

8D07203 – «Металлургия» білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін диссертацияға
АҢДАТПА

ВОРОБКАЛО НИНА РУСЛАНОВНА

**ҚҰРАМЫНДА ТИТАН БАР ФЕРРОҚОРЫТПАЛАРДЫ
ЖАҢА КЕШЕНДІ БАЛҚЫТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ
АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ӨНДЕУ**

Диссертациялық жұмыстың өзектілігі мен жаңалығы.

Бұл жұмыс қазақстандық шикізаттан карботермиялық қожсыз әдіспен жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту технологиясын зерттеу мен әзірлеуге арналған.

Тақырыптың өзектілігі қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында ферротитан өндіретін өнеркәсіптік кәсіпорындардың жоқтығында. Осыған байланысты, төмен және орташа легирленген, ыстыққа төзімді болат маркаларын өндіру кезінде тиімді тотықсыздандырғыштарды қажет ететін кәсіпорындар болаттарға нақты қасиеттерді толық бере алмайтын ферроқорытпалардың балама түрлерін қолдануға мәжбүр, сондықтан жоғары берік болаттардың ассортименті минимумға дейін төмендейді немесе мүлдем жоқ. Көп сатылы, көп компонентті, шикізаттың жоғары құны, сондай-ақ отандық титан шикізатының қанағаттанарлықсыз сапасы ферроқорытпаларды титанмен балқытудың қолданыстағы дәстүрлі технологияларын пайдалануды шектейді.

Жоғарыда айтылғандардың барлығы отандық шикізаттан кен балқыту пештерінде титаны бар ферроқорытпаларды өндірудің технологиялық процестерін жетілдіру және енгізу бойынша олардың өндіріс көлемін ұлғайту және шикізат импортын алмастыру бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары кешенін жүзеге асыруды қажет етеді.

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитеті қаржыландыратын 2021-2023 жылдарға арналған ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық жобалар бойынша жас ғалымдарды гранттық қаржыландыру жобасының шеңберінде жүзеге асырылды (ИРН АР09058310, № ГР0121РК00348), мұнда өтініш беруші жобаның жауапты орындаушысы болды. Ғылымды дамытудың басым бағыты: Табиғи ресурстарды, оның ішінде суды, геологияны, өңдеуді, жаңа материалдар мен технологияларды, қауіпсіз өнімдер мен конструкцияларды ұтымды пайдалану. Мамандандырылған ғылыми бағыт: Табиғи шикізат пен техногендік қалдықтар негізіндегі жаңа көпмақсатты материалдар.

Зерттеу объектісі – карботермиялық қожсыз әдіспен жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту технологиясы.

Зерттеу нысаны – карботермиялық қожсыз әдіспен алынған жаңа күрделі титанды ферроқорытпаның қасиеттері.

Жұмыс мақсаты – карботермиялық қожсыз әдіспен қазақстандық шикізаттан жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқытудың ресурс үнемдейтін технологиясын әзірлеу.

Зерттеу міндеттері. Осы мақсатқа жету үшін жұмыста келесі міндеттер қойылады:

- жаңа кешенді титанды құрамды ферроқорытпаны алу үшін өндіріс технологияларын, минералдық-шикізат базасын талдау;
- Ti-Fe-Al-Si жүйесі негізінде термодинамикалық диаграммалық талдау арқылы жаңа күрделі титанды ферроқорытпаның соңғы фазалық құрамын болжау;
- жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту кезінде металл түзілудің температуралық диапазонын және қалпына келтіру процестерінің ерекшеліктерін анықтау және нақтылау үшін Ti, Fe, Al және Si карботермиялық тотықсыздануына толық термодинамикалық талдау жүргізу;
- ауқымды зертханалық жағдайларда карботермиялық қожсыз әдіспен күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту бойынша тәжірибелік сынақтар;
- ауқымды зертханалық зерттеулер нәтижесінде алынған жаңа күрделі титанды ферроқорытпаның физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы. Бұл жұмыста алғаш рет:

- термодинамикалық диаграммалық талдауды қолдану арқылы Ti-Fe-Al-Si төрт компонентті металл жүйесінің диаграммасы тұрғызылды. Зерттелетін жүйенің тетраэдрленуі жүргізілді, онда титанмен күрделі ферроқорытпаны сипаттайтын 32 элементар тетраэдра құрылды. Құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаның фазалық құрамы келесі үш тетраэдрмен барынша толық сипатталатыны анықталды: Si-FeAl₄Si₂-Fe₂Al₃Si₃-AlSi₂Ti, Si-Fe₂Al₃Si₃-FeSi-AlSi₂Ti, Fe₂Al₃Si₃-FeSi-AlSi₂Ti-TiFeSi₂;
- құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаны балқыту процесін толық термодинамикалық модельдеу HSC Chemistry бағдарламалық пакетін қолдану арқылы жүргізілді. Карбид түзілу процесінің табиғаты зерттелді. Шихта қоспасындағы SiO₂/C_{тв} = 1,65-1,82 оңтайлы қатынасы анықталды, бұл титан карбидтерінің түзілуіне жол бермейді;
- қуаттылығы 0,2 МВА кен-термиялық пеште тотықсыздандырғыш ретінде жоғары күлді көмірді пайдалана отырып, карботермиялық қожсыз әдіспен жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту технологиясы әзірленді және сынақтан өтті. Келесі химиялық құрамы бар жаңа күрделі титанды ферроқорытпаның тәжірибелік партиясы алынды, %: Ti – 20-25; Si – 40-50; Al – 10-14; P 0,08 артық емес, қалғаны темір;
- құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаның негізгі қасиеттері физикалық-химиялық талдау әдістерімен анықталды. Қорытпаның фазалық құрамы келесі қосылыстармен – Al₃FeSi₂, TiSi₂, Ti₂FeAl, TiFeSi₂, сонымен қатар бос кремниймен берілгені анықталды. Алынған ферроқорытпа болатты легирлеу тұрғысынан оңтайлы тығыздыққа (4,7-5,3 г/см³) және балқу температурасына (T_к = 1420-1450 °C) ие екендігі анықталды.

Жаңалық сондай-ақ Қазақстан Республикасының 2023 жылғы 26 мамырдағы KZ36232 «Кешенді титан құрамды ферроқорытпасын алуға арналған шикіқұрам» өнертабысқа патентімен расталған.

Жұмыстың практикалық құндылығы. Металлургиялық тәжірибеде алғаш рет карботермиялық шлаксыз әдіспен құрамында титан бар күрделі ферроқорытпа алынды. Алынған мәліметтер күрделі титанды ферроқорытпаларды балқыту үшін негізгі шихта материалдары ретінде сапасыз ильменит концентраттарынан алынған бай титан қожын, сондай-ақ тотықсыздандырғыш ретінде жоғары күлді көмірді пайдалануға мүмкіндік береді. Әзірленген қорытпа болатты кешенді легірілеуге арналған төмен пайыздық ферротитан ФТи25, ферросилиций ФС45 және қайталама алюминийден тұратын механикалық қоспаны алмастыра алады, сонымен қатар ферротитанның жоғары пайыздық сорттарын алу үшін күрделі тотықсыздандырғыш бола алады. Техникалық-экономикалық артықшылықтардан басқа, мұндай материалдарды металлургиялық өңдеуге тарту сапасыз шикізатты қайта өңдеудің сауатты технологиясының жинақталуымен және болмауымен байланысты күрделі экологиялық мәселені шешеді.

Құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаны (алюмосиликотитан) трансформаторлық қуаты 0,2 МВА кен балқыту пешінде балқытудың технологиялық регламенті әзірленді.

Құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпа үшін СТ РГП 120941015505-08-2023 техникалық ерекшелік (ұйым стандарты) әзірленді.

Зерттеу әдістері. Бұл диссертациялық жұмыста күрделі металлургиялық процестерді қолданбалы физикалық-химиялық зерттеулерде кеңінен сыналған және олардың сабақтастығын көрсеткен зерттеу әдістері қолданылды: дифференциалды термиялық талдау, химиялық талдау, рентгендік фазалық талдау, электр кедергісін анықтау, бағдарламалық пакеттерді қолдану арқылы термодинамикалық модельдеу. (HSC Chemistry), термодинамикалық - диаграммалық талдау, кен-термиялық пештерде балқыту, металлографиялық талдау, тығыздықты анықтаудың пикнометриялық әдісі, кристалдану температурасын анықтау.

