

На правах рукописи



Мухамбетгалиев Ербол Кенжегалиулы

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
АЛЮМОСИЛИКОМАРГАНЦА ИЗ ВЫСОКОКРЕМНИСТОЙ
МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ И ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ**

05.16.02 - Metallurgy of black, colored and rare metals

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2017

Работа выполнена на кафедре пирометаллургических и литейных технологий в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)») и в Филиале Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» («РГП «НЦ КПМС РК») «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева»

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор **Роцин Василий Ефимович**

Официальные оппоненты:

Бабенко Анатолий Алексеевич, доктор технических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМет УрО РАН), ведущий научный сотрудник.

Жданов Александр Витальевич, кандидат технических наук, доцент. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»), доцент кафедры металлургии железа и сплавов.

Ведущая организация:

Общество с ограниченной ответственностью новые перспективные продукты Технология (ООО НПП Технология), г. Челябинск.

Защита диссертации состоится 25 октября 2017 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д212.298.01 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»

по адресу: 454080, г. Челябинск, пр-т. Ленина, 76, ауд. 1001 (гл. корпус).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр-т. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351)267-91-23, факс (351)267-92-28, e-mail: ye.kenzhegaliuly@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» и в сети Интернет по адресу: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229801/muhambetgaliev-erbol-kenzhegaliuly>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Шабурова Наталия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа направлена на решение актуальной проблемы по получению востребованных сталеплавильными предприятиями комплексного раскислителя на основе марганца, кремния и алюминия как наиболее универсального по составу и области применения с вовлечением в металлургический передел высокозольных углей и высококремнеземистых марганцевых руд путем исследования и разработки основ ресурсосберегающей технологии.

Теоретические исследования в области термодинамики позволили впервые определить термодинамические константы ряда соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn (стандартную энтальпию образования, стандартную энтропию, энтальпию и энтропию плавления) и установить температурные зависимости теплоёмкости этих соединений в твёрдом и жидком состояниях с применением полуэмпирических методов расчёта. Определены закономерности фазовых равновесий и физико-химические особенности объектов решаемой проблемы, в частности: используя расчетные термодинамические данные, определено фазовое строение металлической системы Fe-Si-Al-Mn, моделирующей составы различных марок алюмосиликомарганца; для определения нормативных фазовых составов металлов аналитически описаны её элементарные тетраэдры; рассчитана энергия активации процессов методом неизотермической кинетики, изучены фазовые превращения шихтовых материалов методами неизотермической и изотермической кинетики процессов превращений при нагреве шихты; изучены металлургические свойства высокозольного угля в смеси с марганцевой рудой.

На основе полученных расчётных и экспериментальных данных разработаны основы технологии выплавки различных марок комплексного ферросплава – алюмосиликомарганца с применением высококремнистых марганцевых руд и высокозольных углей (техногенных отходов). Крупнолабораторными испытаниями показана возможность получения комплексного сплава с низкой себестоимостью за счет вовлечения в производство высокозольных углей, мало применяемых в энергетических целях, и высококремнистых марганцевых руд. Отработаны электрический и технологический режимы плавки. Показана применимость стабилизированного комплексного сплава при раскислении рядовой марки стали.

Актуальность работы. Постоянно повышающийся спрос на качественные марки стали способствует увеличению производства ферросплавов, в частности, комплексных сплавов на основе марганца, кремния и алюминия, являющихся тремя основными элементами-раскислителями стали. В условиях возрастающего дефицита качественного марганцеворудного сырья и коксующихся углей перед ферросплавными предприятиями остро стоят вопросы поиска эффективных технологий переработки некондиционных марганцевых руд и использования высокозольных каменных углей. В этой связи особую актуальность приобретает разработка технологии получения комплексного сплава-раскислителя алюмосиликомарганец из некондиционных марганцевых руд и неиспользуемых в энергетике высокозольных углей.

Одним из существенных недостатков, сдерживающих широкое применение сплава алюмосиликомарганца для раскисления стали, является их склонность к самопроизвольному рассыпанию и потере механической прочности при хранении. Вследствие этого в значительной мере усложняются условия хранения и транспортировки сплава. Актуальной является и задача теоретического и экспериментального обоснования оптимального состава сплавов, применяемых для раскисления стали, с целью максимизации эффекта комплексного раскисления.

В связи с этим производство комплексного сплава алюмосиликомарганца из высоко-

зольных углей и высококремнезёмистых марганцевых руд в настоящее время является весьма актуальной и своевременной научно-технической задачей.

Цель диссертационной работы: Изучение и установление общих закономерностей фазовых равновесий в металлических системах на основе марганца и разработка на их базе комплексной технологии производства алюмосиликомарганца с применением высокозольного угля и высококремнистых марганцевых руд месторождения «Западный Камыс» (Республика Казахстан). Исследование технологических и металлургических характеристик исходных и конечных продуктов в процессе получения алюмосиликомарганца.

*Поставленная цель достигалась решением следующих **задач:***

1. Определение неизвестных термодинамических параметров соединений, входящих в металлическую систему Fe-Si-Al-Mn, с установлением их температурной зависимости теплоёмкости, энтальпии и энтропии плавления.

2. Изучение особенностей фазового строения четырехкомпонентной металлической системы Fe-Si-Al-Mn для установления областей составов, непосредственно характеризующих составы различных марок алюмосиликомарганца.

3. Изучение физико-химических свойств и фазовых превращений в высокозольных углях и в их смесях с марганцевой рудой при изменении температуры.

4. Изучение кинетики процессов в изотермических и неизотермических условиях в шихтовой смеси.

5. Изучение металлургических свойств высокозольных углей и шихт на их основе (удельное электросопротивление, усадка, петрографический, рентгенофазовый анализы).

6. Разработка и крупнолабораторные испытания предлагаемой технологии, применение опытного сплава при раскислении стали рядовых марок.

Научная новизна работы. В настоящей работе:

1. Расчетным методом уточнены термодинамические параметры (стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия, энтальпия и энтропия плавления, определены значения теплоёмкости в твёрдом и в жидком состояниях, выведены уравнения температурной зависимости теплоёмкости в интервале температур от 298,15°K до температуры плавления) соединений составляющих металлическую систему Fe-Si-Al-Mn.

2. Впервые изучено с помощью этих параметров фазовое строение четырехкомпонентной системы Fe-Si-Al-Mn и создана математическая модель фазовой структуры для всех элементарных политопов этой системы:

– установлено, что богатый по содержанию алюминия алюмосиликомарганец, полученный из высокозольного угля и высококремнезёмистых марганцевых руд, расположен в области соединений $\text{FeAl}_3\text{-Al-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, а составы бедного по содержанию алюминия алюмосиликомарганца смещаются вглубь четверной системы от вершины Si за генеральную плоскость $\text{FeSi}_2\text{-MnSi}_2\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ области соединений $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$;

– установлено, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объёмами, что свидетельствует об их повышенной устойчивости и технологической предсказуемости.

3. Впервые методом неизотермической кинетики получены экспериментальные данные и установлены численные значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве высококремнезёмистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и её смеси с высокозольным углем разреза Борлы (РК). Диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии восстановителя в виде высокозольного угля,

протекают с меньшими энергетическими затратами. Так, значения кажущейся энергии активации в интервале температур 560...590°C для смеси марганцевой руды с восстановителем в виде высокозольного угля – $E_{\text{акт}} = 10,44$ кДж/моль, для марганцевой руды без добавок угля – $E_{\text{акт}} = 27,93$ кДж/моль.

4. Изучение кинетики процессов в изотермических и неизотермических условиях позволило установить различия в их протекании. Установлено, что для марганцевой руды степени превращений совпадают в обоих случаях в пределах 5...15% во всем исследованном интервале температур. В случае с борлинским углем и смеси на его основе совпадение наблюдается только в интервале температур 600...800°C. Ниже этих температур степень превращения в изотермических условиях выше, при высоких температурах наблюдается обратная картина.

5. Изучены температурная зависимость удельного электросопротивления (УЭС), а также усадка и температура начала размягчения шихт для выплавки алюмосиликомарганца с использованием в составе шихты нового вида восстановителя – высокозольного угля. При этом значения УЭС шихты с применением высокозольного угля при температуре 900°C составило 1 Ом·м, а температура начала размягчения – 1000...1150°C.

6. Определены фазовые составляющие сплава.

Новизна разработанной технологии подтверждена двумя инновационными патентами на изобретения РК: №25108, Заявка №2010/1180.1, от 24.09.2010. «Шихта для выплавки алюмосиликомарганца в руднотермической печи»; №26607, бюлл. №12 от 25.12.2012. «Сплав «Алюмосиликомарганец». Получено уведомление о положительном результате формальной экспертизы заявки на патент РК №2015/1374.1 от 27.11.2015.

