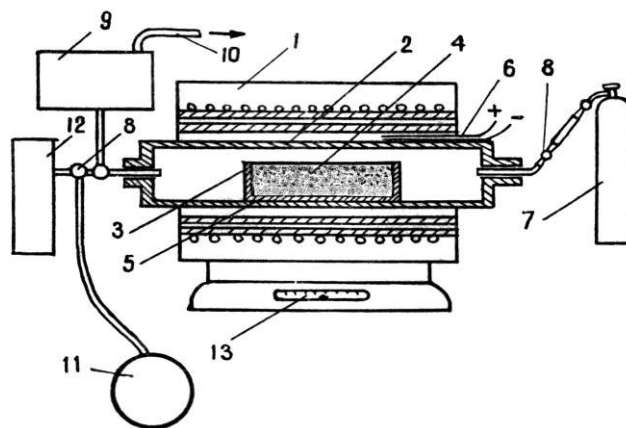
Тотықты ұнтақ ретінде таза вольфрам тотығы (WO_3) қолданылды. Вольфрам тотығы 20 суретте көрсетілген.



Сурет 20 – Вольфрам тотығының үлгісі

5.2 Шойын бұйымдарын дайындау және олардың бетін вольфрам тотығы ұнтағымен қатты фазада легірілеу

Жоғарыда көрсетілген теміркені концентраттарының химиялық құрамы бойынша, темір мен қоспа металдардың толық тотықсыздануы мен металл балқымасының 4,2-4,5% C деңгейіне дейін көміртектенуін, яғни шойын алынуын ескере отырып, концентраттың бірлік массасына қажетті ағаш көмірдің стехиометриялық шығыны есептелді. 1 кг концентратқа ағаш көмірдің сәйкес шығынын қоса отырып, кен-көмір қоспасы дайындалды. Оларды араластырып, 1,0 мм кем фракциясына дейін қосымша ұнтақтағаннан кейін, дисперсті кен-көмір қоспаларынан табақшалы түйіршіктегіште түйіршіктер дайындалды. Алынған, массасы 150-200 гр, 8,0-16,0 мм фракциялы кен-көмір жентектерін отқа төзімді тигельдерге тиейді және металдандыру үшін «РНТС 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы пешінің реакциялық зонасына рет-ретімен орналастырады. Жүйені 10 °С/мин жылдамдықпен 1000-1050 °С дейін қыздырады, мұнда 30-90 мин ұстап тұрады және темірдің толық тотықсыздануы мен қоспа металдардың – марганецтің, вольфрамның бір бөлігінің тотықсыздануы жүреді. Герметикалық ұяшықтағы металданған өнімді пештен шығарады және ауа қатысынсыз суытады. Суытылған металданған түйіршіктерді берілген пішінде отқатөзімді тигельге қайта салады және 21 суретте көрсетілгендей балқыту пешіне орналастырады.



1 – кедергі электр пеші; 2 – реакциялық түтікше; 3 – шихта тиеу науасы;
 4 – ұсақ дисперсті материалдардың редуциермен 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 21 – Металдандыру құрылғысы

Ұяшықтың жұмысшы кеңістігін, металданған түйіршіктердің екіншілей тотығуын алдын алу үшін бейтарап газ–аргон атмосферасында ұстап тұрады. Жүйе температурасын 15 °С/мин жылдамдықпен 1450-1500 °С дейін арттырады, бұл кезде металданған түйіршіктердің балқуы, шойын балқымасының түзілуі жүреді. Герметикалық ұяшықта тигель орналасу сұлбасы 21 суретте көрсетілген. Кен-көмір жентектерінің құрамына қоспа металдардың тотықсыздануына қатты көміртегінің қажетті мөлшері енгізілгендіктен, көрсетілген температурада марганец пен ванадий тотықсызданып, шойын құрамына өтеді. Шойын балқымасы тигельдің төменгі бөлігінде берілген тіктөртбұрыш пішінінде жиналады. Ары қарай тигель бар ұяшықты пештен шығарады. Суытудан кейін қатайған шлак пен шойын қабатын тигельден соғып алады. Тіктөртбұрыш пішінді пластина түріндегі шойын массасын электронды таразыда анықтайды. Шойын құймасының бетін өңдей отырып, қалыңдығы 5,0-8,0 мм, ені 20 мм және ұзындығы 35,0-40,0 болатын пластиналы құймалар үлгілері алынды. Алынған шойын пластиналары үлгілерінің химиялық құрамы 10 кестеде келтірілген [65, 72 б].

Кесте 10 – Шойын үлгілерінің химиялық құрамы

№	Химиялық құрамы, %					
	C	Mn	Si	V	S	P
№1 үлгі	4,15	0,17	0,53	0,020	0,035	0,010
№2 үлгі	4,20	0,16	0,56	0,021	0,038	0,015
№3 үлгі	4,40	2,12	0,67	–	0,025	0,040

Мұндай тәсілмен балқытылған және өңделген шойын пластиналары, еріген көміртегі мен металдың тотықты ұнтағы арасында қатты фазалы реакцияларын ұйымдастыру арқылы, бетті термохимиялық өңдеу үшін пайдаланылды.

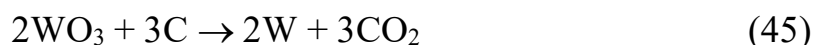
Тәжірибе жүргізу барысында, температураның жоғарылауы металл тотықтарының диссоциациялануына алып келеді. Осы жүйеде оттегінің шығатын көзі тек вольфрам тотығының ұнтағы болды. Шойын құрамындағы еріген көміртегі диссоциацияланған оттегісін жылдам қабылдауға мүмкіндік береді. Ал бет қабатта көміртегінің азайуы, оның орталық қабаттардан диффузиялық жылжу мүмкіндігін ашады.

Сонымен, қарастырылып отырған жүйеде орналастырылған екі қаттыфазалы денелер арасында жүретін реакциялары мен құбылыс механизмі қарастырылған. Механизмнің басталуы металл тотықтарының диссоциациялануынан басталып, босаған оттегісі жылжып көміртегімен қосылып CO_2 , CO газдардың түзілуіне негізделген.

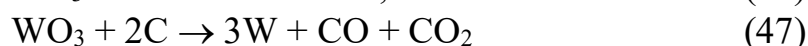
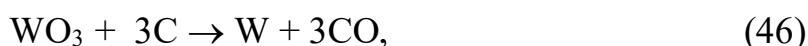
5.2.1 Зерттеулер жүргізу әдістемесі

Тәжірибеде, шойында еріген көміртегі мен оның бетінде орналасқан вольфрам тотықтарының ұнтақтары арасында теориялық заңдылығы және практикалық мағынасы бар редуциялау процестерінің екпінді түрде жүретіндігі анықталған. Бұл болашақта металлургия технологиясын шығынсыз өндіріске айналдырып, күрделі экономика мен экология мәселелерін шешу бағытына зор үлес қосатыны айқын.

Процестің басты реакциясы, негізі диссоциациядан басталады:



Алынған газдар қарама-қарсы жылжып, қаттыфазалы денелердің бет қабатына адсорбцияланып, химиялық реакциялардың жүру механизмнің екінші сатысын құрады. Сондықтан да:



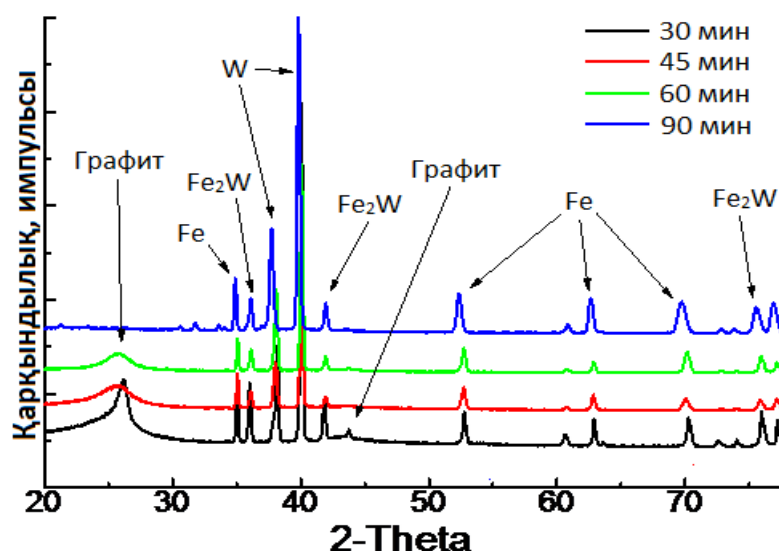
Диссоциация-адсорбциялық механизмнің процесте қолданылуы көрсетілген және қаттыфазалар арасында жүретін физика-химиялық құбылыстарын толық түсіндіруге қолданыла алады.

Сонымен қатар, вольфрам элементі темірмен FeW және Fe_2W қосылысты фазаларын түзетіндігі Fe-W күй диаграммасынан белгілі. Егер вольфрамның концентрациясы жоғары болған жағдайда көбіне FeW интерметаллидті қосылыс түрінде, ал концентрациясы аз болған жағдайда Fe_2W түрінде болатындығы туралы алғаш рет [87] жұмысында жорамалдап айтылған, ал сосын [88] жұмыстарында тәжірибелі рентгендік және нейтронографиялық талдаумен дәлелденген. Әдетте айта кеткен жөн, вольфрам тотықтарының көміртегімен әрекеттесуі Гиббс энергиясының теріс мәніне ие ($\Delta G^\circ_{1423} = -252,547$ кДж/моль). Сондықтан да тәжірибе нәтижесінде ақырғы мақсаттың жүзеге асуы мүмкін. Яғни, қаттыфазалы термохимиялық өңдеу кезінде, кристалдық торынан шыққан көміртегі атомдарының орнына легірлеуіш металл

атомдарының диффузиялануы әбден мүмкін. Осылай болған күнде де, металдан құйылған бұйымдардың бетін физика-химиялық жолмен өңдеп, оның сапасы мен беріктіген жоғарылатуға болатындығын тәжірибе жүзінде көрсетілді. Бұл жұмыста, еріген көміртегін пайдаланып, металл тотықтарын қаттыфазалы редукциялау және редукцияланған тотықтардың диффузиялық металдануы, осы процестердің жүруінің негізгі заңдылықтарын орнату мәселесін оқып білу талабы қарастырылды.

Жүргізілген зерттеулер мәні келесідей. Тәжірибе жүргізу үшін құбырлы электрпеші және кварцты түтікшеден жасалған герметикалық тәжірибелік ұяшық даярланды, оның газ шығуы үшін арналған кіре беріс және шыға беріс келтеқұбырлары бар. Вольфрам тотығы 0,074 мм фракциясына дейін ұнтақталды, ал ауданы 3 см² және салмағы 14,4 г. болатын шойын пластинасының беті тегістелді. Оны берілген массада вольфрам тотығы ұнтағының қабатымен жабылды және кварцты түтікшеден дайындалған герметикалық зертханалық ұяшыққа орналастырады. Ұяшықты ішіндегісімен 400-500 °С дейін алдын ала қыздырылған «RHTC 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы электрпешіне енгізеді. Ары қарай, 1150 °С температурада сынақтардың әртүрлі ұзақтығында – 30, 45, 60 және 90 мин ұстап тұрады. Қажетті уақыт өткеннен кейін пластинаны шығарады, содан кейін оның бет қабатын X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII) құралын пайдалану арқылы зерттейді. Бұл шойын пластиналарын термохимиялық өңдеу процессінің әдістемесі 21 суретте көрсетілген.

X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII). Алынған зерттеу нәтижелері 22 суретте келтірілген.

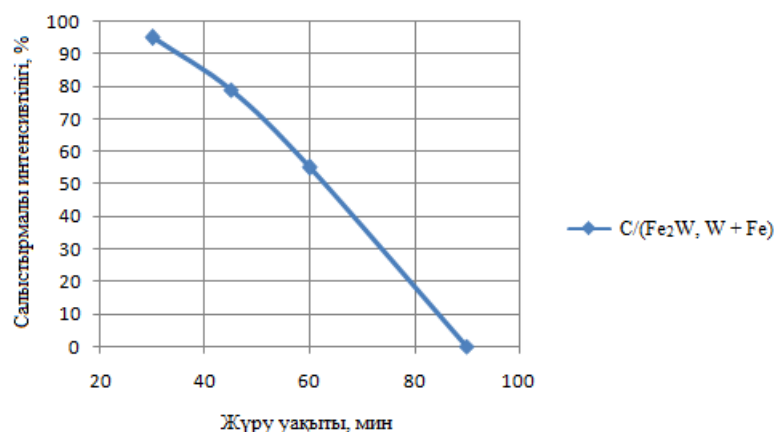


Сурет 22 – 1150 °С температурада 30...90 мин ұстап тұрғаннан кейінгі шойын бетінің XRD зерттеу нәтижелері

Алғашқы 30 мин ішінде, жоғары көмір концентрациясының есебінен болат қабатының қалыптасуы басталатыны орнатылды. Қарқынды дифракциялық шыңнан қорғаныш қабатының түзілуімен вольфраммен бір бөлігінің легірленуін көруге болады. Алайда, көміртегі концентрациясы уақыт

өте азаяды және 1,5 сағ ұстап тұрғаннан кейін айтарлықтай толығымен жойылады. Сондықтан 22 суретте қалдық темір спектрлері мен Fe₂W түрінде темір интерметаллидтері ғана көрінеді.

Сынақ ұзақтығының графит шыңының қарқындылығына әсерін анықтау бойынша зерттеулер (сурет 23) көрсетуі бойынша, 1,5 сағ ұстап тұрғаннан кейін шойын бетінде графит айтарлықтай байқалмайды. Оған қоса, жүргізілген тәжірибелердің ешқайсысында графит анықталған жоқ.

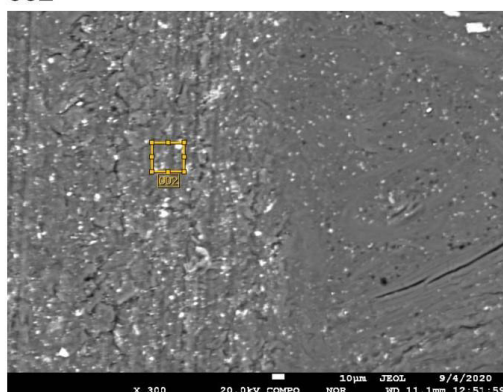


Сурет 23 – Сынақ ұзақтығының графит шыңының қарқындылығына әсері

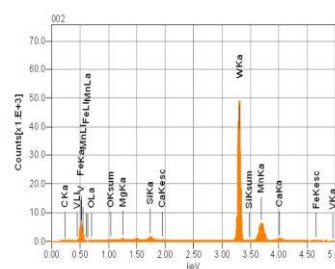
Бөлінетін графит көлемін есептеу нәтижелерінің көрсетуі бойынша, процесті жеткілікті жоғары температурада (1150 °C) және 1,5 сағ аралығында ұстап тұру кезінде графиттің толық бөлінуі, тәжірибе барысында байқалатын, қалыңдығы $\delta \approx 0,8$ мм болатын қабатына (δ) сәйкес келеді.

24 суретте 90 мин ұстап тұрғаннан кейін алынған және рентгеноспектральды микроанализаторы бар, JXA -8230 (JEOL) электронды микроскобында түсірілген шойын пластинкасының беттік микрошлифінің суреті көрсетілген.

