

# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ ИЗ ОТВАЛЬНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ И ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ

Е. Н. Махамбетов<sup>1</sup>, А. С. Байсанов<sup>1</sup>, А. З. Исагулов<sup>2</sup>,  
К. В. Григорович<sup>3</sup>, Н. Р. Тимирбаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ХМИ им. Ж. Абишева (г. Караганда, Казахстан),

<sup>2</sup> КарГТУ (г. Караганда, Казахстан),

<sup>3</sup> ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН (г. Москва, Россия)

Представлены результаты исследования технологического процесса получения комплексного кальцийсодержащего ферросплава из отвального доменного шлака с использованием высокозольного угля месторождения Сарыадыр и угольного шлама Карагандинского бассейна. Исследования проведены на экспериментальном участке Химико-металлургического института им. Ж. Абишева на рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВ · А. Основная задача исследования — обеспечение полного восстановления всех оксидов шихты, состоящей из доменного шлака, высокозольного угля и угольного шлама, при непрерывном, стабильном и легко регулируемом бесшлаковом процессе.

**Ключевые слова:** комплексный ферросплав, отвальный металлургический шлак, кальцийсодержащий ферросплав, высокозольный уголь, ферросплавы со щелочноземельными металлами.

**В**овлечение в металлургический передел низко- сортных сырьевых материалов и отходов производства, содержащих ценные компоненты, позволяет рассматривать их как альтернативные источники природных ресурсов. К тому же, вовлечение в переработку отходов производства решает не только вопрос ограниченности ресурсной базы, но и ряд экологических проблем [1 – 4].

На промышленных предприятиях Карагандинской области по состоянию на 2015 г. накоплено около 73,3 млн т металлургических шлаков. Основная масса таких шлаков — это доменные шлаки, принадлежащие АО «АрселорМиттал Темиртау» [5 – 7]. Накопленные и вновь образующиеся доменные шлаки представляют собой дешевый источник следующих компонентов, %: 30 – 45 CaO; 10 – 20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 35 – 50 SiO<sub>2</sub>; 6 – 10 MgO используемых для производства ферросплавов с активными элементами, такими как Ca, Si, Al и Mg [8 – 10].

В качестве восстановителя взамен дорогостоящего металлургического кокса авторами [11 – 13] ранее изучалась возможность вовлечения высокозольных углей Центрального Казахстана (зольностью более 45-50 %), которые практически не используются в промышленности. При этом зольная часть угля является дополнительным источником алюминия и кремния. В работах [14 – 19] были проведены исследования физико-химических свойств углей на предмет пригодности их для рудно-термической плавки комплексных ферросплавов.

С целью исследования процесса получения комплексного кальцийсодержащего ферросплава из отвального доменного шлака с использованием в качестве восстановителя высокозольного угля месторождения Сарыадыр (А – 45 %, W – 1,01 %, V – 14,02 %, остальное — твердый углерод), в разных соот-

ношениях со шлаком на экспериментальном участке Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, моделирующем полупромышленные условия, был проведен ряд испытаний по выплавке. Также в данной работе исследовали возможность переработки угольных шламов Карагандинского бассейна путем использования их в качестве восстановителя для выплавки кальцийсодержащих ферросплавов. В минеральной части угольного шлама содержится до 9 % оксида кальция, что является дополнительным источником кальция (А – 47 %, W – 1,54 %, V – 17,82 % и остальное — твердый углерод). Угольные шламы являются тонкодисперсными продуктами, что не отвечает требованиям, предъявляемым к шихтовым материалам для рудно-термической печи ферросплавного производства. Это требует окускования подобных материалов. Окускование угольного шлама осуществляли на валковой брикетировочной машине модели ZZXM-4.

Основная задача крупнолабораторных испытаний — полное восстановление всех оксидов шихты при непрерывном устойчивом легкорегулируемом бесшлаковом процессе. Расчет состава шихтовых материалов был принят с избытком углерода на 10 % от стехиометрии. За весь период исследований были организованы и проведены две кампании испытаний по выплавке кальцийсодержащего ферросплава.