Практическая значимость работы. На основании полученных в диссертации результатов разработаны основы ресурсосберегающей технологии получения алюмосиликомарганца из высокозольных углей и высококремнистой марганцевой руды. Осуществлены крупнолабораторные испытания разработанной технологии. Путем введения в состав колоши незначительного количества глиноземистых брикетов показана возможность получения алюмосиликомарганца с высоким (до 35%) содержанием алюминия в составе сплава. Достигнутым техническим результатом разработанной технологии получения алюмосиликомарганца является повышение степени извлечения основных элементов шихты в сплав: кремния – 87%, алюминия – 85%, марганца – 92% с получением кондиционного по химическому составу и стабильного от рассыпания сплава. Показана возможность улучшения электрических и технологических режимов плавки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты расчётов термодинамических параметров соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn (стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия, энтальпия и энтропия плавления, температурная зависимость теплоёмкости), отсутствующие в справочной литературе.

2. Результаты изучения фазового строения системы Fe-Si-Al-Mn и математические модели её элементарных тетраэдров.

3. Результаты исследований методами неизотермической и изотермической кинетики процессов превращений при нагреве высокозольного угля в смеси с марганцевой рудой.

4. Результаты экспериментальных исследований металлургических свойств высокозольного угля и смеси с марганцевой рудой (удельное электросопротивление, усадка и температура начала размягчения шихт, петрографический, рентгенофазовый анализы).

5. Результаты крупнолабораторных испытаний по выплавке алюмосиликомарганца из

борлинских и сарыадырских высокозольных углей и высококремнистой марганцевой руды с получением стабилизированного сплава.

6. Результаты раскисления стали рядовых марок опытным сплавом алюмосиликомарганцем.

Степень достоверности полученных результатов. Обоснованность и достоверность полученных результатов базируется на проведении исследований на современных сертифицированных приборах и установках по гостированным методикам и на подтверждении теоретических и лабораторных данных крупно-лабораторными испытаниями.

Личный вклад автора. Непосредственное участие в исследовании фазовых равновесий в металлической системе с использованием термодинамически-диаграммного анализа, кинетических процессов, протекающих при нагреве высококремнеземистой марганцевой руды и её смеси с высокозольным углем; в подготовке и проведении лабораторных, крупнолабораторных исследований по разработке теоретических и технологических основ получения алюмосиликомарганца; анализе и интерпретации полученных результатов.

Апробация результатов работы. Основные материалы диссертационной работы доложены и отражены в следующих публикациях: 3-я Международная Казахстанская металлургическая конференция «Казахстанской Магнитке 50 лет» (Темиртау, 2010), Международная научно-практическая конференция «Научно-технический прогресс: техника, технология, образование» (Актобе, 2010), Международная научно-практическая конференция Абишевские чтения-2011 «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Караганда, 2011), Научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2011), Международная научно-практическая конференция «Наука. Развитие. Прогресс» (Киев, 2011), The 13th International Ferrous Alloys Congress – INFACON XIII «Efficient Technologies in Ferrous Alloy Industry» (Almaty, 2013), IX Międzynarodowej Naukowej - praktycznej konferencji «Wykształcenie I nauka bez granic – 2013» (Przemysl, 2013), XVI Международная научная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск-Магнитогорск, 2015), VI Международная научно-техническая конференция «Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование» (Минск, 2016), Международная научно-практическая конференция «Переработка промышленных отходов, как залог экологической безопасности» (Павлодар, 2016).

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 20 печатных работах, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 инновационных патента Республики Казахстан.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и приложений. Диссертация изложена на 184 страницах машинописного текста, включая 46 рисунков, 63 таблиц, и список использованных источников из 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении проведена оценка состояния и сути решаемой проблемы по теме диссертации, аргументирована актуальность и своевременность исследований в данном направлении. Сформулированы основные цели и задачи исследований, приведена научная и практическая новизна работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ ранее использованных шихтовых материалов при выплавке комплексного сплава АМС. Приведены отличия в физико-химических свойствах ранее использовавшихся экибастузских с борлинскими углями, запасы по отвальным углям. Проанализированные данные послужили основанием для определения направленности исследований и постановки задач для осуществления целей диссертации.

Определение неизвестных термодинамических параметров соединений, входящих в металлическую систему Fe-Si-Al-Mn, с установлением их температурной зависимости теплоёмкости, энтальпии и энтропии плавления. Исследование и установление особенностей фазовых равновесий в металлических системах на основе марганца и разработка на их базе комплексной технологии производства алюмосиликомарганца с применением высокозольного угля и высококремнистых марганцевых руд месторождения «Западный Камыс» РК. Изучение физико-химических, технологических свойств и осуществление металлургической оценки исходного сырья с целью пригодности их применения, апробация достигнутых результатов – все это в целом стало основными объектами исследований для разработки ресурсосберегающей комплексной технологии получения алюмосиликомарганца. На основании выполненного анализа определены и сформулированы цель работы и основные задачи исследования.

Во второй главе с использованием теоретических методов расчёта рассчитаны и уточнены стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия, выведены температурные зависимости теплоёмкости для твёрдого и жидкого состояний, а также вычислены энтальпия и энтропия плавления соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn.

Теплоты образования $\Delta H_{f, 298,15}^0$, или тепловые эффекты реакций, имеют существенное значение для оценки изобарных потенциалов. Некоторые косвенные методы их определения не являются достаточно надёжными, поэтому в настоящей работе применили, по возможности, большее число способов.

Для определения стандартной энтальпии образования применили следующие методы: метод В.А. Киреева, представляющий зависимость $\Delta H_{f, 298,15}^0$ однотипных соединений от их молекулярной массы; правило термохимической логарифмики А.Ф. Капустинского, согласно которому $\Delta H_{f, 298,15}^0$ соединения рассматривается как линейная функция логарифма порядкового номера элемента; метод Е.А. Букетова и В.П. Малышева, представляющий зависимость энтальпии образования соединений от десятичного логарифма эквивалентного потенциала (уточнение правила термохимической логарифмики); метод Л.А. Резницкого, характеризующийся линейной зависимостью $\Delta H_{f, 298,15}^0$ от нормального электродного потенциала катиона; метод В.П. Шишкина, позволяющий определить $\Delta H_{f, 298,15}^0$ с помощью эквивалентного ионизационного потенциала. Рассчитанные и уточненные значения $\Delta H_{f, 298,15}^0$ соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ и их средняя оценка приведены в таблице 1.

Для определения стандартной энтропии $S_{298,15}^0$ соединений, для которых отсутствуют данные в справочной литературе, применили следующие известные методы: метод аддитивности, основанный на суммировании энтропий твёрдых компонентов с учётом числа атомов в соединении; метод В.А. Киреева, представляющий зависимость $S_{298,15}^0$ однотипных соединений от их молекулярной массы; Тредвел и Модерли определили линейную зависимость энтропии от молярной массы элемента катиона; Р.Р. Веннер предложил вычисление $S_{298,15}^0$ через десятичный логарифм молекулярной массы соединения; формула Истмена (Eastman) позволяет найти $S_{298,15}^0$ через число атомов в молекуле соединения, молекулярную массу, температуру плавления и плотность соединения; метод Д.Ш. Цагарейшвили (уточнённый вариант формулы Истмена), а также методы, предложенные Н.Н. Дрозиным и Герцем.

Рассчитанные значения $S_{298,15}^0$ и их средняя оценка вышеприведенными методами сведены в таблицу 2.

Таблица 1 – Оценка стандартной энтальпии образования соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$

Соединение	$\Delta H_{f,298,15}^0$ (Дж/моль)					
	по А.Ф. Капустинскому	по Е.А. Букетову и В.П. Малышеву	по Л.А. Резницкому	по В.П. Шишочкину	по В.А. Кирееву	$\Delta H_{f,298,15}^0$ сред.
Fe_2Si	-90298,35*	-65221,11*	-36080,51	-90379,37*	-429112,54	-81966,27
$Mn_{11}Si_{19}$	-926764,47*	–	–	- 954573,42*	- 1432850,53	-940668,95

Примечание – * – значения $\Delta H_{f,298,15}^0$, используемые для усреднения.

Для определения теплоёмкости в твёрдом состоянии применили метод Л.И. Ивановой, связывающий теплоёмкость твёрдого соединения с температурой первого фазового перехода $T_{перев}$ (обычно температура плавления).