002



Volt : 20.00 kV
Mag. : x 300
Date : 2020/09/04
Pixel : 1280 x 960



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 20.00 kV
Current : 3.00 nA
Process Time : 13
Live Time : 60.05 sec
Real Time : 72.19 sec
DeadTime : 18.00 %
Count Rate : 9918.00 CPS

Elements	me%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
W	69.24	78.75	0.20	7340509	0.0651960	K
Fe	14.86	12.69	1.88	1308351	0.0506199	K
Mg	0.29	0.17	0.36	146919	0.0015310	K
Si	0.45	0.22	0.35	295611	0.0033835	K
Ca	0.31	0.12	0.37	186335	0.0027815	K
Mn	14.07	8.02	0.61	2856767	0.0570724	K
V	0.03	0.01	1.01	8113	0.0002145	K
C	0.03	0.01	1.46	6849	0.0002382	K
O	0.08	0.02	1.52	17516	0.0006933	K
Total	100.00	100.00				

$$\tau = 90 \text{ мин}; t = 1150 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Сурет 24 – Шойын пластинасы бетінің шлифтерін талдау нәтижелері

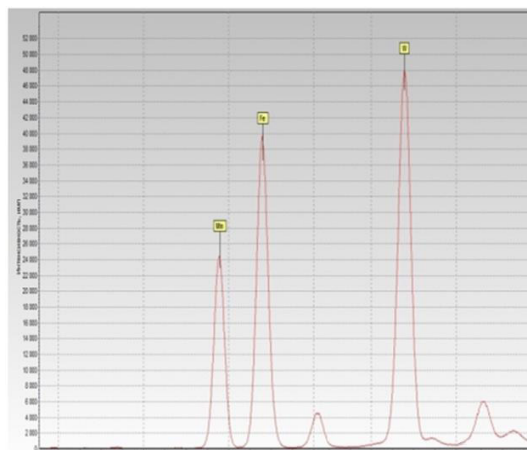
Суретте шойын пластинасының бетінде болат қабатының түзілуі айқын көрініп тұр. Шойын пластинасы бетінің ары қарай өңделуі жабынды қалыңдығының ұлғаюын қамтамасыз еткен жоқ.

Осы жүргізілген тәжірибелерден алынған шойын пластинасының құрамын анықтау мақсатында, рентгенофлуоресцентті анализіне жіберілді.

Рентгенофлуоресцентті анализінің нәтижелері 25 суретте көрсетілген. Негізгі беттік қабатын 8,2 % Mn, 78,9 % W және 12,9 % Fe құрайтынын 25 (б) суреттен көруге болады.



а) Түсіру аймағы. Үлкейтілуі X400



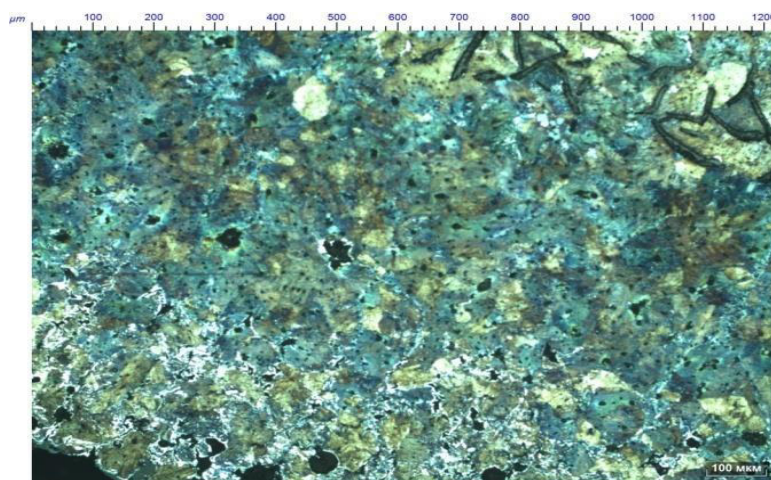
б) РФА

Сурет 25 – Рентгенофлуоресцентті анализінің нәтижелері [89, 48 б]

25 суретте көрсетілген нәтижелерге сүйене отырып, келесідей тұжырым жасауға болады: 1150 °С температурасында шойынды бұйым құрамындағы еріген көміртегі, беттік қабаттағы вольфрам тотықтарымен (48) реакциясы бойынша белсенді әрекеттеседі.

(48) реакция нәтижесінде, вольфраммен легірілген болат жабындысын түзе отырып, шойында көміртегі концентрациясының біртіндеп төмендеуі жүреді. Бұл, жоғары температурада вольфрамның шойында еріген көміртегіні алмастыра бастағанын көрсетеді, және құйылған металды бұйым бетінде Fe-C-W кристалдық торын түзеді.

Легірілген болат жабындысымен шойын металды бұйымның электрондық суреті 26 суретте көрсетілген.



Сурет 26 – Вольфраммен легіріленген болатты қабаты бар шойын металды бұйымы [89, 49 б]

Вольфрам мен оның қосылыстары жоғары беріктілік пен аса жоғары серпімділік модуліне ие болатыны мәлім. Бұл, вольфрам, темірдің балқу температурасынан жоғары температураларда ауқымды жүктемелерге төзімді болатын жалғыз металл болып табылатындығымен түсіндіріледі.

Бастапқы үлгі (шойын) көміртек мөлшерінің көптігінен, соққан кезде морт сынғыш болып келетін. Беттік қабатта көміртегінің пайызы азайған сайын оның пластикалық қасиеті күшейеді. Бұл байқаған құбылыс үлгінің беттік қабатының көміртексізденгенін дәлелдейді. Бұл құрылымдық өзгерістер Leica құрылғысы арқылы алынған фотосуреттерде көрсетілді. Параметрлерді (температура мен уақытты) өзгерте отырып, сонымен бірге суық және ыстықтай пластикалық әсер ету арқылы үлгінің тиімді құрылымын алуға болатындығы көрсетілді.

Алынған тәжірибелік нәтижелер, вольфрам тотығының қатты көміртегімен байланысуы нағыз диссоциация буыны арқылы жүретінін көрсетті. Көміртегі қабатының бір жүйеде тұруы диссоциацияның кинетикалық заңдылығын тудырады және температура көтерілген сайын оның жылдамдығын күшейтеді. Сондықтан үлгінің беттік қабатында орналасқан легірлеуіш элементтің металдануы және оның ары қарай диффузиялық жылжуы үшін анықталған жоғары температурасы мен төздіру уақыты қажет. Элементтердің қатты күйде сіңуі диффузиялық жылдамдыққа байланысты.

5.2.2 Газ фазасы құрамының вольфрам тотығының тотықсыздану дәрежесіне және вольфрам негізінде биметалл қорғаныш қабатының қалыңдығына әсері

Берілген жұмыста тәжірибелік зерттеулер, вольфрам негізінде биметалл қорғаныш қабатының қалыңдығын құру мақсатында шойын металл бұйымдарының бетіне вольфрам тотығын қатты фазада редуциялау бойынша орындалды.

Алынған тәжірибелік нәтижелер талдауы, еріген көміртегімен вольфрам тотығынан оның редукциясының жеткілікті жоғары жылдамдығын көрсетеді. Еріген көміртегімен металдар редукциясының жылдамдығына тек температура, тотықтар күйі ғана емес, оған қоса процесс ұзақтығы үлкен әсер етеді. Вольфрамнан тұратын тотыққан материал бұл өлшемі 1 мм кем майда фракциялар. Осындай дисперстілігінің арқасында вольфрам тотығының еріген көміртегімен әрекеттесуі СО және СО₂ газдарының бөлінуімен қолайлы өтеді.

Газ тәрізді өнімде СО жоғары концентрациясы және еріген көміртегімен вольфрам редукциясының жоғары жылдамдығы ДАМ әділеттілігін көрсетеді, ол шойын металл бұйымдарын дисперсті тотыққан ұнтақтармен термохимиялық өңдеу кезінде айқын көрінеді. Металл редукциясы дәрежесінің жоғарылауымен, әсіресе тотық-металл шекарасында, металдың оттегімен химиялық байланысының беріктігі түзілетін газтәрізді СО тотығының беріктігімен шамалас болады, бұл оның төмендеуіне және тіпті жойылуына әкеледі. Сонда СО үлесі, металл тотығымен салыстырғанда аса берік тотық ретінде ұлғаяды және процесс аяқталуына қарай дерліктей 100 %-дық деңгейге жетеді.

Металдың балқытылған үлгілерінің құрамынан көрініп тұрғандай, дисперсті шихта құрамына енгізілген көміртегі мөлшері жеткілікті тиімді жұмыс істейді және көміртегі концентрациясы реттелетін металл алуға мүмкіндік береді.

5.3 Берілген қасиеттермен алынған шойын бұйымдарының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу

Шойын металл бұйымының бастапқы үлгісінің және әртүрлі температурада және ұстап тұру уақытында термохимиялық өңдеумен алынған болат жабындысы бар шойын металл бұйымының микроқаттылығын сынау ПМТ-3 микроқаттылық өлшеуіштің пайдаланылуымен жүргізілді.

1000, 1100 және 1150 °С кезінде 30, 60, 90 мин ұстап тұру уақытында өңделген шойын пластиналары микроқаттылығының картасы 27 суретте көрсетілген.



А)



Б)



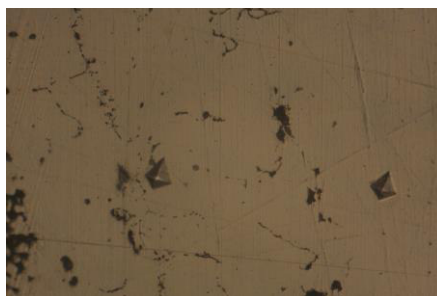
В)

А) $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $\tau=30$ мин, 500х; Б) $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $\tau=60$ мин, 500х;

В) $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ және $\tau=90$ мин, 500х;

Сурет 27 – Өңделген шойын пластина үлгілерінің микроқаттылық картасы

Салыстыру үшін бастапқы шойын пластинасының микроқаттылығы алынды. Ол 28 суретте көрсетілген.



Сурет 28 – Бастапқы шойын пластина үлгісінің микроқаттылық картасы

Зерттелген шойын металл бұйымдары үлгілерінің микроқаттылығын анықтау бойынша сынақтар нәтижелері 11 кестеде келтірілген.

Кесте 11 – Шойын металл бұйымының бастапқы үлгісінің және термохимиялық өндеуден кейін алынған болат жабындысы бар шойын металл бұйымының микроқаттылығын өлшеу нәтижелері

№	Көрсеткіш атауы	Бастапқы шойын, мПа	Болат жабындысы бар шойын, мПа
1	1-ші үлгі микроқаттылығы	4095,138	3143,982
2	2-ші үлгі микроқаттылығы	4095,138	2612,660
3	3-ші үлгі микроқаттылығы	4095,138	2232,580

Алынған нәтижелерден көрініп тұрғандай, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада 30 мин ұстап тұруда шойын микроқаттылығының төмендеуі 951,156 мПа құрайды. Температура мен ұстап тұру уақыты ұлғайған сайын өңделген шойын пластиналарының микроқаттылығының өзгерісі байқалады. 1100 және $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада 60 және 90 мин ұстап тұруда үлгілер микроқаттылығының

абсолютті төмендеуі сәйкесінше 2612,660 және 2232,580 мПа құрайды. Салыстырмалы төмендеуі ~ 55 %.

Бесінші тарау бойынша тұжырым

1. Шойын бұйымдарын көміртексіздендіру процесінде, болат түзілуімен олардың беттік қабатының құрылымдық түрленуі жүретіні көрсетілді. Темірді шойынға көміртектендіру және қатты фазалы күйде оны көміртексіздендіру эффектілері бір бірін толықтыратыны және синергетикалық эффект беретіні орнатылды.

2. Шойын бұйымдарының кемшіліктерін (морттылығы, нашар пісірілуі), болат қорғаныш жабындысын құрумен жұмысшы бетін легірлеуіш тотықтармен көміртексіздендіру эффектісімен өтеуге болатындығы көрсетілді.

3. Шойынды термохимиялық өңдеу температурасы мен ұзақтығының өңделген шойын бұйымдарының (пластина) механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді. Шойынды термохимиялық өңдеудің оңтайлы көрсеткіштерінде – $T = 1150 \text{ C}$, $\tau = 90 \text{ мин}$, микроқаттылығы 2232,58 мПа тең болат жабындысының түзілуі қамтамасыз етіледі.

6 ВОЛЬФРАМ ТОТЫҒЫ ҰНТАҒЫНЫҢ ШОЙЫН КӨМІРТЕГІСІМЕН ҚАТТЫ ФАЗАДА ӘРЕКЕТТЕСУ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

6.1 Міндеттің қойылуы

Химиялық термодинамикасы заңдары берілген шарттарда болуы мүмкін химиялық процестің бағыты мен өту шегін, сонымен қатар энергетикалық тиімділігін анықтауға мүмкіндік береді. Алайда термодинамика, берілген процесс қалай және қандай жылдамдықпен жүзеге асырылатындығы жөнінде сұрақтарға жауап бере алмайды. Бұл сұрақтар – химиялық реакцияның механизмі мен жылдамдығы – химиялық кинетика нысаны болып табылады.

Көрініп тұрғандай, бөлшектердің әрекеттесуі олардың соқтығысуында жүзеге асырылады; алайда молекулалардың соқтығысу саны өте ауқымды, және әрбір соқтығысу бөлшектердің химиялық әрекеттесуіне әкелетін босла, барлық реакциялар айтарлықтай бірден өтетін еді. С. Аррениус постулаттары бойынша, соқтығысатын молекулалардың біршама энергия қоры – активтендіру энергиясы болған жағдайда ғана молекулалар соқтығысуы тиімді болады (яғни реакцияға әкелетін болады).

Активтендіру энергиясы бұл соқтығысулары химиялық әрекеттесуге әкелетіндей, молекулалардың ие болуы қажетті минималды энергия.

Реакция гетерогенді жүйенің әртүрлі фазаларында орналасқан заттар арасында жүретін болса, химиялық кинетиканың негізгі постулаты қолданылмайды. Гетерогенді реакцияларда аралық өнімдер ролін, әдетте фазалардың бөліну бетімен химиялық күшпен байланысқан (бетіне химиялық адсорбцияланған) молекулалар ойнайды. Кез келген гетерогенді химиялық процесте келесі сатыларды бөліп көрсетуге болады:

1. Фазалардың бөліну бетінде орналасқан реакциялық зонаға реагенттер диффузиясы.

2. Бетінде реагенттер бөлшектерінің активтелген адсорбциясы.

3. Адсорбцияланған бөлшектердің химиялық түрленуі.

4. Түзілген реакция өнімдерінің десорбциясы.

5. Реакция өнімдерінің реакция зонасынан диффузиясы.

1 және 5 сатылар диффузиялық деп аталады, 2, 3 және 4 – кинетикалық. Гетерогенді химиялық реакциялар жылдамдығы үшін әмбебап өрнек жоқ, себебі бөлінген сатылардың әрқайсысы шектеуші болуы мүмкін. Әдетте, төмен температурада гетерогенді реакция жылдамдығын гетерогенді процестің кинетикалық сатылары (аталмыш *кинетикалық аймағы*) анықтайды; бұл жағдайда реакция жылдамдығы фазалардың бөліну беті ауданының шамасына және температураға қатты тәуелді болады; бұл кезде реакция реті кез келген болуы мүмкін. Жоғары температурада процесс жылдамдығы диффузия жылдамдығымен анықталады (әдетте реакцияның бірінші ретімен және процесс жылдамдығының температураға және фазалардың бөліну беті ауданына әлсіз тәуелділігімен сипатталатын гетерогенді реакцияның *диффузиялық аймағы*).

Ертеректе айтылғандай, жүргізілген термодинамикалық талдау берілген құрамды жабынды алудың күрделі механизмін толық ашпайды. Ол үшін жұмыста кинетикалық заңдылықтардың зерттелуі жүргізілген.

6.2 Вольфрам тотығының шойын көміртегісімен әрекеттесу реакциясының кинетикалық сипаттамаларын анықтау

6.2.1 Бастапқы материал сипаттамасы

Тәжірибелік зерттеулер екі сатыда ұйымдастырылған: 1) темірқұрамды өнеркәсіптік қалдықтардан шойын дайындамаларын алу және дайындау; 2) шойын дайындамаларын қатты фазада көміртегісіздендіру. Бастапқы шикізат ретінде илем отқабыршағы және «АрселорМиттал Темиртау» АҚ жайма илем бетін қышқылмен химиялық өңдеу кезінде түзілген темір тотығы пайдаланылды. Пайдаланылған компоненттердің химиялық құрамы 12 кестеде келтірілген.