Исследования по выплавке кальцийсодержащего ферросплава проводили на рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВ · А одностадийным карботермическим бесшлаковым способом. Плавку вели непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника (масса одной колоши шихтовой смеси, загружаемой в печь, составляла 27 кг), каждые два часа стальным прутом осуществляли выпуск металла в чугунные изложницы, металл выходил из печи активно, за один

Таблица 1. Химический состав полученного кальцийсодержащего ферросплава

№ выпуска	Содержание металла, %						
	Ca	Si	Al	Fe	S	P	C
С использованием высокозольного угля (1-я кампания)							
1	13,14	43,82	27,61	9,51	0,028	0,026	1,61
2	14,39	50,87	22,11	8,97	0,019	0,023	0,84
3	15,05	51,95	18,22	8,92	0,018	0,025	0,96
4	13,16	50,99	18,34	11,51	0,032	0,026	0,95
5	14,39	50,21	17,83	11,4	0,025	0,028	0,63
6	12,14	43,46	26,18	6,97	0,011	0,029	0,92
С использованием брикетированного угольного шлама (2-я кампания)							
1	13,18	49,84	19,26	16,28	0,027	0,01	1,52
2	12,16	53,73	15,83	11,79	0,024	0,02	1,23
3	14,44	53,05	14,31	13,44	0,024	0,016	0,77
4	13,51	48,29	15,22	19,95	0,027	0,018	0,73
5	14,73	48,10	19,91	14,32	0,028	0,046	0,86
6	16,25	47,55	18,92	16,59	0,029	0,036	0,37
7	11,87	43,85	18,79	25,18	0,033	0,020	0,58

Таблица 2. Состав спектра 1 кальцийсодержащего ферросплава

№ образца	Содержание элементов, ат. %			
	Al	Si	Ca	Fe
1	22	63,6	10,5	3,5
2	22	62,9	12,6	2,8
3	12	72,9	6,6	5,5

выпуск масса металла составляла от 6 до 10 кг. Металл выходил горячим, шлакообразования не наблюдалось. Общие показатели работы печи характеризовались стабильностью процесса плавки, о чем свидетельствуют глубокая посадка электрода, стабильная токовая нагрузка и своевременный активный выпуск металла. После каждого выпуска взвешивали полученный металл и отбирали пробы на химический анализ (табл. 1).

В результате испытаний по выплавке кальцийсодержащего ферросплава получили две опытные партии нового сплава. Степень извлечения основных элементов находилась в пределах, %: 40 – 45 Ca; 80 – 87 Si и 65 – 75 Al. В сплаве достигалась высокая чистота по вредным примесям — P и S. Низкое содержание в

сплаве до 0,03 % P — следствие малой концентрации фосфора в исходных материалах.

Полученные опытные образцы кальцийсодержащих сплавов относятся к новым видам ферросплавной продукции, что требует более глубоких исследований их физико-химических свойств. Микроструктуру опытных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе типа JEOL-JSM7001F. Микроструктура нового сплава и полученные химические анализы по спектрам приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Опытные образцы кальцийсодержащих ферросплавов также исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА). ДТА проводили в окислительной атмосфере воздуха на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, который позволяет фиксировать изменение массы (TG) и скорость изменения массы (DTG) образца, а также разность температур (DTA) между исследуемым и инертным образцами при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Запись температурной и дифференциальной кривых велась с применением платина-платинородиевой термопары. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Чувствительность ДТА