Таблица 2 – Оценка стандартной энтропии соединений: $FeAl$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, Fe_3Al , $FeAl_2$, $MnAl_4$, $MnAl_6$, Fe_2Si , $Mn_{11}Si_{19}$

Соединение	$S_{298,15}^0$ Дж/(моль·К)									
	по Тредвелу и Модерли	по Р.Р. Веннеру	по Аддитивности	по В.А. Кирееву	по Истмену (Eastman)		по Д.Ш. Цага-рейшв или	по Н.Н. Дрозину	по Герцу	$S_{298,15}^0$ сред.
					I вариант	II вариант				
$FeAl$	-	-	55,5*	-	51,4	51,4	57,9*	-	65,6	56,7
Fe_2Al_5	-	-	196,0*	-	167,2	167,0	190,3*	-	206,3*	197,5
$FeAl_3$	-	-	112,2*	-	96,4	96,3	109,6*	-	121,5	110,9
Fe_3Al	-	-	109,8	-	134,2*	134,1*	147,6	-	127,4	134,2
$FeAl_2$	-	-	83,8*	-	73,0	72,9	82,9*	-	94,1	83,4
$MnAl_4$	-	-	145,4*	-	134,5	134,3	150,6*	-	143,0*	146,3
$MnAl_6$	-	-	202,1	-	194,7*	194,5*	217,3	-	170,7	194,6
Fe_2Si	-	-	73,1	-	78,2*	78,1*	87,9	-	104,0	78,1
$Mn_{11}Si_{19}$	608,5*	615,7*	709,8	616,6*	746,8	745,9	845,0	609,9*	973,0	612,7

Примечание – * – значения $S_{298,15}^0$, используемые для усреднения.

Для определения теплоёмкости соединений в жидком состоянии применили метод Неймана-Коппа, основанный на аддитивном вкладе различных атомов в молекулярную теплоёмкость соединения. Получены следующие значения:

- значения теплоёмкости в жидком состоянии для соединений, входящих в четверную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $C_{p, FeAl}^{жк}=72,0$; $C_{p, Fe_2Al_5}^{жк}=236,8$; $C_{p, FeAl_3}^{жк}=133,9$; $C_{p, Fe_2Si}^{жк}=111,7$; $C_{p, Fe_5Si_3}^{жк}=294,1$; $C_{p, FeSi}^{жк}=70,7$; $C_{p, FeSi_2}^{жк}=100,4$; $C_{p, MnAl_4}^{жк}=169,9$; $C_{p, MnAl_6}^{жк}=231,8$; $C_{p, MnSi}^{жк}=75,7$; $C_{p, Mn_5Si_3}^{жк}=319,2$; $C_{p, Mn_3Si}^{жк}=167,8$; $C_{p, Fe_3Al}^{жк}=154,0$; $C_{p, Fe_3Si}^{жк}=152,7$; $C_{p, FeAl_2}^{жк}=102,9$; $C_{p, Mn_{11}Si_{19}}^{жк}=1070,7$;

- энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$ соединений четырехкомпонентной системы Fe-Si-Al-Mn, кДж/моль: $\Delta H_{пл, FeAl}=92,9$; $\Delta H_{пл, Fe_2Al_5}=100,1$; $\Delta H_{пл, FeAl_3}=98,8$; $\Delta H_{пл, Fe_2Si}=103,9$; $\Delta H_{пл, Fe_5Si_3}=92,7$; $\Delta H_{пл, FeSi}=122,8$; $\Delta H_{пл, FeSi_2}=83,0$; $\Delta H_{пл, MnAl_4}=69,2$; $\Delta H_{пл, MnAl_6}=59,9$; $\Delta H_{пл, MnSi}=109,8$; $\Delta H_{пл, Mn_5Si_3}=110,8$; $\Delta H_{пл, Mn_3Si}=91,3$; $\Delta H_{пл, Fe_3Al}=47,5$; $\Delta H_{пл, Fe_3Si}=97,2$; $\Delta H_{пл, FeAl_2}=98,4$; $\Delta H_{пл, Mn_{11}Si_{19}(MnSi_{1,727})}=97,7$;

- энтропия плавления $\Delta S_{пл}$ соединений, входящих в четырехкомпонентную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $\Delta S_{пл, FeAl}=68,0$; $\Delta S_{пл, Fe_2Al_5}=69,3$; $\Delta S_{пл, FeAl_3}=69,1$; $\Delta S_{пл, Fe_2Si}=70,0$; $\Delta S_{пл, Fe_5Si_3}=68,0$; $\Delta S_{пл, FeSi}=72,9$; $\Delta S_{пл, FeSi_2}=66,1$; $\Delta S_{пл, MnAl_4}=63,2$; $\Delta S_{пл, MnAl_6}=61,0$; $\Delta S_{пл, MnSi}=70,9$; $\Delta S_{пл, Mn_5Si_3}=71,1$; $\Delta S_{пл, Mn_3Si}=67,7$; $\Delta S_{пл, Fe_3Al}=57,5$; $\Delta S_{пл, Fe_3Si}=68,8$; $\Delta S_{пл, FeAl_2}=69,0$; $\Delta S_{пл, Mn_{11}Si_{19}(MnSi_{1,727})}=68,9$.

Таким образом, на основе теоретических (полуэмпирических) методов расчёта уточнены термодинамические константы неорганических соединений, необходимые для проведения тетраэдрации системы Fe-Si-Al-Mn.

В третьей главе методом термодинамически-диаграммного анализа (ТДА) осуществлены углубленные теоретические исследования по установлению фазового строения системы Fe-Si-Al-Mn в субсолидусной области, являющейся модельной для различных марок алюмосиликомарганца. При исследовании системы Fe-Si-Al-Mn методом ТДА исходили из разбивки граничных подсистем на элементарные треугольники, образующихся конгруэнтно плавящимися соединениями. Основываясь на результатах триангуляции четырех тройных систем, элементарные тетраэдры исходной системы Fe-Si-Al-Mn вывели путем выписывания подобных (отличающиеся одним компонентом из трех) из общего ряда треугольников составляющих подсистемы. Затем посредством суммирования этих треугольников был выведен результирующий тетраэдр исследуемой четверной системы (рисунок 1). Таким образом, изученные фазовые равновесия четверной металлической системы Fe-Si-Al-Mn, моделирующей состава различных марок алюмосиликомарганца, привели к тому, что она состоит из 22 элементарных тетраэдров (в скобках приводятся их объёмы в долях относительно общего объема системы, равного 1):

1. Fe_2Al_5 -Mn-MnAl ₄ -Mn ₃ Si	(0,043701)	12. Fe_3Al - Fe_2Si - $FeAl$ -Mn	(0,037584)
2. Fe_2Al_5 -MnAl ₄ -Mn ₃ Si-Mn ₅ Si ₃	(0,026755)	13. $FeAl$ - Fe_2Si - $FeAl_2$ -Mn	(0,033288)
3. Fe_2Al_5 - $FeAl_3$ -MnAl ₄ -Mn ₅ Si ₃	(0,003537)	14. $FeAl_2$ - Fe_2Si - Fe_2Al_5 -Mn	(0,011180)
4. MnAl ₄ - $FeAl_3$ -MnAl ₆ -Mn ₅ Si ₃	(0,008045)	15. Fe_2Si - Fe_2Al_5 -Mn-Mn ₃ Si	(0,063649)
5. MnAl ₆ - $FeAl_3$ -Al-Mn ₅ Si ₃	(0,024282)	16. Fe_2Si - Fe_2Al_5 -Mn ₃ Si-Mn ₅ Si ₃	(0,038967)
6. Fe_2Al_5 -MnSi-Al-Mn ₅ Si ₃	(0,046901)	17. Fe_2Si - Fe_2Al_5 -Mn ₅ Si ₃ -MnSi	(0,045267)
7. Fe_2Al_5 -Al-MnSi-Mn ₁₁ Si ₁₉	(0,059175)	18. Fe_2Si - Fe_5Si_3 - Fe_2Al_5 -MnSi	(0,011175)
8. Fe_2Al_5 - $FeAl_3$ -Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	(0,023722)	19. Fe_5Si_3 - $FeSi$ - Fe_2Al_5 -MnSi	(0,037221)
9. $FeAl_3$ -Al-Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	(0,216811)	20. $FeSi$ - Fe_2Al_5 -MnSi-Mn ₁₁ Si ₁₉	(0,047558)
10. Fe- Fe_3Al - Fe_3Si -Mn	(0,019915)	21. Fe_2Al_5 - $FeSi$ - $FeSi_2$ -Mn ₁₁ Si ₁₉	(0,048469)
11. Fe_3Al - Fe_3Si - Fe_2Si -Mn	(0,007956)	22. Fe_2Al_5 - $FeSi_2$ -Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	(0,144842)

Разбивка общей системы осуществлена с учетом конгруэнтно плавящихся соединений

и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры. Сумма относительных объёмов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность осуществленной тетраэдрации.