Кесте 12 – шихта компоненттерінің химиялық құрамы

Компоненттер атауы	Fe _{общ}	Fe	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	S	P	C
Илем отқабыршағы	67,65	28,25	0,24				0,017	0,02	
Темір тотығы	68,0						0,02	0,03	
Ағаш көмір				1,65	0,62	0,2	0,37		95

Көрініп тұрғандай, отқабыршақта темірдің жалпы концентрациясы 67,65 % вюститтен FeO = 28,25 % тұрады, мұнда темір мөлшері 21,95 %. Темірдің қалған мөлшері Fe_(г) = 45,70 % гематит – Fe₂O₃ болып келеді.

Әрбір компоненттен металл шығуы сәйкесінше 0,67 және 0,679 кг/кг құрады. Осы металл мөлшерін көміртегістендіруге шығындалған көміртегі мөлшері сәйкесінше 0,029 және 0,030 кг/кг құрайды. Металды тотықсыздандыру және оны көміртегістендіруге қажетті қосынды көміртегі шығыны 0,181 және 0,200 кг/кг құрайды немесе ағаш көмірге қайта есептегенде, сәйкесінше 0,172 кг/кг және 0,210 кг/ кг. Жүргізілген есептеулер бойынша екі нұсқада шихта құрылды:

1) илем отқабыршағы + ағаш көмір 0,85 – 0,15 кг/кг шихтаға массалық қатынасымен;

2) темір тотығы + ағаш көмір 0,83 – 0,17 кг/кг шихтаға массалық қатынасымен.

6.2.2 Қондырғы сұлбасы және зерттеу әдістемесі

Кинетикалық заңдылықтарды зерттеу барысында қолданылған тәжірибелік қондырғы диссертациялық жұмыстың 5 бөлімінде келтірілген.

Шойын алу әдістемесі. Жоғарыда көрсетілген теміркені концентраттарының химиялық құрамы бойынша, темір мен қоспа металдардың толық тотықсыздануы мен металл балқымасының 4,2-4,5 % C деңгейіне дейін

көміртектенуін, яғни шойын алынуын ескере отырып, концентраттың бірлік массасына қажетті ағаш көмірдің стехиометриялық шығыны есептелді. 1 кг концентратқа ағаш көмірдің сәйкес шығынын қоса отырып, кен-көмір қоспасы дайындалды. Оларды араластырып, 1,0 мм кем фракциясына дейін қосымша ұнтақтағаннан кейін, дисперсті кен-көмір қоспаларынан табақшалы түйіршіктегіште түйіршіктер дайындалды. Алынған, массасы 150-200 гр, 8,0-16,0 мм фракциялы кен-көмір жентектерін отқа төзімді тигельдерге тиейді және металдандыру үшін «РНТС 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы пешінің реакциялық зонасына рет-ретімен орналастырады. Жүйені 10 °С/мин жылдамдықпен 1000-1050 °С дейін қыздырады, мұнда 30-90 мин ұстап тұрады және темірдің толық тотықсыздануы мен қоспа металдардың – марганецтің, вольфрамның бір бөлігінің тотықсыздануы жүреді. Герметикалық ұяшықтағы металданған өнімді пештен шығарады және ауа қатысынсыз суытады. Суытылған металданған түйіршіктерді берілген пішінде отқатөзімді тигельге қайта салады балқыту пешіне орналастырады.

Ұяшықтың жұмысшы кеңістігін, металданған түйіршіктердің екіншілей тотығуын алдын алу үшін бейтарап газ-аргон атмосферасында ұстап тұрады. Жүйе температурасын 15 °С/мин жылдамдықпен 1450-1500 °С дейін арттырады, бұл кезде металданған түйіршіктердің балқуы, шойын балқымасының түзілуі жүреді. Герметикалық ұяшықта тигель орналасады. Кен-көмір жентектерінің құрамына қоспа металдардың тотықсыздануына қатты көміртегінің қажетті мөлшері енгізілгендіктен, көрсетілген температурада марганец пен ванадий тотықсызданып, шойын құрамына өтеді. Шойын балқымасы тигельдің төменгі бөлігінде берілген тіктөртбұрыш пішінінде жиналады. Ары қарай тигель бар ұяшықты пештен шығарады. Суытудан кейін қатайған шлак пен шойын қабатын тигельден соғып алады. Тіктөртбұрыш пішінді пластина түріндегі шойын массасын электронды таразыда анықтайды. Шойын құймасының бетін өңдей отырып, қалыңдығы 5,0-8,0 мм, ені 20 мм және ұзындығы 35,0-40,0 мм болатын пластиналы құймалар үлгілері алынды. Алынған шойын пластиналары үлгілерінің химиялық құрамы 13 кестеде келтірілген.

Кесте 13 – Шойын үлгілерінің химиялық құрамы

№	Химиялық құрамы, %					
	C	Mn	Si	V	S	P
№1 үлгі	4,15	0,17	0,53	0,020	0,035	0,010
№2 үлгі	4,20	0,16	0,56	0,021	0,038	0,015
№3 үлгі	4,40	2,12	0,67	–	0,025	0,040

Мұндай тәсілмен балқытылған және өңделген шойын пластиналары, еріген көміртегі мен металдың тотықты ұнтағы арасында қатты фазалы реакцияларын ұйымдастыру арқылы, бетті термохимиялық өңдеу үшін пайдаланылды.

Тәжірибе жүргізу барысында, температураның жоғарылауы металл тотықтарының диссоциациялануына алып келеді. Осы жүйеде оттегінің шығатын көзі тек вольфрам тотығының ұнтағы болды. Шойын құрамындағы еріген көміртегі диссоциацияланған оттегісін жылдам қабылдауға мүмкіндік береді. Ал бет қабатта көміртегінің азайуы, оның орталық қабаттардан диффузиялық жылжу мүмкіндігін ашады.

Сонымен, қарастырылып отырған жүйеде орналастырылған екі қаттыфазалы денелер арасында жүретін реакциялары мен құбылыс механизмі қарастырылған. Механизмнің басталуы металл тотықтарының диссоциациялануынан басталып, босаған оттегісі жылжып көміртегімен қосылып CO_2 , CO газдардың түзілуіне негізделген.

Қатты фазалық тотықсыздандыру әдістемесі. Тәжірибе жүргізу үшін құбырлы электрпеші және кварцты түтікшеден жасалған герметикалық тәжірибелік ұяшық даярланды, оның газ шығуы үшін арналған кіре беріс және шыға беріс келтеқұбырлары бар. Вольфрам тотығы 0,074 мм фракциясына дейін ұнтақталды, ал ауданы 3 cm^2 және салмағы 14,4 гр. болатын шойын пластинасының беті тегістелді. Оны берілген массада вольфрам тотығы ұнтағының қабатымен жабылды және кварцты түтікшеден дайындалған герметикалық зертханалық ұяшыққа орналастырады. Ұяшықты ішіндегісімен 400-500 °C дейін алдын ала қыздырылған «RHTC 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы электрпешіне енгізеді. Ары қарай, 1150 °C температурада сынақтардың әртүрлі ұзақтығында – 30, 45, 60 және 90 мин ұстап тұрады.

6.2.3 Гетерогенді фазаны редуциялау процесінің негізінде шойын көміртегісімен вольфрам тотығын қатты фазада тотықсыздандыру механизмі

Шойында еріген көміртегі мен темір және вольфрам тотықтарының арасында қаттыфазалы әрекеттесу кинетикасы, шойын пластиналары мен жабылатын тотықты ұнтақтар массасының сынаққа дейін және кейінгі өзгерісін тіркеумен бағаланады. Масса айырмашылығы бойынша жұмсалған еріген көміртегі мөлшері мен тотықсызданған металдар және газдалған тотықтар оттегісінің мөлшерін анықтайды. Тотықты ұнтақтардан металдардың қатты фазалы тотықсыздануының анықтаушы компоненті шойында еріген көміртегі болатындықтан, тотықсыздандыру процесінің дәрежесі мен жылдамдығы CO және CO_2 газдарының түзілуімен газдалған көміртегі мөлшері бойынша бағаланады. Сонымен, шойын мен металл тотықтары арасында әрекеттесу процесінің көрсеткіштері мен экспериментті жүргізу уақыты үздіксіз тіркелді (кесте - 14).

Кесте 14 – Шойында еріген көміртегі мен металл тотықтары арасында редуциялау кезіндегі эксперименттің нәтижелері

№ п/п	τ , мин	T, K	$V_{\text{газ}}$, дм ³	Газдың құрамы, %		$\Delta O_{(\text{CO})}$, гр	$\Delta O_{(\text{CO}_2)}$, гр	ΔO_i , Гр	ΔO , гр	R	$W_B \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹
				CO	CO ₂						
1	0	1273	Газ бөлінуінің басталуы								
2	20	1273	1,01	70,8	29,2	0,2326	0,1919	0,4245	0,92	0,1128	10,52
3	45	1273	2,18	63,8	36,2	0,2916	0,331	0,6226	2,071	0,2563	15,40
4	55	1273	2,96	70,6	29,4	0,3933	0,3276	0,7209	2,792	0,3456	22,33
5	65	1273	4,33	76,4	23,6	0,7475	0,4619	1,2094	4,001	0,4952	37,40
6	75	1273	5,76	77,2	22,8	0,7884	0,4658	1,2542	5,256	0,6505	38,83
7	85	1273	6,64	76,8	23,2	0,8008	0,4839	1,2847	5,986	0,7373	39,55
8	95	1273	7,19	78,4	21,6	0,8007	0,4412	1,2419	6,497	0,8342	38,43
9	20	1373	1,02	70,8	29,2	0,2326	0,1919	0,4245	0,92	0,1139	10,52
10	45	1373	1,54	63	37,0	0,243	0,2854	0,5284	1,448	0,1793	13,08
11	55	1373	2,18	63,8	36,2	0,2916	0,331	0,6226	2,071	0,2563	15,40
12	65	1373	8,37	80,8	19,2	0,681	0,3236	1,0046	7,502	0,9285	31,08
13	75	1373	8,92	86	14,0	0,3378	0,110	0,4478	7,95	0,984	13,88
14	85	1373	9,13	90,8	9,2	0,1362	0,0276	0,1638	8,114	1,0042	5,050
15	95	1373	8,37	80,8	19,2	0,681	0,3236	1,0046	7,502	0,9285	31,08
16	20	1423	1,54	60,4	39,6	0,1855	0,2432	0,4287	1,422	0,1751	13,20
17	45	1423	8,92	86	14,0	0,3378	0,111	0,4478	7,95	0,984	13,88
18	55	1423	9,13	90,8	9,2	0,1362	0,0276	0,1638	8,114	1,0042	5,050
19	65	1423	9,25	93,3	6,7	0,08	0,0115	0,0915	8,205	1,0155	2,83
20	75	1423	9,34	95	5,0	0,0611	0,0064	0,0675	8,273	1,0239	2,10
21	85	1423	9,46	95,7	4,3	0,082	0,0074	0,0894	8,362	1,035	2,22
22	95	1423	9,58	96,7	3,3	0,0829	0,0057	0,0886	8,451	1,0459	2,18

Белгілі әдістемеге сәйкес [90], температура мен уақытқа тәуелді тотықсыздандыру жылдамдығы мен дәрежесін келесі формула бойынша есептейді:

$$\text{Тотықсыздандыру дәрежесі: } \Delta R = \Delta O / O_{(\text{MeO})} \quad (49)$$

$$\text{Тотықсыздандыру жылдамдығы: } w_R = \Delta R / \Delta t \quad (50)$$

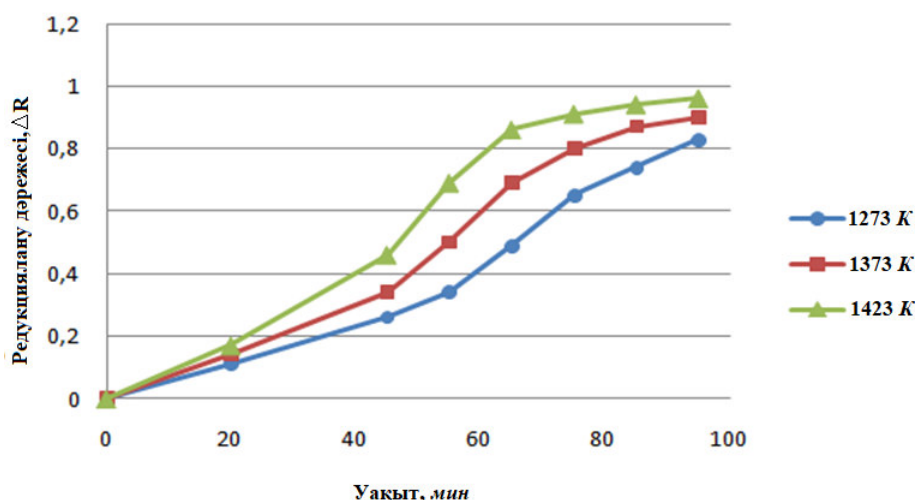
мұндағы, ΔO – газдалған оттегі мөлшері, гр.

$O_{(\text{MeO})}$ – бастапқы ұнтақта оттегі мөлшері, гр.

Δt – қатты фазалы тотықсыздану өту уақыты, мин.

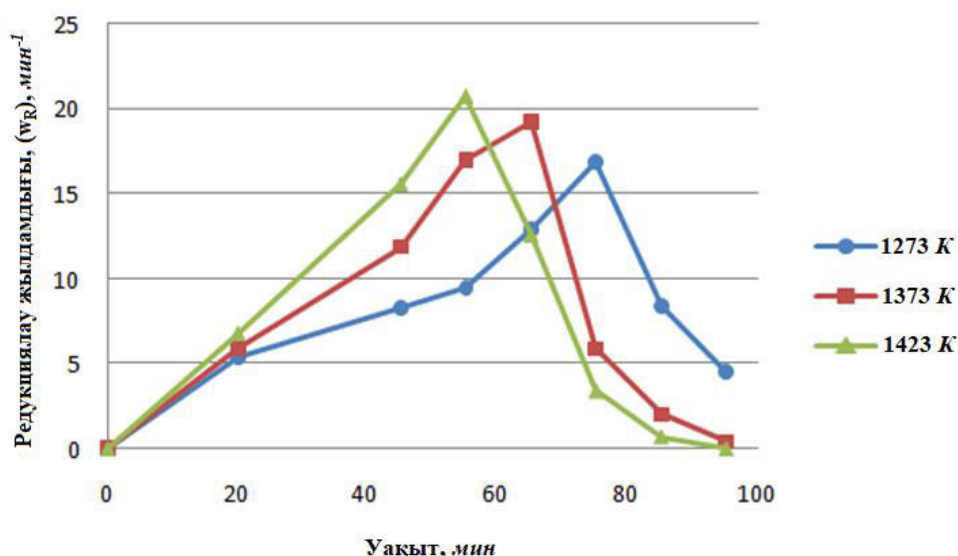
Алынған нәтижелерге сәйкес, тотықсыздандыру дәрежесінің уақыттан тәуелділігі сызықтары тұрғызылды (29 – сурет). Тәжірибелік алынғандарды өңдеген соң, редуциялау жылдамдығы (w_R) мен дәрежесінің (R) процесс ұзақтылығы – (τ) мен температурасынан – (t) тәуелділік қисықтары тұрғызылды:

29 суретте редуциялау дәрежесінің - (R) 1273, 1373, 1473 K температуралары кезіндегі уақыттан (τ) тәуелділігі келтірілген.



Сурет 29 – Редукциялау дәрежесінің (R) – 1273, 1373, 1473 K температураларындағы уақыттан тәуелділігі [90, 28 б]

30 суретте редукциялау жылдамдығының – (w_R) 1273, 1373, 1473 K температуралары кезіндегі уақыттан (τ) тәуелділігі келтірілген.