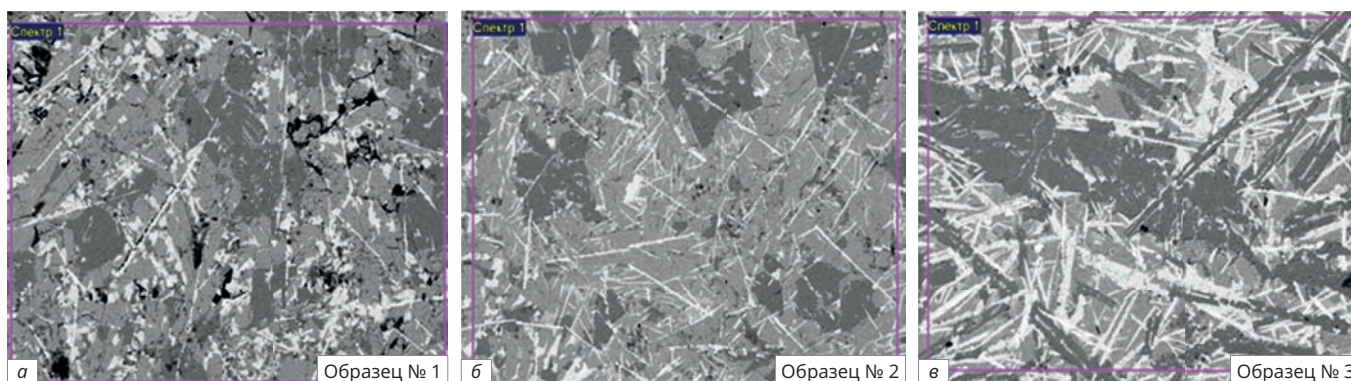


Рис. 1. Структура кальцийсодержащего ферросплава

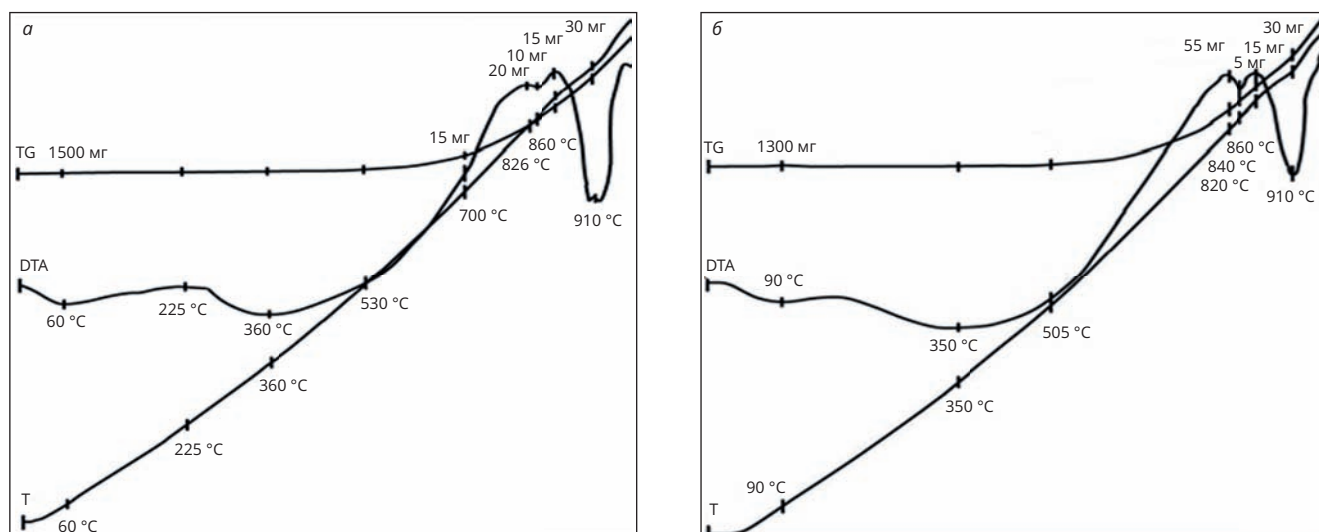


Рис. 2. Дериватограммы кальцийсодержащего ферросплава: а — образца № 5 (1-я кампания); б — образца № 6 (2-я кампания)

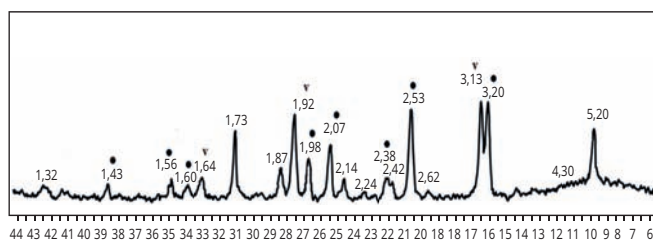


Рис. 3. Рентгенограмма кальцийсодержащего ферросплава

дериватографа составляла 500 mV. Дериватограммы опытных сплавов приведены на рис. 2.

В температурном интервале 60 – 530 °С установлены два эндотермических эффекта. Начиная с температур 505 и 530 °С фиксируется увеличение массы пробы. Это может быть связано с первичным окислением элементов, которое протекает с экзотермическим эффектом в интервале температур 530 – 860 °С. При температуре 910 °С выявлен ярко выраженный эндотермический эффект, который обусловлен разрушением кристаллической структуры сплава — плавлением.

Плотность определяли пикнометрическим методом. Установленная плотность новых видов кальцийсодержащих ферросплавов составила 3,5 – 4,5 г/см<sup>3</sup>. Плотность самого распространенного модификатора и раскислителя стали силикокальция составляет 2,5–2,9 г/см<sup>3</sup>, а плотность алюминия 2,7 г/см<sup>3</sup>. Поэтому для повышения раскислительной способности элементов Ca, Al и Si использование их в виде комплексного кальцийсодержащего ферросплава намного эффективнее, к тому же он может полностью или частично заменить механическую смесь алюминия и силикокальция.