Практическое применение результатов термодинамически-диаграммного анализа (ТДА) к составам различных марок алюмосиликомарганца сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых ограничиваются их составы, а нормативное распределение первичных фаз между вторичными соединениями для них равны 100% рассматриваемого тетраэдра. Ориентируясь на нормативное распределение первичных фаз между соединениями (вторичными фазами), находящимися на вершинах данного тетраэдра, можно дать металлургическую оценку расплавов. В результате выяснилось, что богатый по содержанию алюминия алюмосиликомарганец, полученный из высокозольного угля и высококремнезёмистых железомарганцевых руд, расположен в области соединений $\text{FeAl}_3\text{-Al-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, а составы бедного по содержанию алюминия алюмосиликомарганца смещаются вглубь четверной системы от вершины Si за генеральную плоскость $\text{FeSi}_2\text{-MnSi}_2\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ области соединений $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$.

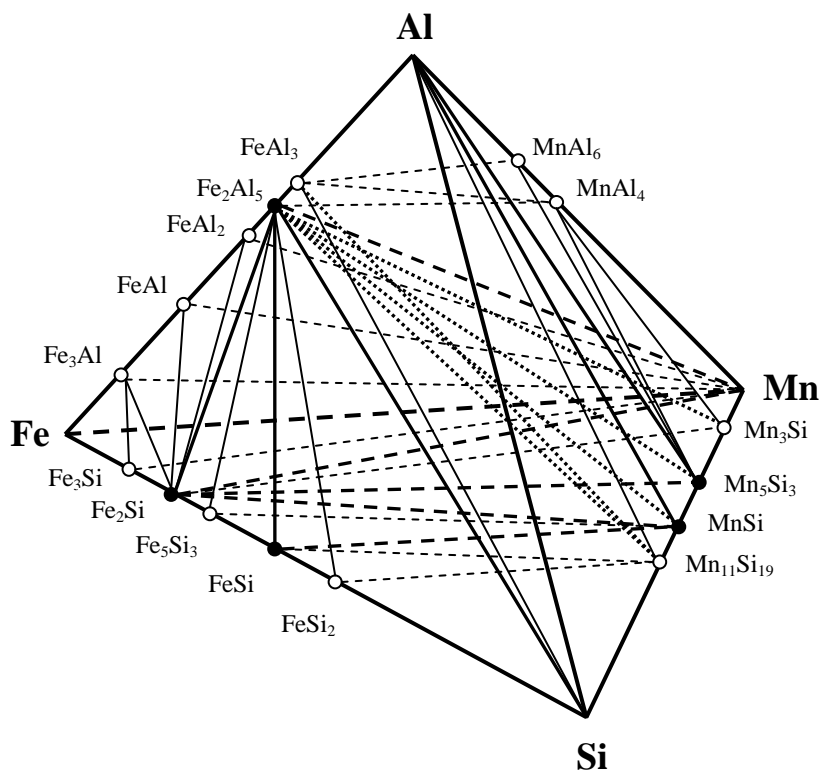


Рисунок 1 – Тетраэдрация металлической системы Fe-Si-Al-Mn

Установлено, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объёмами, что свидетельствует об их повышенной устойчивости и технологически предсказуемости.

Для определения технологичности образующихся сплавов в процессе плавки по разным технологиям пересчитали их средневзвешенные составы на четыре основных элемента системы Fe-Si-Al-Mn, которые приведены в таблице 3.

В четвертой главе оценивается пригодность высокозольных углей и высококремнезёмистой марганцевой руды для производства алюмосиликомарганца. Для минералогическо-петрографических исследований использовались представительные пробы каждого из исследуемых компонентов шихты.

В результате исследований минералогического состава пробы высококремнезёмистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» посредством рентгенофазового анализа установлено, что основными фазами являются пиролюзит (MnO_2), вернадит ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), кварц, гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), кальцит.

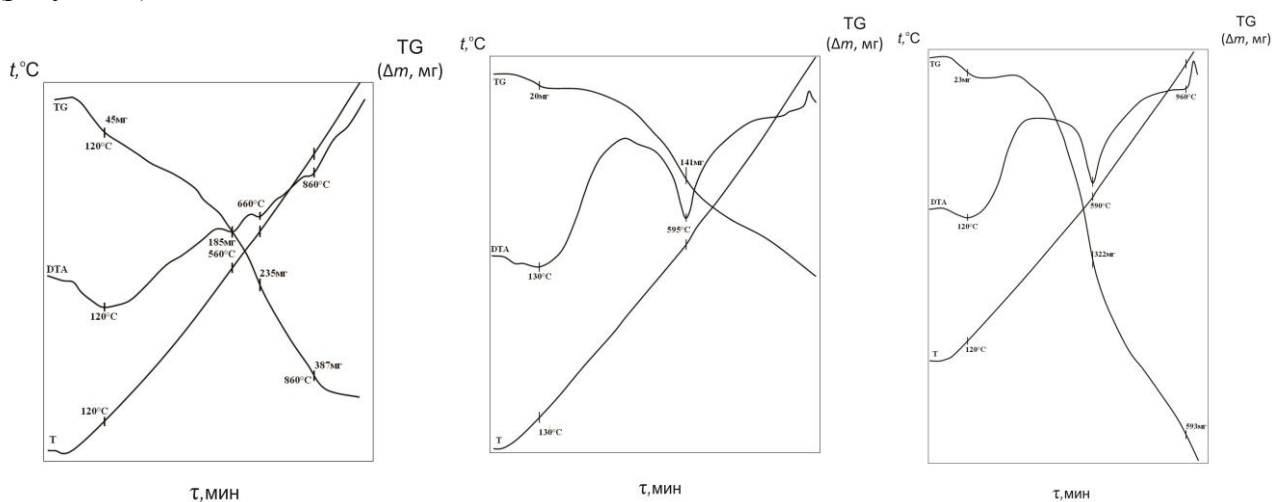
Таблица 3 – Средневзвешенный химический состав алюмосиликомарганца, получаемого по различным технологиям и перечень тетраэдров, в которых они располагаются

Марка сплава	Fe	Si	Al	Mn	Тетраэдр	Объем
по технологии получения АМС						
АМС-1	18	47	14	21	$Fe_2Al_5-FeSi_2-Si-Mn_{11}Si_{19}$	0,144842
АМС-2	15	50	10	25	$Fe_2Al_5-FeSi_2-Si-Mn_{11}Si_{19}$	0,144842
АМС-3	14	40	5,5	40,5	$Fe_2Al_5-FeSi-FeSi_2-Mn_{11}Si_{19}$	0,048469
по технологии получения алюмосиликомарганца						
AlSiMn-10	15	50	25	10	$FeAl_3-Al-Si-Mn_{11}Si_{19}$	0,216811
AlSiMn-20	20	45	15	20	$Fe_2Al_5-FeSi_2-Si-Mn_{11}Si_{19}$	0,144842
AlSiMn-30	20	40	10	30	$Fe_2Al_5-FeSi_2-Si-Mn_{11}Si_{19}$	0,144842

Более детальному минералого-петрографическому исследованию были подвергнуты представительные пробы высокозольного угля месторождения Борлы. По данным рентгенофазового анализа в представительной пробе высокозольного угля месторождения Борлы обнаружены следующие минералы: каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) и кварц ($\alpha - SiO_2$).

Петрографический состав углей разрезов Борлы и Сарыадыр показывает повышенное содержание отощающих микрокомпонентов в чистом угле (21-24% фюзинита, 22-35% семифюзинита), что наряду с низким содержанием плавких компонентов (5-10% лейптинита, 15-36% витринита) практически будет исключать спекание данных видов углистого сырья при высоких температурах.

Для изучения процессов, протекающих при карботермическом производстве алюмосиликомарганца, были проведены дериватографические исследования шихтовых материалов (рисунок 2).