Сурет 30 – Редукциялау жылдамдығының (w_R) – 1273, 1373, 1473 K температураларындағы уақыттан тәуелділігі [90, 28 б]

Температураның жоғарылауымен редукциялау w_R -ғы артады, осы кезде редукциялау процесінің инкубациялық периоды күрт кемиді (CO_2 концентрациясының күрт өсуінің басына дейінгі уақыт).

Жылдамдық константасының температураға тәуелділігі – басқаша айтқанда эксперимент мәліметтеріне сүйеніп әр түрлі температура үшін есептелген процестің жылдамдығы мен оның активтендіру энергиясы, процестің лимиттеуші кезеңін сипаттауға мүмкіншілік береді.

Темір, молибден және вольфрам тотықтарын шойында еріген көміртегімен қатты фазада тотықсыздандырудың термодинамикалық талдау нәтижелерінің салыстырмалы талдауы, Гиббс еркін энергиясының аса теріс

мәні вольфрам тотығының тотықсыздану реакциясына – $\Delta G = - 271,74$ кДж сәйкес келетінін көрсетті. Бұл, берілген реакциясы қатты фазалы тотықсыздандыру кезінде өтетін реакциялар кешені үшін басым болып табылатындығын дәлелдейді.

Вольфрам тотығын көміртегімен қатты фазада тотықсыздандыру үшін, кинетикалық заңдылықтардың алдын-ала таңдауы, Аррениус теңдеуінің пайдаланылуымен 1273...1423 K температура аралығында берілген реакцияның активтендіру энергиясын анықтауға әкеледі:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (51)$$

мұндағы, k – жылдамдық константасы;

T – Температура, K;

A – экспонента алдындағы көбейткіш;

E – активтендіру энергиясы;

R – универсал газ тұрақтысы, $R = 8,31$ кДж*моль/K.

Реакция жылдамды константасының температураға және активтендіру энергиясының шамасына тәуелділігін – *Аррениус теңдеуін* сипаттайтын өрнекті термодинамикалық шығаруды қарастырамыз. Вант-Гофф изобара теңдеуіне сәйкес:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (52)$$

Тепе-теңдік константасы тура және кері реакцияларының жылдамдық константаларының қатынасы болғандықтан, (52) өрнекті келесі түрде қайта жазуға болады:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (53)$$

Реакцияның энтальпия өзгерісін ΔH° екі E_1 және E_2 шамаларының айырмасы түрінде келтіретін болсақ, аламыз:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad (54)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C \quad (55)$$

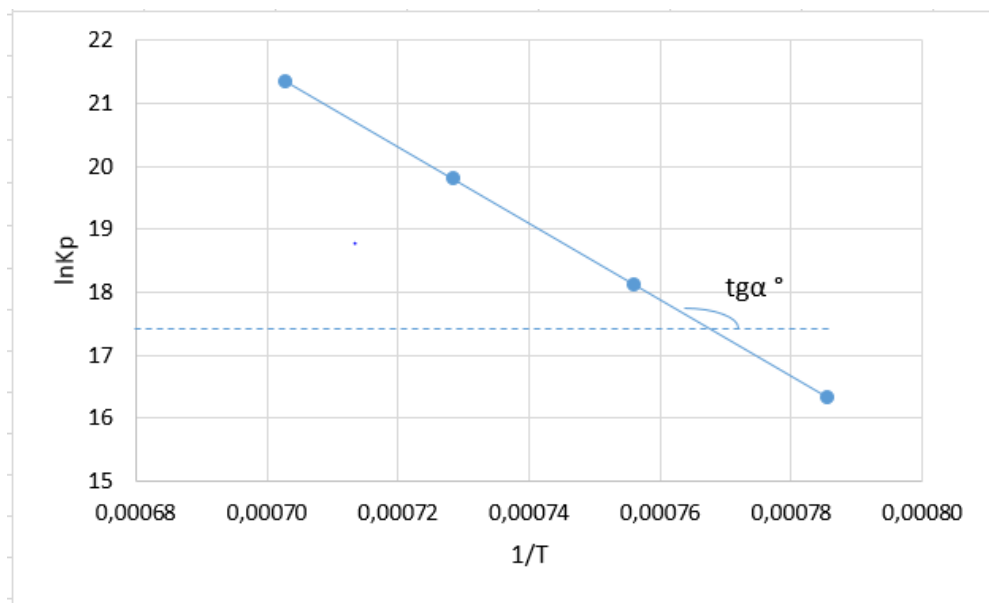
Мұндағы C – қайсыбір константа. $C = 0$ деп потулаттай отырып, Аррениус теңдеуін аламыз, мұнағы E_A – *активтендіру энергиясы*:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (56)$$

(56) өрнегін анықталмаған интегралдаудан кейін интеграл түрінде Аррениус теңдеуін аламыз:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (57)$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (58)$$



Сурет 31 – Химиялық реакция жылдамдығының константа логарифмінің кері температураға тәуелділігі.

(58) теңдеуінен шексіздікке ұмтылатын температурада реакцияның жылдамдық константасына тең, A экспонента алдындағы көбейткіштің физикалық мағынасын көрсетуге болады. (36) өрнектен көрініп тұрғандай, жылдамдық константасының логарифмі кері температураға тік сызықты тәуелді (сурет 31); активтендіру энергиясының E_A шамасы мен экспонента алдындағы A көбейткішінің логарифмін графикалық түрде анықтауға болады (тік сызықтың көлбеу бұрышының абсцисса осіне тангенсі және ордината осінде тік сызықты кесіп өтетін кесінді).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R} \quad (59)$$

Алынған деректерді (59) формулаға қоя отырып, E_A есептейміз:

$$E_A = 441,7 \text{ Дж/моль}$$

Активтендіру энергиясын аса нақты анықтау үшін жұмыста келесі есептеу әдістемесі пайдаланылды:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (60)$$

(60) теңдеуді түрлендіріп алатынымыз:

$$E = \frac{R * (T_2 * T_1)}{T_2 - T_1} * \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (61)$$

(61) формула бойынша активтендіру энергиясын есептеу үшін қажетті деректер 15 кестеде келтірілген.

Кесте 15 – Активтендіру энергиясын есептеудің бастапқы деректері

Реакция	ΔG_T° , кДж/моль				Kp			
	Температура, K				Температура, K			
	1273	1323	1373	1423	1273	1323	1373	1423
$WO_3 + 3C = W + 3CO$	-172,76	-199,41	-226	-252,55	2,79	2,90	2,99	3,06

(61) формуласы бойынша есептелген деректер 16 кестеде келтірілген.

Кесте 16 – Аррениус теңдеуі бойынша қатты фазада тотықсыздандыру кинетикасын есептеу нәтижелері.

Реакция	Активтендіру энергиясы, E, Дж/моль		
	1273 K	1373 K	1423 K
$WO_3 + 3C = W + 3CO$	290,42	311,08	332,91

Алынған нәтижелерден көрініп тұрғандай, 31 сурет бойынша және (61) формуламен есептелген активтендіру энергиясы ерекшеленеді. Сондықтан вольфрам тотығын қатты фазада тотықсыздандыру үшін активтендіру энергиясын нақты анықтау үшін қосымша зерттеулер жүргізу қажет.

Қатты фазада тотықсыздандыру күрделі механизм болып табылады, сондықтан кинетиканы зерттеу ерекше қызығушылықты тудырады. Кинетиканы зерттеу кезінде оттегінің парциалды қысымы принципіалды мәнге ие. Себебі, зерттелінді жүйе қатты – газ фазасынан тұрады, қатты шойын вольфрам тотығының ұнтағымен әрекеттескенде газ бөлінеді. Сондықтан, газ фазасы алынатын жабынды қалыңдығына әсер етеді. Осыған байланысты, жұмыста кинетиканы егжей-тегжейлі зерттеу үшін Фримэн-Кэррол теңдеуін пайдаланамыз, ол компоненттердің минималды шамасының облысында кинетиканы бағалауға мүмкіндік береді.

Фримэн-Кэррол теңдеуі келесі түрге ие:

$$-(E / 2,3R) \Delta (T^{-1}) / \Delta \lg W_r = -x + \lg \frac{dw}{d\tau} / \Delta \lg W_r, \quad (62)$$

мұндағы, E – активтендіру энергиясы, Дж/моль;

x – реакциялардың кинетикалық реті;

T – температура, K ;

R – газ тұрақтысы, Дж/(моль·К);

$W_r - W_\infty - W$; W_∞ – реакция аяқталғанда масса жоғалымы;

$W - \tau$ лездік уақытында масса жоғалымы.

Есептеуге қабылданған бастапқы деректер 17 кестеде келтірілген.

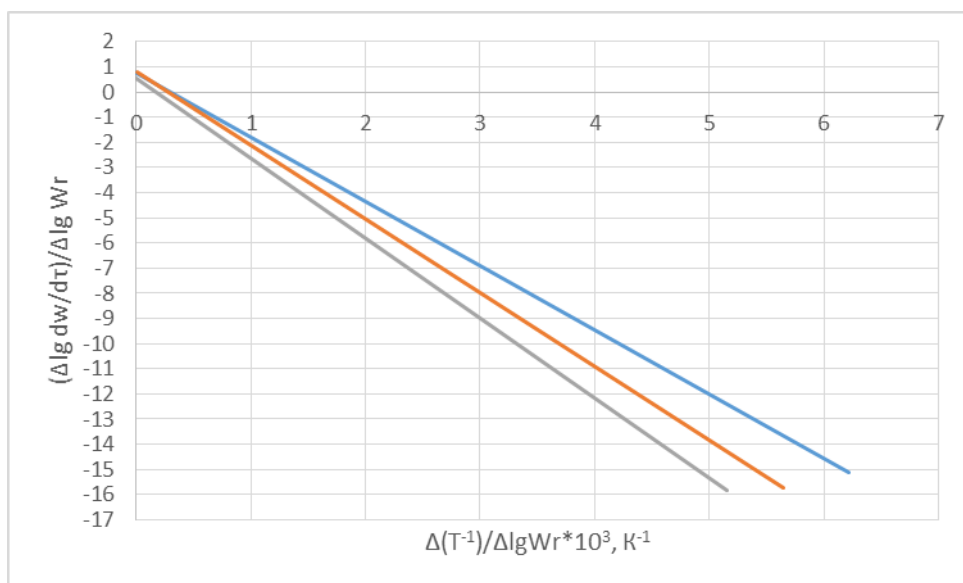
Кесте 17 – Кинетикалық көрсеткіштерді анықтау үшін бастапқы деректер

№ п/п	τ , мин	T , К	$\Delta O_{(CO)}$, гр	$\Delta O_{(CO_2)}$, гр	ΔO_i , Гр	ΔO , гр
1	0	1273	Газ бөлінуінің басталуы			
2	20	1273	0,2326	0,1919	0,4245	0,92
3	45	1273	0,2916	0,331	0,6226	2,071
4	55	1273	0,3933	0,3276	0,7209	2,792
5	65	1273	0,7475	0,4619	1,2094	4,001
6	75	1273	0,7884	0,4658	1,2542	5,256
7	85	1273	0,8008	0,4839	1,2847	5,986
8	95	1273	0,8007	0,4412	1,2419	6,497
9	20	1373	0,2326	0,1919	0,4245	0,92
10	45	1373	0,243	0,2854	0,5284	1,448
11	55	1373	0,2916	0,331	0,6226	2,071
12	65	1373	0,681	0,3236	1,0046	7,502
13	75	1373	0,3378	0,110	0,4478	7,95
14	85	1373	0,1362	0,0276	0,1638	8,114
15	95	1373	0,681	0,3236	1,0046	7,502
16	20	1423	0,1855	0,2432	0,4287	1,422
17	45	1423	0,3378	0,111	0,4478	7,95
18	55	1423	0,1362	0,0276	0,1638	8,114
19	65	1423	0,08	0,0115	0,0915	8,205
20	75	1423	0,0611	0,0064	0,0675	8,273
21	85	1423	0,082	0,0074	0,0894	8,362
22	95	1423	0,0829	0,0057	0,0886	8,451

Тәжірибелік деректерді математикалық өңдеу нәтижесінде координаталармен ізделінді тәуелділік тұрғызылды.

$$[\Delta \lg \frac{dw}{d\tau} / \Delta \lg W_r] - f[\Delta (T^{-1}) / \Delta \lg W_r \cdot 10^3, K^{-1}]. \quad (63)$$

32 суретте орнатылған тәуелділіктің графикалық кескіні көрсетілген.



Сурет 32 – Реакция реті мен активтендіру энергиясын анықтау

Реакцияның кинетикалық реті ордината осі бойымен кесілетін кесінді бойынша анықталады. Көлбеу бұрышының тангенсі бойынша активтендіру энергиясы есептеледі. Мәселен, 1373-1423 К температура аралығында өтетін реакцияның активтендіру энергиясы 366 Дж/моль құрайды.

Активтендіру энергиясының жоғары шамасының көрсетуі бойынша, вольфрам тотығының қатты фазада тотықсыздануы диффузиялық аймақта өтеді, мұнда оған келесі факторлар әсер етеді: ұзақтығы, температура, вольфрам тотығының шығыны.

6.3 Термиялық өңдеу температурасы мен ұзақтығының вольфрам тотығының тотықсыздану дәрежесіне және биметалл қабатының түзілуіне әсері

Термиялық өңдеу температурасы мен ұзақтығының вольфрам тотығының тотықсыздану дәрежесіне және шойын бұйымының бетіне вольфрам тотығының негізінде алынған қорғаныш биметалл қабатының қалыңдығына әсерін орнату үшін, ертеректе алынған жүргізілген тәжірибелер нәтижелеріне математикалық өңдеу жүргізу қажет. Математикалық модельдердің құрылуын, [91] жұмыста сипатталған әдістеме бойынша жүргіземіз. Тәжірибе жүргізу барысында алынған нәтижелерді математикалық өңделуін жүргізу үшін, болжамдау модельдерін тұрғызуға қажетті негізгі көрсеткіштерді есептеудің арнайы бағдарламасы жасалды. Сонымен, толық массивтің математикалық өңделуін жүргізу үшін тәжірибелік деректер нәтижелері 18 кесте бойынша, мұнда мысал ретінде, таңдалмалы тәжірибелік массив нәтижелері келтірілген.

Кесте 18 – Таңдалмалы массивтің математикалық өңделуін жүргізу үшін тәжірибелік деректер нәтижелері [91, 38 б]

№	Көміртек мөлшері [C, % мас]	Уақыт [τ, мин]	Тотықты ұнтақтың шығыны [G, гр]	Температура [T, K]	Ауданы [S, см ²]	Болатты қабаттың қалыңдығы [δ, мм]
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y ₁
1	4,05	15	3,2	1273	3,01	0,15
2	4,1	30	3,3	1273	3,03	0,18
3	4,15	45	3,4	1273	3,05	0,2
4	3,91	60	3,5	1273	3,02	0,26
5	3,85	75	2,8	1273	3,09	0,35
6	4,2	90	2,89	1273	3,07	0,41
7	4,35	120	3,78	1273	3,13	0,41
8	4,4	15	3,2	1373	3,08	0,21
9	4,45	30	3,39	1373	3,12	0,27
10	4,19	45	3,41	1373	3,05	0,35
11	4,55	60	3,5	1373	3,07	0,43
12	4,6	75	3,58	1373	3,19	0,51
13	4,65	90	3,79	1373	3,11	0,6
14	4,7	120	3,9	1373	3,13	0,6
15	4,751	15	3,52	1423	3,01	0,36
16	4,82	30	3,63	1423	3,03	0,42
17	3,76	45	2,7	1423	2,98	0,49
18	3,9	60	2,9	1423	3,07	0,65
19	4,36	75	3,18	1423	3,09	0,71
20	4,5	90	3,89	1423	3,11	0,8
21	4,55	120	3,78	1423	3,06	0,8

Тәжірибелік массивті математикалық өңдеу нәтижесінде, металл бұйымының бет қабатына қалыптасқан болатты қабаттың тереңдігі бастапқы шойын құрамындағы көміртегі және термохимиялық өңдеу процесінің температурасына тәуелділігін баламалы сипаттайтын, регрессия теңдеуі алынды:

$$[\delta] = -7,481 + 1,250 \cdot [C] + 0,002 \cdot [T], \quad r = 0,75, \quad (64)$$

мұндағы, $[\delta]$ – болатты қабаттың қалыңдығы, мм.