Қорғауға шығарылатын жұмыстың негізгі нәтижелері:

- Шоқаш және Обуховск кен орындарының ильменит концентраттарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері;
- жүйенің термодинамикалық диаграммасын талдау нәтижелері Ti-Fe-Al-Si;
- жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту процесін толық термодинамикалық модельдеу нәтижелері;
- бай титан қожын және жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту бойынша сынақтар кезінде алынған нәтижелер;
- құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарын орындау орны.

Жұмыс Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті КЕАҚ «Нанотехнология және металлургия» кафедрасында жүргізілді, сондай-ақ Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институтының тәжірибе алаңында және «Пирометаллургиялық процестер» зертханасында жүргізілді. Жаңа күрделі титан бар ферроқорытпаның физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге байланысты зерттеулердің бір бөлігі Ресей ғылым академиясының Орал филиалының Металлургия институтында жүргізілді (Екатеринбург, Ресей Федерациясы).

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы.

– Құрамында титан бар қорытпалардың ағымдағы жағдайына, технологиялық деңгейіне және минералдық-шикізаттық базасына талдау жүргізілді. Шоқаш және Обуховское кен орындарынан алынған отандық ильменит концентраттарының физикалық-химиялық қасиеттеріне химиялық, рентгендік спектрлік, рентгендік фазалық және дифференциалды термиялық талдаулар арқылы баға берілген. Нәтижесінде титан диоксидінің аздығына және қоспалардың көп болуына байланысты ферротитанды тікелей жергілікті кен орындарының ильмениттерінен алу мақсатсыз екені анықталды. Күлділігі жоғары көмірлердің жылу қасиеттеріне баға беріліп, жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту үшін салыстырмалы түрде жоғары электрлік кедергісіне байланысты Сарыадыр кен орнының көмірін пайдалану орынды екені анықталды.

– Термодинамикалық диаграммалық талдау әдісін пайдалана отырып, әзірленген титанды кешенді ферроқорытпаның соңғы фазалық құрамы болжамдалды. Термодинамикалық диаграмманы талдау арқылы Ti-Fe-Al-Si төрт компонентті металл жүйесінің диаграммасы тұрғызылды. Зерттелетін жүйенің тетраэдрленуі жүргізілді, онда титанмен күрделі ферроқорытпаны сипаттайтын 32 элементар тетраэдра құрылды. Құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаның фазалық құрамы келесі үш тетраэдрмен барынша толық сипатталатыны анықталды: $\text{Si-FeAl}_4\text{Si}_2\text{-Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{-AlSi}_2\text{Ti}$, $\text{Si-Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{-FeSi-AlSi}_2\text{Ti}$, $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{-FeSi-AlSi}_2\text{Ti-TiFeSi}_2$. Мұнда титан темірмен, алюминиймен және кремниймен байланысқан күйде болады, бұл қалпына келтіру процестері тұрғысынан қолайлы. Жүйедегі артық кремний титан карбидтері үшін еріткіш ретінде қызмет етеді, оларды бұзады, бұл қорытпаны пештен босатуды жеңілдетеді.

– HSC Chemistry бағдарламалық кешенін пайдалана отырып, ферроқорытпаны титанмен балқыту процесін термодинамикалық модельдеу бойынша қорытпаның негізгі элементтерінің бірлескен карботермиялық тотықсыздануының басталу температурасы 1600 °C-қа сәйкес белгіленді. Шихта құрамында кварцит аз болған кезде 1300 °C жоғары температурада титан және кремний карбидтерінің тұрақты түзілуі байқалады. Кварцит құрамының жоғарылауында карбидтердің түзілуі де байқалады, алайда бұл фазалар тұрақты емес және 2100-2200 °C температурада TiFeSi_2 , TiSi_2 және Ti_5Si_3 титандық силицидтерге ауысқанда толығымен жойылады. Бай титан қожынан карботермиялық балқыту арқылы негізгі компоненттердің оңтайлы

құрамы бар, шихтадағы кварцит мөлшері 15 кг-нан астам (артық қоспа құрамының 10%) қорытпа алуға болатыны анықталды. Қорытпаның оңтайлы құрамы 1900-2100 °С температура диапазонында жатыр. Металлургиялық тәжірибеде бірінші рет ферроқорытпаны титанмен карботермиялық балқыту үшін SiO_2 -нің қатты көміртегіге оптималды қатынасы $\text{SiO}_2/\text{C}_{\text{ТВ}} = 1,65-1,82$ анықталды.