а – марганцевой руды; б – высокозольного угля; в – их смеси

Рисунок 2 – Дериватограммы

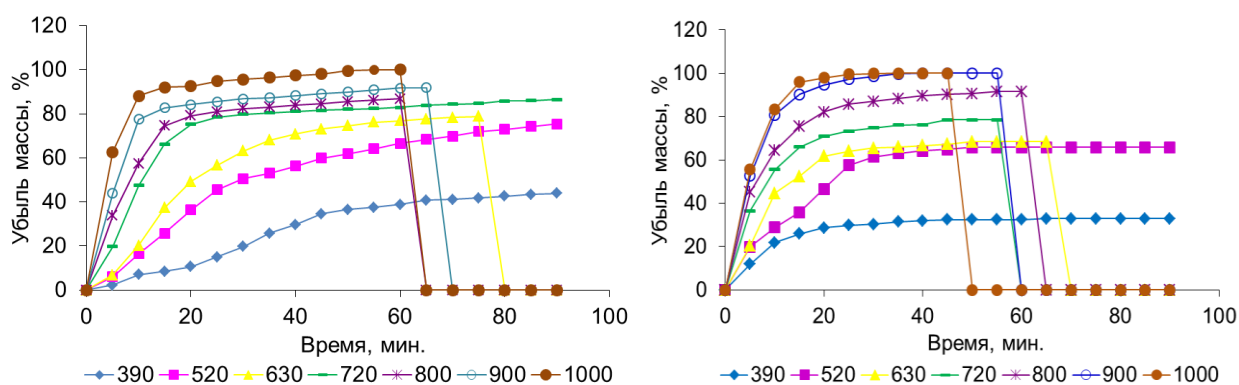
На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления построены зависимости в координатах $\ln \Delta t - 1/T$ для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\ln \Delta t - 1/T$ рассчитаны величины кажущейся энергии активации ($E_{акт}$) процессов для соответствующих пиков на дериватограммах. Результаты расчета приведены в таблице 4.

Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов, сопровождающихся пиками на кривых ДТА марганцевой руды и смеси, позволяет утверждать, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии восстановителя в виде высокозольного угля, протекают с меньшими энергетическими затратами, что должно благоприятствовать восстановлению кремния, алюминия и марганца в состав сплава.

Таблица 4 – Значения кажущейся энергии активации при нагреве различных материалов, рассчитанные по методике Пилояна

Материал	Уравнение	Коэфф. коррел., R	$E_{акт}$, кДж/моль
Высокозольный уголь	$Y_{120} = -1,0509 \cdot X + 3,8275$	0,878	1,845
	$Y_{120-2} = -1,0569 \cdot X + 4,4603$	0,925	1,855
	$Y_{590} = -8,8381 \cdot X + 12,045$	0,976	15,51
	$Y_{590-2} = -9,534 \cdot X + 13,333$	0,972	16,74
Марганцевая руда	$Y_{140} = -1,4427 \cdot X + 5,2256$	0,859	2,532
	$Y_{560} = -15,91 \cdot X + 19,841$	0,92	27,93
	$Y_{660} = -51,493 \cdot X + 55,952$	0,854	90,39
	$Y_{850} = -35,02 \cdot X + 32,814$	0,862	61,47
Смесь угля и руды	$Y_{120} = -0,5073 \cdot X + 2,3104$	0,906	0,891
	$Y_{120-2} = -0,6935 \cdot X + 3,561$	0,975	1,217
	$Y_{590} = -5,9493 \cdot X + 8,5658$	0,939	10,44
	$Y_{590-2} = -4,9092 \cdot X + 7,7145$	0,979	8,618
	$Y_{970} = -41,301 \cdot X + 34,938$	0,81	72,5

Для определения достоверности и значимости результатов, полученных в неизотермических условиях, и нахождения соотношения между кинетическими характеристиками изотермического и неизотермического экспериментов была проведена серия опытов по изучению кинетики процессов, протекающих в шихтовых материалах при изотермических условиях. Изотермы убыли массы исследуемых материалов приведены на рисунке 3.



а – высокозольного угля; б – марганцевой руды

Рисунок 3 – Изотермы убыли массы при изотермических условиях

Степень превращения, измеряемая в неизотермическом эксперименте, может отли-

часть от степени превращения, полученной в изотермических условиях. В таблице 5 показана тенденция изменения различия в степени превращения (%) исследуемых материалов и их смеси.

Таблица 5 – Отличия изотермической (изотермы рисунки 4.12 – 4.14) от неизотермической (дериватограммы рисунки 4.5, 4.6, таблица 4.3) степени превращения

Материал	Температура, °С	400	500	600	700	800	900	1000
Марганцевая руда месторождения Западный Камыс	Убыль массы в изотермических условиях, %	2,92	5,85	6,08	6,98	8,13	8,88	8,88
	Убыль массы в неизотермических условиях, %	2,38	3,14	4,18	5,92	7,14	8,29	8,47
	Разница, %	18,5	46,34	31,82	15,16	12,21	6,63	4,63
Высокозольный уголь месторождения Борлы	Убыль массы в изотермических условиях, %	9,32	16,32	17,06	18,74	18,82	19,91	21,67
	Убыль массы в неизотермических условиях, %	2,34	6,34	14,34	18,51	20,85	23,4	26,6
	Разница, %	74,88	61,15	15,95	1,25	-10,81	-17,5	-22,8
Смесь угля с рудой	Убыль массы в изотермических условиях, %	10,8	14,77	16	17,28	17,93	19,13	20,09
	Убыль массы в неизотермических условиях, %	4,52	8,54	14,5	18,3	20,6	23,11	26,13
	Разница, %	58,15	42,19	9,35	-5,93	-14,9	-20,8	-30,1

Обработав результаты термической деструкции борлинского угля в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(\tau)$, рассчитали константу скорости для каждой изотерм. По рассчитанным значениям константы скорости построили график в координатах константа скорости – обратная температура, который свидетельствует о том, что термическая деструкция не представляет собой единый химический процесс, а состоит, по крайней мере, из двух процессов с различными энергиями активации (рисунок 4). Криволинейные участки температурной зависимости изменения константы скорости от обратной температуры свидетельствуют о том, что как при низких, так и при высоких температурах разложение углей не является реакцией первого порядка.

Процесс разложения высокозольного борлинского угля можно разделить на три этапа. Первый этап заключается в скрытой внутренней перегруппировке атомов внутри макромолекулы углей без значительного газовыделения. С точки зрения кинетики в этой области температур происходит образование активного комплекса. Второй этап термической деструкции заключается в разрушении макромолекулы угля с отщеплением боковых группировок атомов. Этот процесс подчиняется уравнению реакции первого порядка. Третий этап включает реакции разложения и поликонденсации и сопровождается ростом углеродных сеток и их

пространственной упорядоченности.

Опыты по изучению электросопротивления реальных составов шихт для получения алюмосиликомарганца в сравнении с традиционными шихтовыми смесями используемые при выплавке силикомарганца и ферросиликоалюминия проводили по известной методике Института металлургии Уральского отделения РАН.

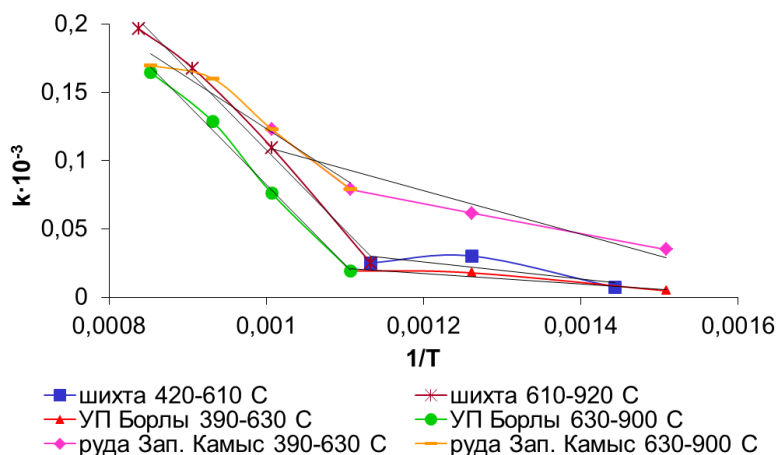


Рисунок 4 – Зависимость изменения константы скорости от обратной температуры

Методика позволяет определять электросопротивление при температурах до 1800°C в насыпном слое с одновременной фиксацией степени их размягчения (усадки). Исследуемые шихтовые смеси различных вариантов составляли из высокозольного угля месторождения Борлы и марганцевой руды месторождения Западный Камыс.