$[C]$ – бастапқы шойындағы көміртегінің мөлшері, % мас.

$[T]$ – температура, K.

Көптік корреляция коэффициентінің орташа мәні ($r = 0,75$) шойын негізінде алынған металл бұйымының бет қабатында қалыптасқан болатты қабаттың қалыңдығы, бастапқы шойын құрамындағының көміртегінің мөлшерімен және процеске әсер ететін параметрлерімен байланысқа

түсетіндігін көрсетеді. Теңдеуден (64) көрініп тұрғандай, болатты қабаттың тереңдігі бастапқы шойынның құрамындағы көміртегі мен температураныңөсуіне тәуелді жоғарылайды.

Шойыннан жасалған металл бұйымдарының бет қабатында болатты қабаттың қалыптастыруына көміртек мөлшері және температурамен бірге процестің жүру ұзақтылығы да негізгі әсер ететін параметрлердің бірі болып табылады. Орнатылған заңдылық термохимиялық өңдеу процеске тікелей әсер ететін параметрлер үшін тұрғызылған ұқсас тәуелділікпен [91, 38 б] ерекшеленеді және келесі теңдеумен сипатталады:

$$[\delta] = -2,986 + 0,094 \cdot [C] + 0,004 \cdot [\tau] + 0,002 \cdot [T], r = 0,95, \quad (65)$$

мұндағы, $[\delta]$ – болатты қабаттың қалыңдығы, мм.

$[C]$ – бастапқы шойындағы көміртегінің мөлшері, % мас.

$[\tau]$ – процестің жүру уақыты, мин.

$[T]$ – температура, К.

Теңдеуден (65) көрініп тұрғандай, жоғарыда айтылғандай шойын құрамындағы көміртек мөлшері және термохимиялық өңдеу процесінің параметрлері металл бұйымдарының бет қабатында болатты қабаттың қалыптастыруына әсер ететін аса маңызды шамасы болып табылады.

Шойыннан жасалған металл бұйымдарының беріктігін арттыру және оның пайдалану мерзімін ұзарту мақсатында термохимиялық өңдеу процесі күрделі процестердің біріне жатады. Осы процестің жүру кезінде әсер ететін маңызды параметрлеріне қосымша, тағы біршама факторларды ескере кеткен жөн. Оларды біріне металл тотықтарының шығынымен және үлгінің ауданын жатқызуға болады. Сонымен, шойын металл бұйымын термохимиялық өңдеу процесінің толық математикалық модельдерінің теңдеуі былай сипатталады:

$$[\delta] = -1,722 - 0,065 \cdot [C] + 0,004 \cdot [\tau] - 0,056 \cdot [G] + 0,002 \cdot [T] - 0,171 \cdot [S], \\ r = 0,96, (66)$$

мұндағы, $[\delta]$ – болатты қабаттың қалыңдығы, мм.

$[C]$ – бастапқы шойындағы көміртегінің мөлшері, % мас.

$[\tau]$ – тәжірибенің жүру уақыты, мин.

$[G]$ – тотықты ұнтақтың шығыны, гр.

$[T]$ – температура, К

$[S]$ – үлгінің ауданы, см².

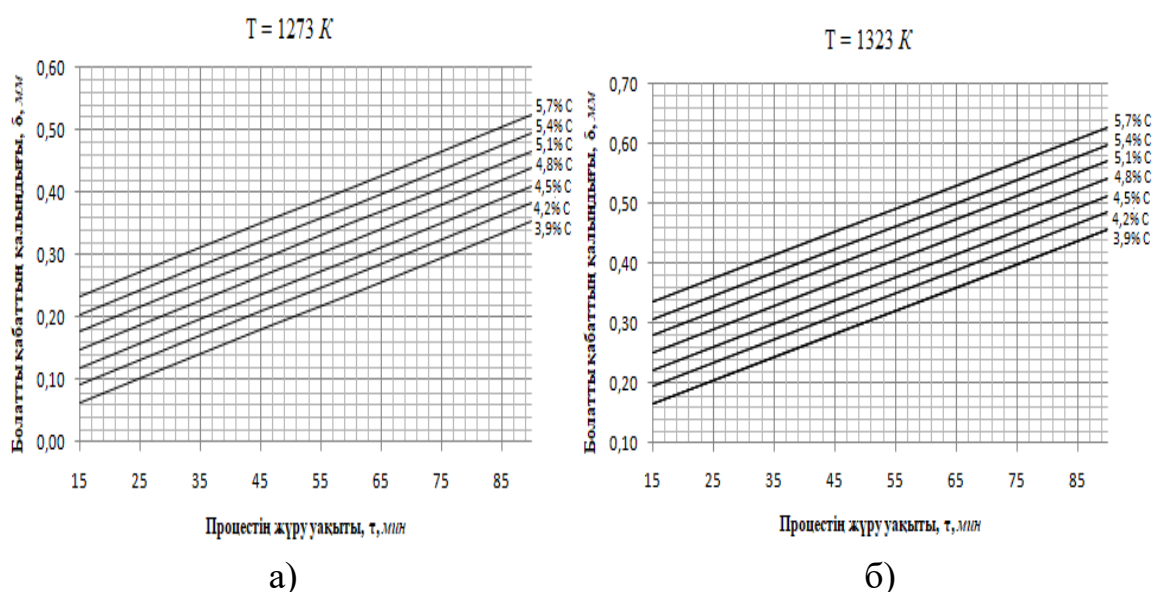
Теңдеуден (66) көрініп тұрғандай, көптік корреляция коэффициентінің жоғары мәні ($r = 0,96$) шойын металл бұйымының беттік қабатында қалыптасқан болат қабаттың қалыңдығы, бастапқы шойын құрамындағы көміртегі мөлшері және термохимиялық өңдеу кезінде әсер ететін барлық параметрлерімен өте жақсы байланысқа түсетіндігін көрсетеді. Осы алынған

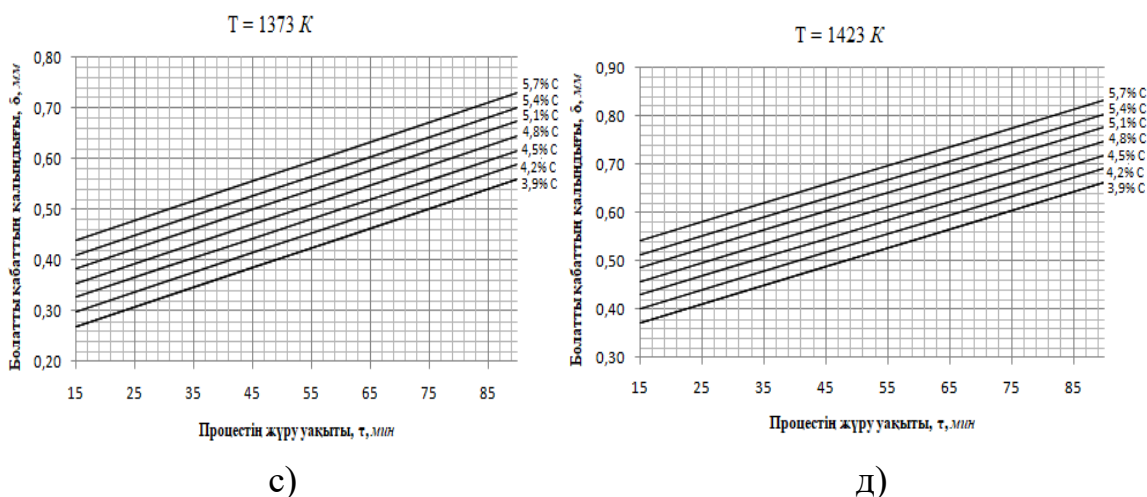
теңдеудің нәтежиесіне сүйене отырып, болатты қабаттың тереңдігі бастапқы шойынның құрамындағы көміртегінің мөлшеріне, тотықты ұнтақтың шығынына, үлгінің ауданына және тәжірибенің жүру уақыты мен температурасына тікелей байланысты екенін көрсетеді.

Алынған (64), (65) және (66) теңдеулері шойыннан жасалған металл бұйымының бет қабатында қалыптасқан болат қабатының қалыңдығын анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен, тәжірибе барысында соңғы болатқорғау қабатының қалыптасуына, бастапқы көміртегінің мөлшері мен процестің параметрлеріне байланысты болжау үшін пайдалануы мүмкін және өнеркәсіп тәжірибесінде ойдағыдай қолдануға болады.

Шойыннан құйылған металл бұйымдарының бет қабатын термохимиялық өңдеу арқылы болатты қабаттың қалыптасу процесін басқарудың номограммаларын орнату. Номограмманың тұрғызылуы шойынның бет қабатын термохимиялық өңдеу кезінде алынған болатты қабаттың қалыңдығы мен бастапқы шойынның құрамындағы көміртегінің мөлшері, процестің температурасымен және оның жүру ұзақтылығы, сырттан қосылатын тотықты ұнтақтың шығынымен және металл бұйымының беттік ауданының өлшемінің нәтижелерін біріктіріп, математикалық өңдеу негізінде жүргізілді. Мәлеметтердің математикалық өңделуі ЭЕМ-де, арқылы әзірленген бағдарламаның негізінде жүргізілді.

Жобалаушы параметрлер ретінде – бастапқы шойынның құрамындағы көміртегінің мөлшері, процестің температурасы мен оның жүру ұзақтылығы, сонымен қатар, сырттан қосылатын тотықты ұнтақтың шығынымен және металл бұйымының беттік ауданының өлшемі қабылданды. Жоғарыда көрсетілген математикалық өңдеу нәтижесінде алынған теңдеулер бойынша, шойыннан құйылған металл бұйымдарының бет қабатын термохимиялық өңдеу кезінде, болат қабатының қалыңдығын жобалайтын номограммалары құрастырылды және 33 (а, б, с, д) суретте көрсетілген.





Сурет 33 – Шойынның құрамындағы көміртегінің мөлшері, процестің температурасы және оның жүру ұзақтылығына байланысты болат қабаттың қалыңдығын болжайтын номограммалар [91, 39 б]

33 (а, б, с, д) суретте көрсетілген номограммалары бойынша, шойын негізінде құйылған металл бұйымдарын термохимиялық өңдеу кезінде белгілі бір температурада, процестің жүру уақыты мен шойын құрамындағы көміртек мөлшеріне байланысты қалыптасатын болатты қабаттың қалыңдығын болжауға болатындығын көруге болады. Шойынның құрамындағы көміртегінің мөлшері көп болған сайын, оның беттік қабатында қалыптасатын болатты қабаттың қалыңдығы тереңдей береді. Себебі, Fe – C – MeO жүйесінде шойыннан құйылған металл бұйымдарының беттік қабатын дисперсті металл тотықтарын қосу арқылы қаттыфазалы термохимиялық өңдеу мына реакция бойынша жүреді:



Сонымен, қаттыфазалы термохимиялық өңдеу кезінде, шойын құрамында еріген көміртегі және сырттан қосылған металл тотықтарының арасында (67) реакция бойынша жүретін адсорбциялы-диффузиялы механизмі [92, 93] жұмыстарында толық ашылған.

33 (а,б,с,д) суреттегі номограммаларда көрсетілгендей, термохимиялық өңдеу процесінің жүру уақыты 15-90 минут аралығында болуының негізгі себебі, процесс жүру барысында 15 минутқа дейінгі қалыптасатын болат қабаттың қалыңдығы өте аз болғандықтан ескерілмеді. Ал процестің 1,5 сағатқа дейін ғана созылуы, оның уақыт өте шойын құрамындағы еріген көміртегі мөлшерінің азаюымен түсіндіріледі.

Алтыншы тарау бойынша тұжырым

1) Вольфрам тотығын шойында еріген көміртегімен тотықсыздандырудың кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Аррениус теңдеуінің пайдаланылуымен шойында еріген көміртегінің вольфрам тотығы

ұнтағымен қатты фазалы әрекеттесу реакцияларының реті мен активтендіру энергиясы анықталды. Зерттелінді реакцияның диффузиялық облыста өтуін көрсететін активтендіру энергиясының жоғары шамасы $E_A = 441,7 \text{ Дж/моль}$ орнатылды.

2) Вольфрам тотығын қатты фазада тотықсыздандыру механизмін нақтылау үшін Фримэн-Кэррол теңдеуі бойынша активтендіру энергиясын анықтау бойынша есептеулер жүргізілді. Тәжірибелік зерттеулер нәтижелерін математикалық өңдеу нәтижесінде пайда болатын беттік қорғау қабаттың процестің параметрлеріне тәуелділігі орнатылды, ол активтендіру энергиясының шамасы мен зерттелінді реакциялар ретін есептеуге мүмкіндік береді. Фримэн-Кэррол теңдеуі бойынша табылған активтендіру энергиясының шамасы ($E_A = 366 \text{ Дж/моль}$) Аррениус теңдеуі бойынша есептеу арқылы алынған нәтижемен жақсы ұқсастығын көрсетті.

3) Көміртегі мөлшеріне, ұзақтығына, температура мен вольфрам тотығының шығынына тәуелдішөйын металл бұйымның бетінде болат жабындысының қалыңдығын болжауға мүмкіндік беретін математикалық модельдер тұрғызылды.

7 ШОЙЫН БҰЙЫМДАРЫН ДОМНАДАН ТЫС АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ БЕТТЕРІН РЕДУКЦИЯЛАУ ПРОЦЕСІ НЕГІЗІНДЕ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ АРҚЫЛЫ БИМЕТАЛЛ ҚОРЫТПАСЫМЕН ЖАБДЫҚТАУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ЖАЛПЫ СҰЛБАСЫ МЕН ТЕХНИКА–ЭКОНОМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ

Қазақстанда шойын және болат өндірісі металлургия саласының басым бағыттарының бірі болып табылады және оның экономикасына ауқымды үлес қосуда. Болат балқыту зауыттары сәйкес шикізат ресурстарына негізделеді. Қазіргі уақытта «Арселор Миттал Темиртау» АҚ-да шойын балқыту үшін күрделі құрамымен: 2500 млн т астам бекітілген қоры бар Соколов-Сарыбай кенорнында 38 – 43 % темір мөлшерімен сипатталатын тиімсіз темір кені шикізатынан жасалған шихта пайдаланылады. Шойын балқытудың техникалық сұлбасы 1 суретте (1-ші бөлімде) көрсетілген.

Шойын және болат өндірісі бүкіләлемдік масштабта сұранысқа ие, сондықтан оның жоғары өзіндік құнына қарамастан, жалпы өнім шығарудың ауқымды өсуімен бағаланады. Алайда, жоғарыдай айтылғандай, дәстүрлі технология күрделі құрамымен және жоғары күкірт мөлшерімен сипатталатын тиімсіз теміркені шикізатынан алынатын шихтаның пайдаланылуына негізделген.

Кесектелген темір кені шикізатын кокста тотықсыздандырып балқыту процесінің технологиясы, «Домна-оттекті конвертер» екі сатылы кешенінің ағынды тізбегі бойынша шойын мен болаттың жаппай өндірісіне негізделгені және бағытталғаны мәлім. Шойын өндірісі ағынды тізбек бойынша оның тек болатқа өңделімімен шектелмеген. Домнадан тыс шойын алудың шағын өндірісінің көптеген нұсқалары бар [94, 95], олар негізінен, энергия көзі мен тотықсыздандырғыш ретінде кокстың пайдаланылуына емес, байытылған энергетикалық көмірге негізделген. Тотықсыздандыру-балқыту процесінде тотықсыздандыру реагенті мен энергия көзінің ролін көмір ойнайды. Негізгі тотықсыздандыру реагенті – қатты көміртегі, ол көмірде де, кокста да бірдей. Дегенмен көмір пайдаланғанда, балқыма мен газ ағысын ағында сүзу үшін кокстау саптамасы ретінде кокс роль ойнамайды. Сондықтан, шойын алуда көмір пайдалану тиімділігі, темір кені шикізатын тотықсыздандырып балқыту технологиясын ұйымдастыру кезінде, кокс саптамасы ролінің қажеттілігін қаншалықты жоятынымызға тәуелді.