– Трансформаторлық қуаты 0,2 МВА рудалы-термиялық пеште Обуховск кен орнының ильменит концентратынан (TiO_2 мөлшері - 52%) келесі негізгі құрамдас бөліктермен, % бай титан қожының тәжірибелік партиясы өндірілді, %: TiO_2 – 73-82; Al_2O_3 – 4,5-10; SiO_2 – 2-2,5; Cr_2O_3 – 1-3; Fe_2O_3 – 7,5-10. БТШ өндірісімен концентраттың құрамындағы қоспа элементтері ілеспе легирленген металға айналдырылды. Бүкіл сынақ кезеңінде 2890 кг ильменит концентраты балқытылды, 1608 кг БТШ және 261 кг ілеспе легирленген металл алынды. Алынған металл мөлшері шлак бірлігіне 0,15-0,25 аралығында болады. Жұмыс нәтижелері бойынша сынау хаттамасы алынды, алынған БТШ сол пеш қондырғысында жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқытуда қолданылды. Тотықсыздандырғыш ретінде Сарыадыр кен орнының күлділігі жоғары көмір пайдаланылды. Сұйық қорытпаны алу үшін алғашқы кезеңдерінде кремний мен ферросиликоалюминийге бай аралық қорытпа балқытылады. Осы мақсатта шихта қоспасының бірінші құрамы тек кварциттен және жоғары күлді көмірден тұрады. Әрі қарай шихта құрамындағы кварцит үлесінің төмендеуімен бай титан шлактары біртіндеп жүктеледі. Тәжірибелік жұмыстар сериясының нәтижесінде келесі орташа химиялық құрамы бар жаңа күрделі титанды ферроқорытпаның тәжірибелік партиясы алынды, %: Ti – 20-25; Si – 40-50; Al – 10-14; P 0,08 артық емес, қалғаны темір. Алынған қорытпа титан мөлшері бойынша ФТи25 маркасына (ГОСТ 4761-91) сәйкес келеді. Шихта қоспасында қымбат кокс, алюминий және темір кенін пайдалану толығымен жойылады. Процесс толығымен қожсыз және оксидтердің қатты көміртегіге қатынасында 10-15% қатты көміртегінің артық мөлшерімен жүзеге асырылады. Нәтижесінде сынақ хаттамасы алынды.

– Рентгендік фазалық және микроқұрылымдық талдау әдістерін қолдана отырып, алынған қорытпаның физика-химиялық қасиеттері анықталып, нәтижесінде алынған қорытпа Al_3FeSi_2 , TiSi_2 , Ti_2FeAl , TiFeSi_2 сияқты күрделі металаралық қосылыстармен, сонымен қатар бос кремний. Деректер термодинамикалық диаграмма талдауының нәтижелерімен жақсы сәйкес келеді. Алынған ферроқорытпа болатты легирлеу тұрғысынан оңтайлы тығыздыққа ($4,7-5,3 \text{ г/см}^3$) және балқу температурасына ($T_{\text{к}} = 1420-1450 \text{ °С}$) ие екендігі анықталды. Әзірленген технология бойынша жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны өндіруге шамамен экономикалық баға берілді. 1 тонна алюмосиликоттитанның құны 1583,4 долларды құрайды. Оның ферротитан және ферросиликоттитан түріндегі аналогтарының құны тоннасына сәйкесінше \$2250,37 және \$2100,02 құрайды. Әзірленген жаңа күрделі титан бар ферроқорытпа Ti, Si және Al түріндегі жетекші компоненттердің оңтайлы таралуын қамтиды. Қорытпадағы кремний мен алюминийдің мөлшері болатты

неғұрлым күрделі легірлеуге және тотықсыздандыруға ықпал етіп қана қоймайды, сонымен қатар белгілі бір дәрежеде титанды тотығудан қорғауға көмектеседі, сондықтан оның сіңірілу дәрежесін арттырады.