Установлено, что до температуры 300°C удельные электросопротивления обоих вариантов шихты алюмосиликомарганца и шихтовой смеси для выплавки силикомарганца примерно одинаковы. Шихта для выплавки ферросиликоалюминия по сравнению с остальными до 700°C имеет наибольшее удельное электросопротивление, которое монотонно уменьшается и уже при достижении 800...850°C как и шихтовая смесь второго варианта (до 22,5% марганцевой руды) теряет сопротивление. Это обусловлено началом процесса размягчения марганцеворудной составляющей шихты. Для шихтовой смеси первого варианта до температуры 600°C наблюдается аналогичная картина, однако в отличие от второго варианта при достижении температуры 900°C она имеет сопротивление 1 Ом·м, тогда как во втором варианте шихта имела сопротивление при температуре 800°C – 0,5 Ом·м. Столь резкое отличие объясняется различием в соотношении составляющих компонентов исследуемых шихтовых смесей. На температурном отрезке 900...1100°C наблюдается резкое снижение сопротивления шихты до 0,3 Ом·м. В интервале температур 1000...1150°C начинаются процессы шлакообразования, что обуславливает дальнейшее более интенсивное снижение УЭС (рисунок 5, а).

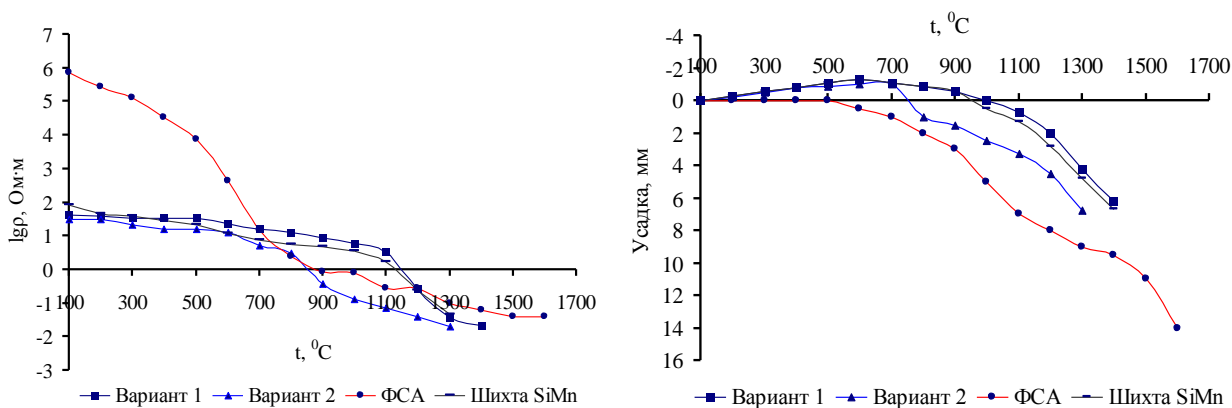


Рисунок 5 – УЭС различных шихтовых смесей (а) и их кривые размягчения (б)

При высоких температурах проявляется влияние размягчения рудной части шихты на

электросопротивление, выражающееся резким уменьшением последнего (рисунок 5, б).

Результаты исследований показали, что величина электросопротивления шихты, при неизотермическом нагреве до высоких температур в значительной мере зависит от химического и минералогического состава шихт, а также от процессов фазовых превращений в пробе. Таким образом, изучение фазовых превращений и изменения удельного электросопротивления в шихтовых материалах для плавки алюмосиликомарганца позволило выявить, что определяющим в поведении шихтовых материалов при электроплавке являются свойства высокозольного угля. Отмечено повышенное сопротивление шихты при использовании высокозольных углей и углистых пород в отличие от традиционных шихт выплавки силикомарганца, что является положительным фактором при выплавке комплексного ферросплава бесшлаковым процессом.

В пятой главе изложены результаты крупнолабораторных испытаний по выплавке алюмосиликомарганца с использованием различных высокозольных углей в рудно-термической электропечи с трансформатором мощностью 0,2 МВ·А, изучен фазовый состав опытного сплава, проведена апробация сплава при раскислении рядовой марки стали.

На стадии металлургического опробования технологии выплавки алюмосиликомарганца были проведены шесть кампаний в зависимости от используемого шихтового материала и их соотношения. В каждой кампании были опробованы по 3-4 варианта состава шихты с использованием экибастузских, борлинских и сарыадырских высокозольных углей в смеси с высококремнезёмистой марганцевой рудой месторождения «Западный Камыс». Также была исследована возможность применения длиннопламенного угля месторождения Шубарколь. Для регулировки технологического процесса плавки использовался кварцит месторождения Тектурмас. Процесс выплавки вели непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника с периодическим выпуском металла через каждые 2 часа в чугунные изложницы. Работа печи в целом характеризовалась равномерной газопроницаемостью шихты на колошнике по всей поверхности, глубокой посадкой электрода и относительно устойчивым электрическим режимом. Шихта сходила самосходом. Разделка леточного отверстия не вызывала затруднений, металл выходил активно. Определено, что спекаемость борлинского высокозольного угля в отличие от экибастузских углей незначительна. Это является следствием тугоплавкости золы высокозольного угля и его низкой электропроводности. Выплавка алюмосиликомарганца с использованием высокозольных углей разреза Сарыадыр отличается полным отсутствием спекания колошника.

В результате проведенных испытаний получен комплексный сплав химического состава в (% по массе): Si 32-53; Al 15,5-25; Mn 12-32; Fe 8-20; P 0,02-0,05; C 0,2-0,5. Состав сплава регулируемый. Химический состав сплава регулировали добавкой марганцевой руды в колошу шихтовых материалов. Полученный сплав алюмосиликомарганец не подвержен явлению саморассыпания вследствие низкого содержания фосфора. ТЭП выплавки алюмосиликомарганца с использованием борлинских углей приведен в таблице 6.

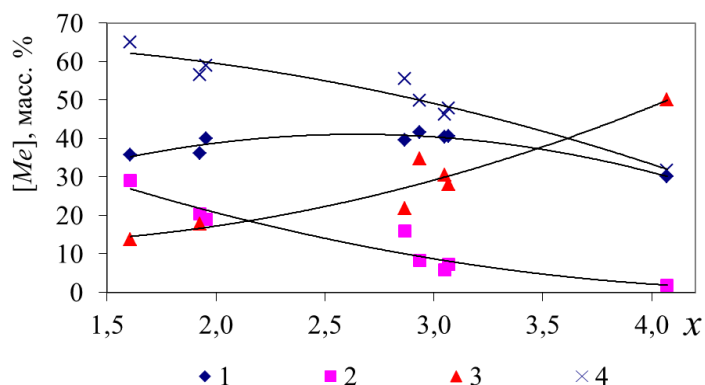
Анализ результатов ранее проведенных испытаний по выплавке сплава АМС и пяти кампаний по выплавке сплава алюмосиликомарганец позволило выявить зависимость содержания основных элементов в сплаве от соотношения суммы восстанавливаемых элементов к твердому углероду в исходной шихте $(Mn+Fe+SiO_2+Al_2O_3) / C_{тв}$ (рисунок 6). Из приведенного графика видно, что при выплавке сплава АМС работали в диапазоне 3,0 – 4,0. При выплавке алюмосиликомарганца наиболее благоприятным является диапазон 1,6 – 2,8. Данные зависимости коррелируются для шихтовых материалов при содержании марганца в пределах 18 – 25% и кремнезема 35 – 45% в марганцевой руде и в пределах зольности 40 – 50% и со-

держания глинозема в золе 20 – 35% высокозольного угля.

Таблица 6 – Техничко-экономические показатели выплавки алюмосиликомарганца в крупно-лабораторной электропечи мощностью трансформатора 0,2 МВ·А

№ п/п	Показатели	Периоды		
		1	2	3
1	Время работы, сут.	0,83	0,92	0,7
2	Количество плавков, шт	10	11	8
3	Задано шихты, кг:			
	Марганцевая руда	37	36,5	11,2
	Высокозольный уголь	234,4	160	120
	Кварцит	10,6	0	0
4	Получено металла, физ. кг	86,25	70,65	36,1
5	Химический состав металла, %			
	Mn	21	17,86	13,46
	Si	40,55	39,13	35,4
	Al	16,33	20,52	28,46
	Fe	6,86	8,48	14,78
	P	0,04	0,06	0,08
	C	0,47	0,44	0,59
6	Производительность, кг/сут	103,92	76,79	51,57
7	Средний вес плавки, кг	8,63	6,42	4,51
8	Извлечение, %			
	Mn	91,49	90,92	88,85
	Si	76,56	85,77	68,39
	Al	72	82,28	85,24
9	Расход электроэнергии, кВт·час/т	5435,4	6499,6	10637,1

Полученный сплав алюмосиликомарганец был использован при раскислении стали марки 3сп.