Берілген технологиялық мәселенің шешілуі домна процесінің шарттарында металды тікелей тотықсыздандыру кинетикасын салыстырмалы бағалаудан шығады.

Домна процесінде 40 % аса металл, кокстың қатты көміртегісімен тотықсызданады, ал газды тотықсыздандырғыштар үлесіне 55-60 % метан тиеді. Алайда домна пешінде, шихта кесектелген кен шикізатынан және кесекті кокстан құралған кезде, металл тотықсыздануы шихта мен СО, Н₂ тұратын ЫТГ бағанының қарсы ағынында топохимиялық режимде, яғни кен кесегінің сыртқы бетінен оның центріне кезекпен жүреді және өте баяу диффузия механизмімен

шектеледі. Пештің төменгі жоғарытемпературалық зонасында, шихтаның кенді бөлігі балқымаға өтеді және кокс кесектерінің беті кокстеу саптамасына ағады, тотықсыздандыру процесіне кокстың қатты көміртегісі қосылады. Мұнда металдардың тікелей тотықсыздануы да кокс кесектерінің беті арқылы диффузиялау механизмімен шектеледі. Осы қалыптаншығу мәні кесекті кенді ұсақ кенмен немесе дисперсті металлқұрамды өнеркәсіптік қалдықтармен, ал коксты – ұсақ көмірмен алмастыру және оларды стехиометриялық массалық қатынаспен араластыру болып келеді. Мұнда дисперсті кен материалының бірлік массасына көмірдің стехиометриялық шығыны, артық көлемсіз темір мен қоспа металдарының толық тотықсыздануымен анықталады, бұл дайындалған кен-көмір шихтасын ары қарай тотықсыздандырып балқыту кезінде металдың көміртектенуін болдырмайды. Металдардың көміртегімен тотықсыздануы қыздыру кезінде жүретіндіктен, кен көмір шихтасы түйіршіктелген болуы керек. Кен-көмір жентектері (ККЖ) мен ыстық газ – жылутасымалдағыш (ЫГЖ) бағанының қарсы ағынын қамтамасыз ету үшін, ККЖ алынды.

Темірдің қатты фазада тікелей тотықсыздануы ККЖ және ЫГЖ тұратын шихта бағанының қарсы ағынында ұйымдастырылады. ККЖ бағанын қыздыру кезінде 600 – 1000 °С температура аймағында темірдің айтарлықтай толық тотықсыздануы жүреді және шахталы пештен металданған өнім шығарылады, оны төменде орналасқан балқыту агрегатына қосылған герметикалық шлюз камераларына тиейді. Осылайша, металдандыру үшін шахта пешінің және тотықсыздандырып балқыту үшін балқыту агрегатының ретпен орналасуы, домна пешінде кокстеу саптамаларының ролін жояды. Шахталы пеште темір толығымен тотықсызданады, ал балқыту агрегатында қалдықтардан қиын тотықсызданатын металдар (MnO, Cr₂O₃, және т.б.) қайта тотықсызданады. Тотықсызданатын металл мөлшері бастапқы шихта құрамын қалыптастыруға тәуелді, яғни ККЖ-де шихта құрамына енгізілген көмірдің массалық қатынасы айқындаушы роль ойнайды, оны таңдауымызша болат, шойын мен қорытпа алынуына қарай реттеуге болады.

7.1 Редукциялық балқыту негізінде берілген қасиеттермен тікелей шойын алудың жалпы технологиялық сұлбасы

Домнадан тыс шойын алу технологиясы. Шойын өзінің физика-химиялық қасиеттері бойынша аса мобильді металл өнім болып табылады. Оның төмен балқу температурасы салдарынан – 1153 °С шойынды домнадан тыс алу, болат алуға қарағанда ауқымды төмен жылу энергиясының шығынымен жүреді. Екіншіден, оның пайдаланылуы әртүрлі құйылған шойын бұйымдарын алу үшін кеңінен таралған.

Берілген жағдайда оның тотықсыздандырып балқыту процесі де ККЖ дайындауға негізделген. ККЖ дайындаудың өзге тәсілдеріне қарағанда, шойын балқыту үшін көміртегі шығыны металдағы көміртегі концентрациясы бойынша 4,0 – 4,5 % С деңгейінде реттелген.

Ең алдымен пайдаланылған теміркені концентраттарының химиялық құрамы бойынша ертеректе жасалған есептеу формуласына сәйкес, олардың бірлік массасынан металл шығуын анықтауға болады.

Ертеректе жүргізілген тәжірибелік зерттеулерде, металдардың тотықсыздану дәрежесінің шамасы $R_{Fe} = 0,98$; $R_{Mn} = 0,75$; $R_V = 0,80$ шамаларына сәйкес келуі орнатылды.

Бұл жағдайда, 4,5 % С дейін көміртегі мөлшерімен шойын балқыту мақсаты қойылғандықтан, 95,0 мәні қабылданды.

Жоғарыда аталған шамалар мен металдар концентрациясын қоя отырып, ССТКБ концентратынан металл шығуы көрсетілген формула бойынша құрайды:

Әрбір металл шығуы 4,5 % С дейін көміртегі мөлшерімен шойынды көрсетеді. Сондықтан ССТКБ концентраты және Абаил концентратынан алынған металды көміртектендіруге қажетті көміртегі шығыны сәйкесінше құрайды:

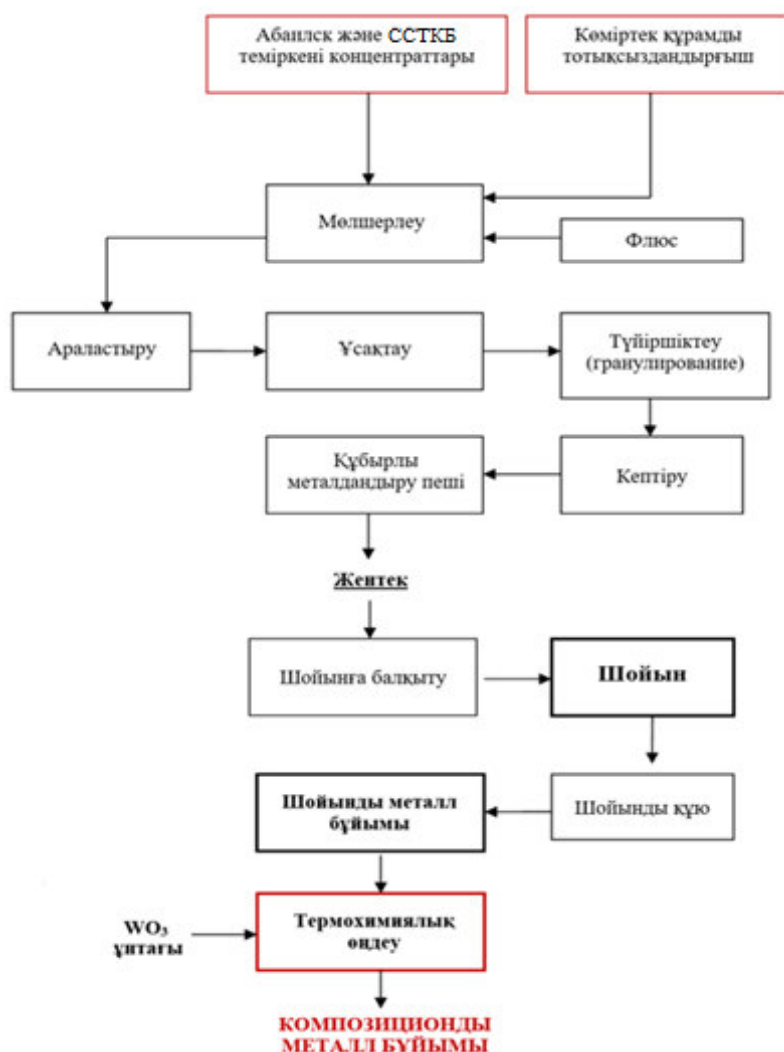
Концентраттар құрамынан $FeO_{ж}$, FeO , MnO және V_2O_5 концентрацияларын қоя отырып, тікелей тотықсыздандыру процестеріне қажетті көміртегі шығынын анықтаймыз.

Абаил концентратынан шойын түзілуіне қажетті қосынды көміртегі шығыны. Концентраттар құрамынан ССТКБ үшін $SiO_2 + Al_2O_3 = 5,3$ % және Абаил концентраты үшін $SiO_2 + Al_2O_3 = 7,06$ % қышқыл шлак түзушілер көрінеді. Сондықтан әрбір концентратқа шлак негіздігі келесі қатынаспен болатындай мөлшерде $CaO = 92$ % әктас қосамыз. Сонымен ССГПО бірлік концентратына 0,067 кг/кг әктас, Абаил концентратына 0,071 кг/кг әктас қосылады. Осылайша, 1 кг ССТКБ концентратынан + 0,168 кг ағаш көмірден + 0,067 кг әктастан тұратын қоспадан шихта құрылды.

Шихтаның аталған үш компонентінен ККЖ алу моношихтаның дайындалуын білдіреді. Оның химиялық құрамы, басқару бойынша компоненттердің алынған массалық үлестерінен, мысалы ССТКБ негізінде темір бойынша анықталады. Әрбір моношихтада бөлінетін металл тотықтары, олардың тотықсыздануы үшін қажетті қатты көміртегі мөлшері мен шлактүзілу үшін қажетті флюс кездеседі. Шахталы пеште 1000 °С кезінде ККЖ металдандыру нәтижесінде және ары қарай балқыту агрегатында тотықсыздандырып балқыту арқылы күтілетін шойын құрамы алынды. Көрініп тұрғандай, домнадан тыс тәсілмен алынған шойын домнада балқыту тәсіліне өндірісті ұйымдастыру бойынша дес бермейді.

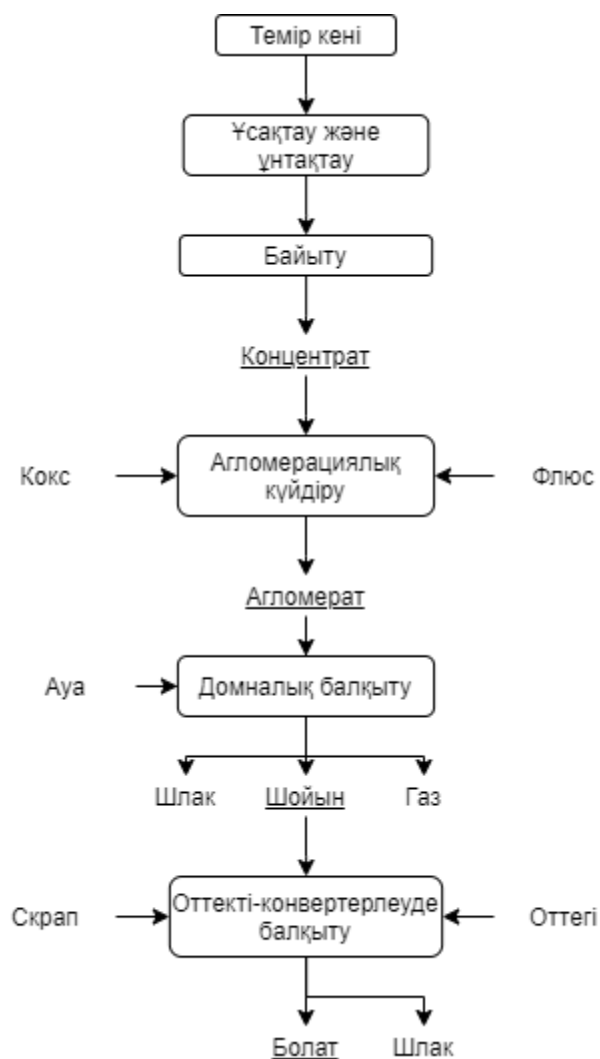
Беттік қабаттарын термохимиялық өңдеу үшін зертханалық құйылған шойын пластиналарын алу. Тікбұрышты қималы зертханалық отқа төзімді ұяшықтар дайындалды. Алдын-ала дайындалған, фракция өлшемі 8,0 – 12,0 мм болатын кен көмір жентектерін ұяшыққа тиейді және «RHTC 80 – 230/15 Controller B410» құбырлы пешінің қыздыру зонасына орналастырады. Пешті 10 °С/мин жылдамдықпен қыздырады және жұмысшы кеңістігін ККЖ ауамен тотығуын алдын-алу үшін аргонмен үрлейді. ККЖ металдандыру және балқыту процестері 600 °С бастап 1450 °С дейін қыздыру кезінде үздіксіз жүреді, мұнда

балқытылған металл ұшықтың түпкі бөлігінде жиналады. Пеш пен ұшық толық суығаннан кейін массасы 44 *гр.* және өлшемі 14,4 *см²* болатын шойын пластиналары алынады. Оларды ары қарай бетін термохимиялық өңдеу үшін пайдаланады. Шойын металл бұйымынан тікелей редукциялап легіріленген болат алу технологиялық сұлбасы 34 суретте көрсетілген.



Сурет 34 – Шойын металл бұйымынан тікелей редукциялап легіріленген болат алу технологиялық сұлбасы

Болат алудың қолданыстағы технологиясы 35 суретте келтірілген. Суреттен көрініп тұрғандай жасалған технологиялық сұлба жеңілдетілген. Жаңа технология бойынша конвертерлеу процесі қысқартылған.



Сурет 35 – Дәстүрлі технология бойынша болат алу технологиясының сұлбасы

7.2 Темір концентраттары мен темірқұрамды қалдықтардан берілген қасиеттермен тікелей шойын алу үшін жасалған технология мен аппаратураны техника-экономикалық бағалау

Жасалған инновациялық технология құрамы бойынша күрделі теміркені шикізаты мен концентраттарын өңдеуге, және олардан жұмыс істеп тұрған өнеркәсіптік кәсіпорындармен салыстырғанда аз шығынмен қолданыстағы технология бойынша тауарлы өнім өндіруге мүмкіндік береді.

Теориялық және тәжірибелік зерттеулер, сонымен қатар құрамы күрделі теміркені концентратынан шихта дайындау және металлургиялық өңдеу бойынша жасалған технология нәтижелері болат жабындысы бар шойын металлбұйымдарын алуға мүмкіндік берді. Алынған технологиялық көрсеткіштер халықаралық (импакт-факторлы) басылымдарда ғылыми жұмыстардың таңдамалы жариялануымен және термохимиялық өңдеу арқылы құйылған шойын металл бұйымының жұмысшы бетін беріктендіру тәсіліне өнертабысымен бекітілген.

Бұдан жасалған технология бойынша болат жабындысы бар шойын металлбұйымдары өндірісінің техника-экономикалық көрсеткіштерін бағалау орындылығы туындайды.

Дәстүрлі технологиямен салыстырғанда инновациялық технологияда күрделі химиялық құрамымен темір кені концентратынан шихта дайындаудың бірегей технологиясын жасау қарастырылған. Мұнда айта кету керек, концентрат жоғары күкірт мөлшерімен ерекшеленеді. Сондықтан мұндай шихтаны дайындау алдын ала күйдіруді талап етеді. Жасалған технология жүзеге асыру үшін, ең алдымен техникалық тапсырма, қондырғылар мен агрегаттар кешенін жобалау қажет. Күтілетін шығындар сәйкес ретпен төменде келтірілген.

Теміркені концентратынан болат жабындысы бар шойын металл бұйымдарын өндіру жобасының құны

Қолданыстағы технология бойынша материалдық шығындар 19 кестеде келтірілген.