Докторанттың диссертация жазудағы жеке үлесі. Автор жұмыстың мақсатын анықтауға және зерттеу міндеттерін белгілеуге, сонымен қатар мақалалар, тезистер жазуға және патентке өтінім беруге қатысты. Жалпы жұмыстың ғылыми жаңалығын да, практикалық құндылығын да айқындайтын бұл жұмыстың ғылыми-практикалық нәтижелерінің негізгі бөлігін автор жеке өзі алды. Сонымен қатар, авторы жауапты орындаушы болған гранттық қаржыландыру жобасы аясында жаңа күрделі титанды ферроқорытпаны балқыту технологиясын әзірлеу бойынша теориялық және қолданбалы зерттеулердің бүкіл кешені жүргізілді.

Жұмысты апробациялау. Ж. Әбішев атындағы ХМИ жағдайында трансформатордың қуаты 0,2 МВА болатын кенді-термиялық пеште бай титан қожын және құрамында титан бар жаңа кешенді ферроқорытпаны балқыту бойынша өнеркәсіптік жағдайларды модельдейтін ірі-зертханалық сынақтар актілері алынды.

Құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаны (алюмосиликотитан) трансформаторлық қуаты 0,2 МВА кен балқыту пешінде балқытудың технологиялық регламенті әзірленді.

Құрамында титан бар жаңа күрделі ферроқорытпаға техникалық шарттар (ұйым стандарты) әзірленді СТ РГП 120941015505-08-2023.

«Кешенді титан құрамды ферроқорытпасын алуға арналған шикіқұрам» Қазақстан Республикасының 2023 жылғы 26 мамырдағы KZ36232 өнертабысқа патенті алынды.

Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университетінің «Металлургия» білім беру бағдарламасының магистранттары мен докторанттары үшін «Ресурстарды сақтау», «Металлургиядағы заманауи ресурс үнемдеуші технологиялар» пәндері бойынша негізгі теориялық және практикалық нәтижелер оқу үдерісіне енгізілді. «Металлургиядағы ресурс үнемдейтін және энергия үнемдейтін технологиялар» магистранттар мен докторанттарға арналған «Металлургиядағы заманауи ресурс үнемдейтін технологиялар» оқу-әдістемелік құралының бірлескен авторлық құралы жасақталған. Оқу процесіне енгізу актісі бар.

Ғылыми зерттеулер мен әзірлемелердің нәтижелері ЖШС «НПО Манганец» өндірістік процесіне енгізілді. Іске асыру актісі бар.

Диссертациялық жұмыстың негізгі ғылыми нәтижелері отандық және шетелдік ғылыми журналдарда 16 жарияланымда ұсынылған, оның ішінде:

– Scopus деректер базасында 62 пайыздық көрсеткіші бар халықаралық рецензияланған ғылыми басылымдағы 1 мақала – CIS Iron and Steel Review (Ресей Федерациясы);

– Scopus деректер базасында 86-процентильді және Web of Science дерекқорының JCR санатында 2-квартильді иеленетін халықаралық рецензияланған ғылыми басылымдағы 1 мақала - Heliyon (Англия);

– ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігінің Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған басылымдар тізіміне енгізілген ғылыми басылымдардағы 2 мақала – «Университеттің еңбектері» №4 (89) және «Сәтбаев университетінің инженерлік журналы» №5 (144);

– Қазақстан Республикасының 26.05.2023 жылғы KZ36232 «Кешенді титан құрамды ферроқорытпасын алуға арналған шикіқұрам» өнертабысқа 1 патент алынды;

– 1 оқу құралы;

– сонымен қатар зерттеу нәтижелерін автор отандық және халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияларда 10 баяндама жасады.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация кіріспеден, 4 бөлімнен тұратын негізгі бөлімнен, қорытындыдан және қосымшалардан тұрады. Диссертацияның көлемі машинада басылған мәтіннің 122 бетін құрайды, жұмыста 43 сурет, 30 кесте, пайдаланылған әдебиеттер тізімі, оның ішінде 194 атау бар.