Содержание в масс. % в сплаве: 1-кремния, 2-алюминия, 3-марганца, 4-сумма алюминия и кремния

Рисунок 6 – Содержание кремния, марганца и алюминия в сплаве в зависимости от величины соотношения $x = (Mn+Fe+SiO_2+Al_2O_3)/C_{TB}$ в шихте

Опыты по раскислению проводили в лабораторных условиях в печи Таммана. Результаты химического анализа проб конструкционной стали марки 3сп с различным вариантом раскисления представлены в таблице 7.

Проведение металлографического исследования проб конструкционной стали 3сп с различным вариантом раскисления показало, что опытная сталь, раскисленная

комплексным сплавом алюмосиликомарганцем отличается меньшим количеством неметаллических включений (НВ) по сравнению с традиционным способом раскисления. Общая загрязненность неметаллическими включениями опытного образца раскисленного алюмосиликомарганцем составила 2,0 балла, а образца, раскисленного традиционным способом, составило 2,5 баллов. Микроструктура стали, раскисленной алюмосиликомарганцем, дендритная, характерная для литой стали. Анализ результатов испытаний позволяет рекомендовать новую технологию выплавки алюмосиликомарганца с использованием различных высокозольных углей к промышленной апробации.

Таблица 7 – Химические составы сравнительного и опытного металла

Марка стали	Вариант раскисления	Содержание, масс. %					
		C	Mn	Si	S	P	Al
Зсп (проба №1)	традиционная	0,14	0,54	0,22	0,011	0,030	0,046
Зсп (проба №2)	с алюмосиликомарганцем (опытная)	0,20	0,47	0,20	0,019	0,012	0,044
Зсп (проба №3)	с алюмосиликомарганцем (опытная)	0,18	0,44	0,21	0,016	0,013	0,049

Результаты проведенных серий крупнолабораторных испытаний показали принципиальную возможность выплавки алюмосиликомарганца регулируемого химического состава с высоким содержанием алюминия из отвальных низкофосфористых высокозольных углей месторождений Борлы и Сарыадыр и некондиционной марганцевой руды месторождения Западный Камыс.

Основные выводы

1. На основе наиболее достоверных теоретических методов расчёта при стандартной температуре рассчитаны термодинамические величины соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn и получены следующие значения:

- стандартная энтальпия образования (теплота образования) соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$, Дж/моль: $\Delta H^0_{f 298,15 Fe_2Si} = -81966,27$; $\Delta H^0_{f 298,15 Mn_{11}Si_{19}} = -940668,95$;

- стандартная энтропия бинарных соединений $FeAl$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, Fe_3Al , $FeAl_2$, $MnAl_4$, $MnAl_6$, Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$, Дж/(моль·К): $S^0_{298,15 FeAl} = 56,7$; $S^0_{298,15 Fe_2Al_5} = 197,5$; $S^0_{298,15 FeAl_3} = 110,9$; $S^0_{298,15 Fe_3Al} = 134,2$; $S^0_{298,15 FeAl_2} = 83,4$; $S^0_{298,15 MnAl_4} = 146,3$; $S^0_{298,15 MnAl_6} = 194,6$; $S^0_{298,15 Fe_2Si} = 78,1$; $S^0_{298,15 Mn_{11}Si_{19}} = 612,7$;

- выведены уравнения температурной зависимости теплоёмкости в интервале температур от 298,15°К до температуры плавления для соединений в системе Fe-Al, $MnAl_4$, $MnAl_6$, Fe_2Si , $Mn_{11}Si_{19}$ в твёрдом состоянии;

- определены значения теплоёмкости в жидком состоянии для соединений, входящих в четверную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $C^{жк}_{p, FeAl} = 72,0$; $C^{жк}_{p, Fe_2Al_5} = 236,8$; $C^{жк}_{p, FeAl_3} = 133,9$; $C^{жк}_{p, Fe_2Si} = 111,7$; $C^{жк}_{p, Fe_5Si_3} = 294,1$; $C^{жк}_{p, FeSi} = 70,7$; $C^{жк}_{p, FeSi_2} = 100,4$; $C^{жк}_{p, MnAl_4} = 169,9$; $C^{жк}_{p, MnAl_6} = 231,8$; $C^{жк}_{p, MnSi} = 75,7$; $C^{жк}_{p, Mn_5Si_3} = 319,2$; $C^{жк}_{p, Mn_3Si} = 167,8$; $C^{жк}_{p, Fe_3Al} = 154,0$; $C^{жк}_{p, Fe_3Si} = 152,7$; $C^{жк}_{p, FeAl_2} = 102,9$; $C^{жк}_{p, Mn_{11}Si_{19}} = 1070,7$;

- определена энтальпия и энтропия плавления соединений четырехкомпонентной си-

стемы Fe-Si-Al-Mn.

2. Впервые на основе справочных данных и рассчитанных термодинамических данных (для соединений с неизвестными термодинамическими данными) построена четырехкомпонентная система Fe-Si-Al-Mn и создана математическая модель её фазовой структуры.

3. Установлено, что состав богатого алюминием сплава алюмосиликомарганца Al-SiMn-10 (Fe-15; Si-50; Al-25; Mn-10) моделируется тетраэдром $\text{FeAl}_3\text{-Al-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ с большим относительным объёмом $V=0,216811$. Составы бедного по содержанию алюминия алюмосиликомарганца AlSiMn-30 (Fe-20; Si-40; Al-10; Mn-30), а также составы сплава АМС, полученных с применением углей Карагандинского и Экибастузского угольных бассейнов, смещаются вглубь четверной системы от вершины Si за генеральную плоскость $\text{FeSi}_2\text{-MnSi}_2\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ и ограничены тетраэдром $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ (относительный объём $V=0,144842$). Составы ранее выплавлявшегося сплава АМС с высоким (более 30%) содержанием марганца располагаются в области тетраэдра $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi-FeSi}_2\text{-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ с относительно малым объёмом ($V=0,048469$). Установлено, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, стремятся в области тетраэдров с относительно большим объёмом. Составы сплавов, моделируемые такими тетраэдрами, более устойчивы и технологически предсказуемы.

4. Исследованы физико-химические характеристики шихтовых материалов. Изучение петрографического состава высокозольных разновидностей углей разрезов Борлы и Сарыадыр показало повышенное содержание отошающих микрокомпонентов в чистом угле (21-24% фюзинита, 22-35% семифюзинита), что наряду с низким содержанием плавких компонентов (5-10% лейптинита, 15-36% витринита) практически будет исключать спекание данных видов углистого сырья при высоких температурах.

5. Методами неизотермической кинетики изучены и определены значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и смеси её с высокозольным углем разреза Борлы. Показано, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии восстановителя в виде высокозольного угля, протекают с меньшими энергетическими затратами. Кажущаяся энергия активации процесса уже при $560...590^\circ\text{C}$ достигает $E_{\text{акт}} = 10,44$ кДж/моль для смеси марганцевой руды и угля по сравнению с марганцевой рудой без добавок угля, где значение $E_{\text{акт}} = 27,93$ кДж/моль.

6. Изучение кинетики процессов в изотермических и неизотермических условиях позволило установить различия в их протекании. Установлено, что для марганцевой руды степени превращений совпадают в обоих случаях в пределах 5...15% во всем исследованном интервале температур. В случае с борлинским углем и смеси на его основе совпадение наблюдается только в интервале температур $600...800^\circ\text{C}$. Ниже этих температур степень превращения в изотермических условиях выше, при высоких температурах наблюдается обратная картина.

7. Проведены лабораторные исследования по измерению температурной зависимости удельного электросопротивления и размягчения шихтовых смесей на основе марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и высокозольного угля разреза Борлы (РК). Для шихтовой смеси алюмосиликомарганца установлено повышенное (1 Ом·м) сопротивление при температуре 900°C в отличие от традиционных шихт выплавки силикомарганца, что является положительным фактором при выплавке комплексного ферросплава бесшлаковым процессом. Изучение фазовых превращений и изменения удельного электросопротивления в шихтовых материалах для плавки алюмосиликомарганца позволило выявить, что определя-

ющим в поведении шихтовых материалов при электроплавке являются свойства высокозольного угля.

8. Проведенными сериями крупнолабораторных опытных испытаний впервые показана возможность использования высокозольных углей угольных разрезов «Борлы» и «Сарыадыр» с добавкой высококремнезёмистой низкосортной марганцевой руды с получением алюмосиликомарганца регулируемого химического состава (в % по массе): Si 32-53; Al 15-25; Mn 12-32; Fe 8-20; P 0,02-0,05; C 0,1-0,5 и с высокими технико-экономическими показателями. Полученный сплав алюмосиликомарганец стабилен от саморассыпания. Определены оптимальные технологические и электрические режимы ведения процесса выплавки для каждого вида сырья. Установлено, что использование борлинских и сарыадырских высокозольных углей позволяет вести плавки при более высоких вторичных напряжениях при одновременном улучшении технологического процесса.