Кесте 19 – Дәстүрлі технология бойынша материалды шығындар

Дәстүрлі технология бойынша өнімнің өзіндік құны

№ п/п	Атауы	Өлшемі	Бағасы, тг	Мөлшері	Суммасы, тг
1	ССТКБ және Абаил теміркенді концентраттары	т/т	40200	2	41800
2	Флюс	т/т	585,2	0,07	585,2
3	Кокс	т/т	199234,28	0,28	199234,28
4	Су	т/т	96,01	0,5	31,35
5	Электроэнергия	кВт·ч/т	17,2	547	9405
Материалды шығындар:					213289,53
6	Жалақы фонды				16720
7	Ағымдағы жөндеу				9405
8	Транспорттардың жұмысы				10282,8
9	Негізгі құралдарды автоматтандыру				14692,7
10	Әлеуметтік сақтандыруды есептеу				2173,6
Зауыттық өзіндік құны					302794,59

Жаңа технология бойынша материалды шығындар 20 кестеде көрсетілген.

Кесте 20 – Жаңа технология бойынша материалды шығындар

Жаңа технология бойынша өнімнің өзіндік құны

№ п/п	Атауы	Өлшемі	Бағасы, тг	Мөлшері	Суммасы, тг
1	ССТКБ және Абаил теміркенді концентраттары	т/т	40200	2	41800
2	Флюс	т/т	585,2	0,07	585,2
3	Ағаш көмірі	т/т	58520	0,28	58520
4	Тотықты ұнтақ (WO ₃)	т/т	91140	0,0093	91140
5	Су	т/т	96,01	0,5	31,35
6	Электрэнергия	кВт·ч/т	17,2	233	4005
Материалды шығындар:					196081,6
7	Жалақы фонды				16720
8	Ағымдағы жөндеу				9405
9	Транспорттардың жұмысы				10282,8
10	Негізгі құралдарды автоматтандыру				14692,7
11	Әлеуметтік сақтандыруды есептеу				2173,6
Зауыттық өзіндік құны					249355,7

Өнімді өткізуден түсетін табыс 68 формула бойынша есептеледі:

$$P_{ед} = C_{ед} - C_{ед}, \quad (68)$$

мұндағы, $C_{ед}$ – бірлік өнім құны, тг/т;
 $C_{ед}$ – бірлік өнімнің өзіндік құны, тг/т.

1 т шойын құбырын өткізуден түсетін табыс (дәстүрлі технология бойынша):

$$P_{ф} = C_{ф} - C_{ф} = 351156 - 308363,63 = 42792,37 \text{ тг/т}$$

1т болат жабындысы бар шойын құбырын өткізуден түсетін табыс (ұсынылып отырға технология бойынша):

$$P_{п} = C_{п} - C_{п} = 351156 - 259090,91 = 92065,09 \text{ тг/т}$$

Өнімнің рентабельділігі 69 формула бойынша анықталады:

$$R_{продукции} = P_{ед} / C_{ед}, \quad (69)$$

мұндағы, $P_{ед}$ – бірлік өнімді өткізу табысы, тг/т;
 $C_{ед}$ – бірлік өнімнің өзіндік құны, тг/т.

Сонда дәстүрлі технология бойынша өнімнің рентабельділігі:

$$R_{\phi} = 42792,37 / 308363,63 \times 100 = 13,88 \%$$

Ұсынылып отырған технология бойынша өнімнің рентабельділігі:

$$R_{\pi} = 92065,09 / 308363,63 \times 100 = 29,86 \%$$

Сатылым рентабельділігін 70 формула бойынша анықтауға болады:

$$R_{\text{продаж}} = P_{\text{ед}} / C_{\text{ед}}, \quad (70)$$

мұндағы, $P_{\text{ед}}$ – бірлік өнімнен түсетін табыс, тг/т;
 $C_{\text{ед}}$ – бірлік өнім құны, тг/т.

Дәстүрлі технология бойынша сатылым рентабельділігі:

$$R_{\phi} = 42792,37 / 351156 \times 100 = 12,19 \%$$

Ұсынылып отырған технология бойынша сатылым рентабельділігі:

$$R_{\pi} = 92065,09 / 351156 \times 100 = 26,22 \%$$

1 тг. өткізілген өнім шығындарын 71 формула бойынша анықтауға болады:

$$Z = C_{\text{ед}} / C_{\text{ед}}, \quad (71)$$

мұндағы, $C_{\text{ед}}$ – бірлік өнімнің өзіндік құны, тг.т;
 $C_{\text{ед}}$ - бірлік өнім құны, тг/т

Дәстүрлі технология бойынша 1 тг. шығыны құрайды:

$$Z_{\phi} = 308363,63 / 351156 = 0,88 \text{ тг.}$$

Ұсынылып отырған технология бойынша 1 тг. шығыны құрайды:

$$Z_{\pi} = 259090 / 351156 = 0,74 \text{ тг.}$$

Берілген шаралардың өтелу мерзімі:

$$T = 869055000 / (790035930 - 15800719) = 1,4 \text{ жыл.}$$

Салыстырмалы техника - экономикалық көрсеткіштер 21 кестеде келтірілген.

Кесте 21 – Техника-экономикалық көрсеткіштер

Көрсеткіш	Мәні		Өзгерісі	
	Дәстүрлі технология бойынша	Ұсынылатын технология бойынша	абсолюттік	салыстырмалы, %
Өзіндік құны, тг/т	308363,63	259090,91	-49272,72	-19
Өнімді өткізу табысы, тг/т	42792,37	92065,09	49272,72	54
Өнім рентабельділігі, %	13,88	29,86	15,98	54
Сатылым рентабельділігі, %	12,19	26,22	14,03	54
1 тг өткізілген өнім шығындары, тг.	0,88	0,74	-0,14	-19

Көрініп тұрғандай, өнеркәсіптік кәсіпорынды құруға, шығарылатын өнімді өткізуге, тауарлы өнімді өткізу пайдасы мен табысын алуға күтілетін шығындар өндірістің жоғары рентабельділігін көрсетеді. Жоғары техника-экономикалық көрсеткіштер инновациялық технология мен сәйкес тауарлы кенмен салыстырғанда бірнеше есе төмен бағаға ие теміркені концентраттарын тиімді өңдеу есебінен шығарылған. Теміркені концентраттарынан шихта дайындау және болат жабындысы бар шойын негізінде дайын металл бұйымдарын тікелей алу технологиясы жасалған, олар құны бойынша қымбат болат металлбұйымдарына қарағанда ауқымды жоғары технологиялық сипаттамаларына ие. Сонымен қатар, жасалған технология процестің қатты фазалы күйде шамамен 1150 °С температурада өтуі есебінен электрэнергия шығынының қысқаруын қамтамасыз етеді және шойын және болат негізінде дайын металл бұйымдарын алуға мүмкіндік береді.

Орнатылған техника-экономикалық көрсеткіштер, тауарлы өнім ретінде ішкі және дүниежүзілік нарықта сұранысқа ие, шойын және болат негізінде металл бұйымдарын өндіру мақсатында өнеркәсіптік кәсіпорынды құруда берілген инновациялық технологияның пайдаланылу мүмкіндігі мен қажеттілігін көрсетеді.

Жетінші тарау бойынша тұжырымдар

1. Болат жабындысымен металлбұйым алудың технологиялық сұлбасы жасалды. Технологиялық сұлбадан көрініп тұрғандай жасалған сұлба жеңілдетілген.

2. Жаңа және қолданыстағы технологиялар бойынша металлбұйым алудың техника-экономикалық бағалануы жүргізілді. Жаңа технология бойынша өзіндік құны, қолданыстағымен салыстырғанда 19 % төмен болатыны орнатылды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық зерттеулер нәтижелері бойынша қысқаша қорытынды. Диссертациялық жұмыстың негізгі ғылыми және тәжірибелік қорытындылары келесідей:

1) Негізгі және анықтаушы компоненті тотыққан және карбонатты түрде темірдің минералдық түзілімдері болып табылатын гематиттік, магнетиттік, қоңыр тас гидродениттер мен сидериттер категорияларына бөлінуімен химиялық және минералогиялық құрамы бойынша теміркені шикізат қорының сипаттамаларына талдау жүргізілді. Жұмысшы бетін беріктендіру мүмкіндігімен құйылған шойын бұйымдары мен бөлшектерін пайдалануға қызығушылық танытатын мамандандырылған өнеркәсіптік кәсіпорындар мен ғылыми мекемелердің болуы мен жұмысы талданды. Құйылған шойын бұйымдарының жұмысшы бетін беріктендірудің қолданыстағы тәсілдері зерттелді.

2) Домнадан тыс шойын алу, шойын алудың редуциялық балқыту технологиясы мен оның ерекшеліктеріне талдау жүргізілді. Өртүрлі металдар тотықтарымен қатты фазада легірту арқылы берілген қасиеттерімен шойын алуда редуциялық балқытудың ғылыми негіздері мен қағидаларының қолданылуы қарастырылды.

3) Зертханалық зерттеулер жүргізу үшін пайдаланылған құралдар мен технологиялық жабдықтар таңдалды.

4) Берілген қасиеттерімен шойын бұйымдарын алу үшін қатты фазалы адсорбциялық-диффузиялық механизмінің пайдаланылуына талдау жүргізілді және артықшылықтары сипатталды. Жоғары сапалы шойынның қалыптасуы, шойын құймасының сыртқы беті арқылы еріген көміртегінің бір бөлігін тотыққан компоненттермен реакциясына жіберу және ұсақ графит құрылымының түзілу процесін үдету есебінен жүретіні көрсетілді.

5) Көміртегі мөлшеріне және процесс көрсеткіштеріне тәуелді, шойын металл бұйымдарының бетінде болат жабындысының қалыңдығын болжайтын математикалық модельдер тұрғызылды. Температура мен ұстап тұрудың өңделген шойын пластиналарының механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді.

6) Вольфрам тотығының қатты фазада тотықсыздану кинетикасы зерттелді. Вольфрам тотығын қатты фазада тотықсыздандыру механизмін толық ашу үшін Фримэн-Кэррол формуласымен активтендіру энергиясын анықтау бойынша есептеулер жүргізілді ($E_A=366$ Дж/моль). Вольфрам тотығы мен шойында еріген көміртегінің алмасу реакцияларының есебінен болат жабындысы түзілетіні орнатылды.

7) Редуциялық балқыту негізінде берілген қасиеттермен тікелей шойын алудың технологиялық сұлбасы жасалды. Кеннен металлбұйым алудың техника-экономикалық талдауы жүргізілді. Бұл кезде өзіндік құны 19%-ға төмендеді.

Қойылған міндеттердің толық шешілуін бағалау. Жұмыста алынған нәтижелер болат жабындысын алу әдістемесі мен механизмінің дұрыстығын

растайды. Термохимиялық өңдеу процесінің оңтайлы көрсеткіштері орнатылды. Өртүрлі көрсеткіштерге (ұзақтығы, көміртегі мөлшері, вольфрам тотығының шығыны, температура және т.б.) тәуелді болат жабындысының қалыңдығын болжайтын математикалық модельдер тұрғызылды.

Нәтижелерді нақты пайдалану бойынша ұсыныстар және бастапқы деректер. Құйылған шойын металлбұйымының жұмысшы бетін термохимиялық өңдеумен беріктендірудің ұсынылып отырған технологиясы металл балқытуды, пішіндерге моделькұюды, кристалдандыру, бетін тотыққан компоненттермен жабу, қыздыру, ұстап тұру және суытуды қамтиды. Негізгі ерекшелігі, бетін жабатын тотыққан компоненттер ретінде металдардың ұнтақталған тотықтары пайдаланылады, оны берілген қалыңдықпен отқан төзімді материалдан дайындалған модель бетіне байланыстырғыштармен жағады. Ары қарай, металдың ұнтақталған тотықтар қабатымен беті жабылған дайындалған шойын балқымасын үлгіге құяды, мұнда тотыққан ұнтақтардың жабынды қабатынан шойында еріген көміртегімен металдың тотықсыздануы жүреді. Нәтижесінде беттік қабатындағы еріген көміртегі газ фазасына өтеді және ұшып кетеді, ал тотықсызданған металл балқымада ериді және балқыманың беттік қабатының тереңіне түседі. Жүйені тотықсызданған металдың берілген қабат қалыңдығына өту уақытына тәуелді ұстап тұрады, кристаллдандырады, бөліп алады, термохимиялық өңделуі аяқталған және оның беттік қабатының түрленген құрылымымен үлгіден бұйымды немесе бөлшекті шығарып алады.

Енгізудің техника-экономикалық эффектісін бағалау. Ұсынылып отырған технология жоғары техника-экономикалық тиімділігіне ие. Біріншіден, бетін беріктендіру қымбат тұратын жабынды қорытпалары мен металл ұнтақтарына шығындарды талап етпейді. Екіншіден, энергошығындардың ауқымды бөлігі балқытылған шойынның жылу ұстағышымен өтеледі. Үшіншіден, тотыққан ұнтақтан металды тотықсыздандыру реакциясы шойында еріген көміртегімен жүзеге асырылады, нәтижесінде шойын беттік құрылымының болат жабындысына түрленуі жүреді. Өндірістік масштабта процестің жүзеге асырылуы халық шаруашылығында шойынның конструкциялық материал ретінде пайдаланылуын кеңейтеді.

Берілген облыста үздік жетістіктермен салыстырғанда орындалған жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау. Сапасын арттыру мақсатында ары қарай термохимиялық өңдеумен, темір концентраттары мен темірқұрамды қалдықтардан берілген қасиеттермен тікелей шойын алудың жасалған технологиясы мен аппаратурасы бойынша ғылыми зерттеулерді ұйымдастыру және әдістемесі жоба жетекшісімен жасалған және халықаралық индекстелетін басылымдарда жарияланған тотықсыздарып балқыту процестерінің жаңа теориялық тұжырымдамаларына негізделген.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Шахпазов Е.Х., Довлядов И.В., Смирнов В.И. и др. Процесс и агрегат руда-сталь // Черная металлургия России и стран СНГ в 21 веке // -М.: ОАО "Черметинформация", 1994.-С. 151.
- 2 Тлеугабулов С.М., Суесинова Г.И., Шепталова Е.С. К вопросу прямого производства стали методом восстановительной плавки// Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии», г.Темиртау, КарМетИ, 2005.- С. 216-220.
- 3 Bell L.//J.of Iron 'and Steel Inst.1871.-V.1.
- 4 Тілеуғабылов С., Сүйесінова Г.И. Еріген көміртегін сіңбелі (легірлеуші) металдарды тотығынан редуциялауға пайдалану мәселесінің жайы // Труды Международной научно-практической конференции “ Научно-технический прогресс в металлургии” // Теміртау қаласы 2-3.10.2003.- 261 б.
- 5 Бокштейн С. З. Строеие и свойства металлических сплавов // Издательство «Металлургия» Москва 1971.- 495 с.
- 6 Сб. «Процессы диффузии, структура и свойства металлов». Изд-во «Машиностроение», 1964.- 455 с.
- 7 Turkdogan E.T., Vinters I.V. Gaseous reduction of iron oxides, Part 1. Reduction of hema-tite in hydr.//Met. Tr. 1971. V.2, N 11.
- 8 Тлеугабулов С.М., Шепталова Е.С. Исследования восстановления никеля из оксидного порошка на поверхности пластины железоуглеродис-того сплава // Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии», г.Темиртау, КарМетИ, 2003.- С. 216-220.
- 9 Olsson R.G., Mc Kewan W.M. Diffusion of H₂ – H₂O through porous iron formed by the reduction of iron oxides//Met. Trans. 1970. V.1, N 6. -P.1507 – 1512.
- 10 Pepper M.W., Li K., Philbrook.. W.O. Solid structural changes during the reduction of iron oxides // Can. Met. Quart. 1976. V. 15, N 3. -P. 201 – 209.
- 11 Bradshaw A.V., Matyas A.G. Structural changes and kinetics in the gaseous reduction of hematite // Met. Trans. 1976. V.7, №1. -P.81 – 87.
- 12 Сүйесінова Г.И. Қатты фазада тотықсызданған легірлеуіш металдардың негізгі қорытпаның бет қабатында жүретін диффузиялық механизмі // РКЖ «Технология производства металлов и вторичных материалов» ҚарМетИ – Теміртау, №1 (9), 02.2006, 40-47 бет.
- 13 Тілеуғабылов С.М., Боранбаева Б.М., Сүйесінова Г.И. Шойын бұйымының беттік қабатын қаттыфазалы редуциялаумен болатқа айналдыру // РКЖ «Технология производства металлов и вторичных материалов» // ҚМИУ – Теміртау, №8, 2006.- 40-47 бет.
- 14 Сүйесінова Г.И., Азнабаев Д.А. Металдарды термиялық өңдеудің теориясы 1,2- бөлім /оқулық/- Алматы: Оқу әдістемелік жөніндегі РБК, 2003. - 150 б.