9. Изучение микроструктуры позволило определить фазовый состав алюмосиликомарганца и установить, что значительное количество кремния находится в структурно-свободном состоянии, а также в фазах с основными компонентами алюминием, кремнием и железом в соотношениях, соответствующих формулам – $Al_2Fe_3Si_4$, $Al_{2,7}FeSi_{2,3}$, Fe_2Si , $MnSi$ и $FeSi$ (алюмосилицидам и силицидам марганца и железа).

10. Проведение металлографического исследования проб конструкционной стали 3сп с различным вариантом раскисления показало, что опытная сталь, раскисленная комплексным сплавом алюмосиликомарганцем, отличается меньшим количеством неметаллических включений по сравнению с традиционным способом раскисления.

Оценка полноты решений поставленных задач. Разработана и испытана в крупнолабораторных условиях технология получения из высококремнистой марганцевой руды и новых видов высокозольного углистого сырья алюмосиликомарганца. Изучены и проанализированы физико-химические и технологические свойства сырьевых материалов и конечных продуктов плавки, а также их применимость при раскислении. Поставленные задачи в диссертационной работе разрешены в полной степени.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Результаты диссертационных исследований указывают на принципиальную возможность получения из высококремнистой марганцевой руды и высокозольного углистого сырья алюмосиликомарганца и имеют практическое значение для их эффективного производства. Рекомендованное к использованию альтернативное высокозольное углистое сырьё угольных разрезов «Борлы» и «Сарыадыр» может с успехом применяться при производстве алюмосиликомарганца.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Современное сталеплавильное производство Казахстана нуждается в производстве комплексных сплавов для получения металлопродукции с высокими эксплуатационными свойствами. Применение дешевого сырья Казахстана для получения алюмосиликомарганца обеспечит высокую рентабельность производства.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Диссертационная работа выполнена на высоком уровне и основывается на глубокие теоретические исследования в области фазовых равновесий системы Fe-Si-Al-Mn для определения оптимального состава шихты и рационального состава сплава. Технология получения алюмосиликомарганца с использованием высокозольных борлинских и сарыадырских углей реализована впервые.

Высокий научный и технический уровень осуществленных работ подтверждается по-

ложительными результатами крупнолабораторных испытаний технологии выплавки алюмосиликомарганца бесшлаковым способом и получением двух инновационных патентов РК по теме диссертации.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определённых ВАК:

1. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Касенов Б.К. Температурная зависимость теплоёмкости, энтальпия и энтропия плавления соединений в металлической системе Fe-Si-Al-Mn. // *Электрометаллургия*. 2013. №10. С. 25 – 28.

2. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. Термодинамически-диаграммный анализ системы Fe-Si-Al-Mn применительно к описанию составов комплексного сплава – алюмосиликомарганца. // *Научно-технический, производственный и учебно-методический журнал «Электрометаллургия»*. 2014. № 4. С. 30 – 35.

3. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. «Совершенствование технологии выплавки алюмосиликомарганца». // *Металлы*. 2013. № 6. С. 12-15. (E.K. Mukhambetgaliev, S.O. Baisanov, A.S. Baisanov. «Improving the Process of Making Alumosilicomanganese», *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2013, No. 11, pp. 816–819).

4. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Рощин В.Е., Байсанов А.С. Вовлечение некондиционного сырья в производство алюмосиликомарганца. *Научный журнал «Проблемы черной металлургии и материаловедения»*, г. Москва: ООО «Интерконтакт Наука». ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2016. - №3. – С. 11-16.

Другие публикации:

5. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Жаксылыков Д.А., Жумагалиев Е.У. Термодинамически-диаграммный анализ системы Fe-Si-Al-Mn. // *Респ. науч. журн. «Технология производства металлов и вторичных материалов»*. Темиртау. 2010. №2 (18). С. 126 – 133.

6. Ye. Mukhambetgaliev, S. Baysanov, A. Baysanov, N. Yugay, D. Zhiembaeva, V. Tolokonnikova. Evaluation of physical and chemical properties of charge materials from the point of possibility of possibility of receiving the alloy of alumosilicomanganese. // *Proceedings of INFACON XIII the thirteenth international ferroalloys congress Efficient Technologies in Ferroalloy Industry*. Vol. I. Almaty, Kazakhstan June 9 – 12. 2013. С. 317 – 323.

7. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Жиембаева Д.М. Петрографическая оценка высокозольных углей Центрального Казахстана на предмет пригодности для выплавки алюмосиликомарганца. // *Materialy IX Międzynarodowej Naukowi - praktycznej konferencji «Wykształcenie i nauka bez granic – 2013» Przemysł: Nauka i studia*. 2013. Vol. 45. С. 21 – 25.

8. Байсанов А.С., Мухамбетгалиев Е.К., Самуратов Е.К., Корсукова Е.В., Оспанов Н.И., Райымбекова З.Ш. Сравнение степеней превращения в изотермических и неизотермических условиях. // *Материалы межд. н-практ. конф. Абишевские чтения-2011 «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» Караганда, 22-23 июня 2011 г.* С. 447-448.

9. Байсанов С.О., Мухамбетгалиев Е.К., Чекимбаев А.Ф., Байсанов А.С. Исследования электросопротивления и температуры начала размягчения шихтовых материалов для выплавки комплексных марганцевых сплавов. // *Промышленность Казахстана*. 2009. №4(55)-5(56). С. 90 – 91.

10. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Чекимбаев А.Ф., Байсанов А.С. Изучение металлургических свойств шихты для выплавки новых видов комплексных ферросплавов. // *Труды 3-ей межд. Казахстанской металлургической конф. «Казахстан-*

ской Магнитке 50 лет». Темиртау - 30 июня-2 июля 2010 г. – С. 12-15.

11. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Чекимбаев А.Ф., Байсанов А.С., Шинбаева У.Б., Махметова А.М. Получение марганецсодержащего кремнеалюминиевого сплава. Труды международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: техника, технология, образование». г. Актобе, 25-26 июня 2010 г. С. 120-121.

12. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Имангалиева А.Т., Корсукова И.Я. «Опыт получения марганецсодержащего кремнеалюминиевого сплава с повышенным содержанием алюминия» Труды 3-ей международной Казахстанской металлургической конференции «Казахстанской Магнитке 50 лет». г. Темиртау, 30 июня – 2 июля 2010 г. С. 11-12.

13. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Байсанов А.С. «Особенности технологии получения нового комплексного ферросплава-алюмосиликомарганца» Труды научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» том I г. Екатеринбург, 16-17 июня 2011 г. С. 206-209.

14. Е.К. Мухамбетгалиев, С.О. Байсанов, А.С. Байсанов, В.Е. Роцин. «Металлографическая и рентгенофазовая оценка сплава алюмосиликомарганец», Сборник трудов XVI международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», г. Челябинск-Магнитогорск: Издательский центр ЮУрГУ, 05-09 октября 2015. – Ч. 2. – С. 196-201.

15. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Роцин В.Е. Высокосольный уголь – комплексное сырье для получения ферросплава. Материалы VI Межд. науч.-техн. конф. «Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование», г. Минск: ОАО «НПО Центр», 04-05 октября 2016. – С. 31-33.

16. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Роцин В.Е., Кусаинова Г.Д. Получение комплексного сплава из труднообогатимого сырья Казахстана и его применение. Материалы международной научно-практической конференции «Переработка промышленных отходов, как залог экологической безопасности» Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова: «Кереку». г. Павлодар, 2016. – С. 153-160.

17. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Жаксылыков Д.А., Жумагалиев Е.У., Шабанов Е.Ж. Аналитические выражения диаграммы фазового строения металлической системы Fe-Si-Al-Mn. Республиканский науч. журн. «Технология производства металлов и вторичных материалов», 2010. - №2 (18). – С. 137-142.

18. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. Разработка технологии получения нового вида комплексного сплава из Казахстанского сырья. Труды Межд. науч.-практ. конф. «Наука. Развитие. Прогресс» Часть 1 – г. Киев – 2011 г. – С. 105-108.

Патенты:

19. Инновационный патент РК №25108. Заявка №2010/1180.1, 24.09.2010. /Шихта для выплавки алюмосиликомарганца в руднотермической печи. Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов А.С., Чекимбаев А.Ф., Есенжулов А.Б.

20. Инновационный патент РК №26607. Сплав «Алюмосиликомарганец». /Набиев М.А., Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов А.С.; опубл. 25.12.2012, Бюлл. №12.