- 15 Байков А.А. Восстановление и окисление металлов/ /Металлург. 1926. С.5 – 24.
- 16 Курунов И.Ф., Савчук Н.А. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа. М.: Черметинформация, 2002. - 198 с.
- 17 Гиршович Н.Г., Чугунное литье. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии. 1978, – 708 с.
- 18 Воскобойников В.Г. Металлургия чёрных металлов. – Москва: Металлургия, 2002. – 450 с
- 19 Bogdandy L., Riecke G. Uber die Geschwindigkeit der Reduction Von Eisenoxyd and Wasserstoff // Archiv fur das Eisenhüttenwesen.1958. N 29. -P.603 – 606.
- 20 Edstrom I.O., Bitsianes G. Solid State Diffusion in the Reduction of Magnetite//J.Metals. 1955. V.7, N 2 03. -P.760 – 765.
- 21 Юсфин Ю.С., Даньшинь В.В. Теория металлизации железорудного сырья. М.: Металлургия, 1982.- 256 с.
- 22 Маженов М.А., Рыжонков Д.И., Князев В.Ф., Филиппов С.И. Кинетические особенности восстановления железорудных окатышей водородом и метаном // Изв. вузов. Черная металлургия, 1965. №7.- 11 с.
- 23 Mc Kewan W.M. Kinetics of iron Ore Reduction// Trans. Met. Soc. AIUE. 1960. V.212. -P. 791 – 793.
- 24 Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г., Зиновьев А.В., Арсентьева И.П. Общая металлургия. – М., 1986 г. – С. 359.
- 25 Поволоцкий Д.Я., Строганов А.И., Малиновский Е.М. Перспективы развития конвертерного производства стали на Ю.Урале. – Челябинск: кн. изд-во, 1962. – 63 с.
- 26 Тумин Н.А., Кудрявцев В.С., Пчелкин С.А. развитие безкокосовой металлургии. М.: Металлургия, 1987. – 328с.
- 27 Кологривова Л.Н., Наконечный А.Я., Трофимова З.Г. и др. Эффективность прямого легирования при производстве кремниймарганцовистой стали // Журнал «Металлург». 1987. – №5. – С. 28-29.
- 28 Толымбеков М.Ж., Такенов Т.Д., Ахметов А.Б. Прямое легирование стали марганцем. – Алматы: НИЦ «Ғылым». 2003. – 304 с.
- 29 Бобкова О.С., Топтыгин А.М., Приходько В.В. // Теоретические основы процессов выплавки сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1987. С. 22-28.
- 30 Basus N., Ghosh A. Influence of porosity on the kinetics of reduction of hematite by hydrogen // J. iron and Steel Inst. 1970. V. 202. №8. -P. 765 – 768
- 31 Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф, Состояние теории восстановления окислов металлов // Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970.- С. 7 – 14.

- 32 Вегман Е.Ф., Гупта С.К., Литвиненко В.И. Металлургическая переработка железных руд. М.: Metallurgia, 1990. – 376с.
- 33 Тлеугабдулов С.М. Управление процессами. Алматы: Гылым, 1993. - 283с.
- 34 Чернов Д.К. О прямом получении литого железа и стали в доменной печи. // Сборник трудов М.-Л.: ГосНТИ, 1950. - С. 307– 327. В
- 35 Зинягин Г.А., Сушков П.Н. Технология прямого получения железа в шахтных печах при повышенном содержании серы в шихтовых материалах //Черные металлы. - 2004, февраль. - С. 18 - 22.
- 36 Товаровский И.Г., Дошлева И.И., Горлов Г.В., Набака В.И. Проблемы перестройки доменной плавки на бескоксую технологию //Сталь. – 1999. - №7. – С.10 - 17.
- 37 Тлеугабдулов С.М. Теория металлургических процессов. Алматы: РИК, 2007. - 350 с.
- 38 Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М., 1979 г. – С. 359.
- 39 Чайкин В.А., Ишутин В.В., Чайкина Н.В. Выбор способа производства высокопрочного чугуна. Труды 8-съезда литейщиков России. Ростов-на-Дону, 23-27 стр. 2007 г. т.1. Черные и цветные сплавы, 2007, с. 61-63.
- 40 Пат. 28558 РК, В 22 D 11/12. Способ непрерывного литья металлоизделий / С. М. Тлеугабдулов, Г. М. Қойшина, Г. М. Султамурат, Е. Б. Тажиев ; опубл. 16.06.2014, Бюл. № 6.
- 41 Марширов И.В., Мустафин Г.А., Москалев В.Г., Волков В.И., Бедарев М.В. Получение высокопрочного чугуна с шаровидным графитом для отливок сельхозмашиностроения / Пользуновский альманах, 2008, №3, с. 203-204.
- 42 Кудрин В.А. Металлургия стали М.: «Металлургия», 1981. -488 с.
- 43 Tleugabulov S.M., G.I. Sultamurat., Kurmanseitov M.V. Transformation of the iron in the steel of thermochemical processing of the surface of the blue cylin // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, 2(434), с. 166-173.), 2019, ISSN 0967–0912, Scopus (IF-0.24).
- 44 Курунов И.Ф. Прямое получение железа и бездоменная металлургия чугуна в XXI веке, Металлург, 2010, №6, 27-29.
- 45 Тлеугабдулов С.М., Абииков С.Б., Койшина Г.М. Исследование процесса твердофазного восстановления трудновосстановимых металлов XIV International Scientific Congress Machines. Technologies. Materials: Year I, Issue 4(4), Vol. IV, Technologies. Varna, Bulgaria. 13-16.09.2017, P. 296-297.
- 46 Тлеугабдулов С.М. Диссоциационно-адсорбционный механизм и кинетика восстановления железа углеродом // Журнал «Сталь». 1991, №1. – С. 15-18.

47 Тлеугабулов С.М., Носов КГ., Урюпин С.Д., Шидловский А.А. Управление процессом смешанного восстановления железа в шахте доменной печи. Алматы: Ғылым, 1992.- 185 с.

48 Тлеугабулов С.М Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. Алматы: Ғылым, 1992. -311с.

49 Тлеугабулов С.М., Шидловский АА, Урюпин С.Д. Работа углерода в процессе восстановления железа / «Известия вузов. Черная металлургия», 1990, №28,- С.5-7

50 Тілеуғабылов С., Сүйесінова Г.И. Еріген көміртегін сіңбелі (легірлеуші) металдарды тотығынан редуциялауға пайдалану мәселесінің жайы // Труды Международной научно-практической конференции “ Научно-технический прогресс в металлургии” // Теміртау қаласы 2-3.10.2003. - 261 б.

51 Тілеуғабылов С.М., Сүйесінова Г.И. Вүстит ұнтағы мен шойын құрамындағы көміртегі арасында жүретін редуциялық процесті зерттеу // РНЖ ҚарМетИ – Теміртау, №2, 2003.- 156 б

52 Тілеуғабылов С. М., Тлегенова А.М. Темірдің вүстит фазасынан диссоциация-адсорбциялық механизмі арқылы көміртегімен редуцияла-нуын зерттеу // РНЖ ҚарМетИ – Теміртау, №1, 2002.- 215 б.

53 Бокштейн С. З. Строеие и свойства металлических сплавов // Издательство «Металлургия» Москва 1971.- 495 с.

54 Abba Y., Philibert I. La diffusion dans les Solids, Sacffe, 1966.

55 Сб. «Процессы диффузии, структура и свойства металлов». Изд-во «Машиностроение», 1964.- 455 с.

56 В Чуфаров Г.И. О кинетике восстановления и диссоциации окислов металлов // Труды инст. ХиМет УФАН - Свердлов,1951. вып.4.

57 Тлеугабулов С.М., Суесинова Г.И., Шепталова Е.С. К вопросу прямого производства стали методом восстановительной плавки// Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии», г.Темиртау, КарМетИ, 2005.- С. 216-220.

58 Тлеугабулов С.М., Шепталова Е.С. Исследования восстановления никеля из оксидного порошка на поверхности пластины железоуглеродистого сплава // Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии», г.Темиртау, КарМетИ, 2003.- С. 216-220.

59 Шьюмон П. Дж. Диффузия в твердых телах. Изд-во «Металлургия», 1966.-190 с.

60 Тілеуғабылов С.М., Боранбаева Б.М., Сүйесінова Г.И. Шойын бұйымының беттік қабатын қаттыфазалы редуциялаумен болатқа айналдыру // РКЖ «Технология производства металлов и вторичных материалов» // ҚМИУ – Теміртау, №8, 2006.- 40-47 бет.

61 Сүйесінова Г. И. Шойын құрамындағы көміртеқ пен оксидтер арасындағы қаттыфазалы реакциялардың физика-химиясын зерттеу және тікелей металл бұйымдарын алу технологиясын жасау / Автореферат дис. кан. наук, Алматы, 2006, 20 б.

62 Тлеугабұлов С.М., Курмансейтов М.Б. VII Евразийская научно-практическая конференция ПРОЧНОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР ПРОСТ 2016 / МОСКВА 19-21 апреля 2016 НИТУ МИСиС, 75 бет.

63 Рыжонков Д. И., Томлянович В. Д. Теория металлургических процессов. Кинетические закономерности восстановления окисных материалов в слое. – М. : Изд-во МИСиС, 1981. – 92 с.

64 Kurmanseitov M. Behavior of metals during thermochemical processing of cast iron hardware in the solid-phase state. International Conference on Research Challenges to multidisciplinary innovation: Conference Proceedings, October 30th, 2018, USA, Morrisville: SPO “Professional science”, Lulu Inc., 2018, 99 p.

65 Тлеугабұлов С.М. Теоретические основы получения металлов, сплавов и перспективных материалов: учеб. пособ. для вузов. – Алматы: издание РИК по учебной и методической литературе, 2001 – 332 с.

66 Чайкин В.А., Ишутин В.В., Чайкина Н.В. Выбор способа производства высокопрочного чугуна. Труды 8-съезда литейщиков России. Ростов-на-Дону, 23-27 стр. 2007 г. т.1. Черные и цветные сплавы, 2007, с. 61-63.

67 Трухов А.П., Маляров А.И. Технология получения высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. Литейные сплавы и плавка. М.: Академия, 2004. - С. 28-32.

68 Марширов И.В., Мустафин Г.А., Москалев В.Г., Волков В.И., Бедарев М.В. Получение высокопрочного чугуна с шаровидным графитом для отливок сельхозмашиностроения / Пользуновский альманах, 2008, №3, с. 203-204.

69 Tleugabulov S.M., Eremeeva Z.V., Kurmanseitov M.B. Carburization and Decarburization in Iron and Steel Production // Steel in Translation (United Kingdom), 2018, Vol. 48, No. 11, pp. 732–736. (translation version)

70 Гиршович Н.Г., Чугунное литье. М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии. 1978, – 708 с.

71 А.с. №142670. Способ получения ковкого чугуна. Пронман И.М., Шалашов В.А., Бергер А.Х. Оpubл. 1964, Бюл. №22.

72 Рыжонков Д.И., Томлянович В.Д. Теория металлургических процессов. Кинетические закономерности восстановления окисных материалов в слое. М., Изд-во МИСиС, 1981. 92 с.

73 Тлеугабұлов С.М., Курмансейтов М.Б. Преобразование чугуна в сталь термохимической обработки поверхности литого чугуна // Международная научно-практическая конференция «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №10). 14–15 июня 2018 года г. Караганда, 310 174-175 стр.

74 Тлеугабұлов С.М., Абиқов С. Б., Койшина Г.М. Исследование процесса твердофазного восстановления трудновосстановимых металлов XIV

International Scientific Congress Machines. Technologies. Materials: Year I, Issue 4(4), Vol. IV, Technologies. Varna, Bulgaria. 13-16.09.2017, P. 296-297.

75 Пат. 2621088 РФ, С 23 С. Способ получения покрытия на стальной пластине / А. Ф. Лондарский, Г. В. Москвитин, А. Ф. Мельшанов и др.; опубл. 31.05.2017, Бюл. № 16.

76 Тілеуғабылов С.М., Боранбаева Б.М., Сүйесінова Г.И. Шойын бұйымының беттік қабатын қаттыфазалы редуциялаумен болатқа айналдыру // РКЖ «Технология производства металлов и вторичных материалов» // ҚМИУ – Теміртау, №8, 2006.- 40-47 бет.

77 С.М. Тлеугабулов. Теория металлургических процессов. Учебное пособие для вузов / Алматы: издание РИК по учебной и методической литературе, 2007 г., 351 стр.

78 Тілеуғабылов С., Сүйесінова Г.И., Әбіков С. Редуциялай-балқыту әдісімен болатты алудың тікелей өндірісі жайында // Алматы: Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ-нің хабаршысы, 2006, №2.

79 Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Металлургия, 1986 г.

80 Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Под ред. Шухардина С.В. Наука, 1979 г.

81 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. Машиностроение, 1996-2000 г.

82 S. V. Nagender Naidu and P. Rama Rao. Phase Diagrams of Binary Tungsten Alloys. Indian Institute of Metals, Calcutta, 1991.

83 Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.И. Карбиды вольфрама. Изд-во: «Наукова думка». 1974.

84 Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. - 344 с.

85 Тлеугабулов С.М., Құрмансейтов М.Б., Тәжиев Е.Б. С-МеО (Ме – Мо, W, V) гетерогенді системасының термодинамикасы / Сатпаевские чтения на тему: «Научное наследие Шахмардана Есенова» 12 апреля 2017 года, С. 379-382, Алматы, Казахстан.

86 Әбіков С.Б. Құйма шойын негізінде металл оксидтерін пайдалана отырып легіріленген болат алу технологиясын жасау / Автореферат дис. кан. наук, Алматы, 2010, 20 б.

87 Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013. - 272 с.

88 Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Металлургия, 1986 г.

89 Құрмансейтов М.Б., Тлеугабулов С.М. Құйылған металл бұйымдардың беріктігін арттыруын зерттеу. //ҚазҰТЗУ хабаршысы. – 2018. – № 1. – 47-50 б.

90 Курмансейтов М.Б., Тлеугабулов С.М. Исследование кинетики гетерогенной реакции С-МеО (Ме-Fe,W) в твердофазном состоянии // Вестник КБТУ. – 2018. – № 3(46). – 25-29 б.

91 Кұрмансейтов М.Б., Койшина Г.М. Шойынды металл бұйымдарының бет қабатында қалыптасқан болатты қабаттың қалыңдығын, көміртегінің мөлшеріне және процестің көрсеткіштеріне тәуелді болуын болжайтын математикалық моделдер // Горный журнал Казахстана, 2019, № 4, 37- 41 бет.

92 Тілеуғабылов С. М., Тлегенова А.М. Темірдің вюстит фазасынан диссоциация-адсорбциялық механизмі арқылы көміртегімен редукцияла-нуын зерттеу // РНЖ ҚарМетИ – Теміртау, №1, 2002.- 215 б.

93 Тлеугабұлов С.М. Диссоциационно-адсорбционный механизм и кинетика восстановления железа углеродом // «Сталь», 1991. №1.-С. 57-59.

94 Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали. М: Металлургия. 1992. - 336 с.

95 Кожевников И.Ю. Бескоксовая металлургия железа. М.: Металлургиздат, 1970.- 336 с.