Кроме того, проводили рентгенофазовый анализ полученного кальцийсодержащего ферросплава на дифрактометре ДРОН-2. Условия съемки фильтрованное Си-излучение, напряжение трубки 30 кВт, ток трубки 30 мА. Полученная дифрактограмма идентифицирована согласно каталогу ASTM. Рентгенограм-

ма сплава приведена на рис. 3. Согласно данным рентгенофазового анализа сплав представлен следующими фазами: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>1,5</sub> и несвязанным структурно-свободным кремнием [20].

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения нового вида комплексного кальцийсодержащего ферросплава из отвалных доменных шлаков, высокозольного угля месторождения Сарыадыр и угольного шлама Карагандинского бассейна. В ходе физико-химических исследований свойств нового кальцийсодержащего ферросплава установлено, что фазовый состав сплава представлен в виде CaAl<sub>2</sub>Si<sub>1,5</sub> и свободного кремния. Температура начала плавления сплава — 910 °С. Плотность сплава составляет 3,5–4,5 г/см<sup>3</sup>. Полученные результаты дают основание для дальнейшей разработки комплексной и ресурсосберегающей технологии выплавки нового вида ферросплава, который может быть использован в сталеплавильной промышленности в виде раскислителя и модификатора, а также для получения специальных и рафинированных сортов ферросплава.

\* \* \*

*Представленные результаты получены в ходе выполнения научно-технической программы № BR05236708 «Научно-технологическое обоснование расширения сырьевой базы ферросплавной отрасли за счет вовлечения в технологические процессы слабококующихся энергетических углей и техногенных отходов с целью получения новых материалов многоцелевого назначения» в рамках договора на Программно-целевое финансирование на 2018 – 2020 гг. с КН МОН РК.*

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Друинский М. И., Жучков В. И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. — Алма-Ата : Наука, 1988. — 208 с.
2. Байсанов С. О., Байсанов А. С., Шабанов Е. Ж. и др. Использование техногенного сырья для получения комплексного ферросплава алюмосиликохрома / Мат.



- XIII Междунар. науч.-практ. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». — Тбилиси, 2014. С. 246 — 248.
3. **Mukhambetgaliyev Ye., Baisanov S., Baisanov A.** et al. Evaluation of physical and chemical properties of charge materials from the point of possibility of receiving the alloy of aluminosilicomanganese // The thirteenth international ferroalloys congress INFAKON XIII. — Almaty, 2013. P. 317 — 323.
  4. **Mekhtiev A., Shabanov Ye., Issagulov A.** et al. Development of technology of complex aluminum-silicon-chrome alloy with utilization of off grade raw materials // *Metalurgija*. Zagreb, 2015. Vol. 54. № 1. P. 157 — 160.
  5. **Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С.** Эколого-химическое обоснование утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов // *Экологическая химия*. 2012. № 1. С. 27 — 37.
  6. **Асмагулаев Б. А.** Применение местных некондиционных каменных материалов, укрепленных шлаковым вяжущим, в дорожном строительстве / *Труды СоюздорНИИ*. М., 1982. С. 44 — 50.
  7. **Асмагулаев Б. А., Асмагулаев Р. Б., Абдрасулова А. С.** и др. Дорожные строительство — магистральное направление использования доменных шлаков // *Сталь*. 2007. № 8. С. 119 — 123.
  8. **Махамбетов Е. Н., Байсанов А. С., Набиев А. М.** и др. Переработка и использование твердых техногенных отходов отвальных металлургических шлаков для получения кальцийсодержащих ферросплавов / *Труды конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» «ТЕХНОГЕН — 2017»*. Екатеринбург, 2017. С. 144 — 147.
  9. **Бородаенко Л. Н., Такенов Т. Д., Габдуллин Т. Г.** Электротермия комплексных сплавов с активными элементами. — Алма-Ата : Гылым, 1990. — 120 с.
  10. **Baisanov A. S., Korbabaev A. S., Baisanov S. O.** et al. Theoretical and practical aspects of the smelting of new complex alloy — aluminosilicomanganese with calcium / The thirteenth international ferroalloys congress INFAKON XIII. — Almaty, 2013. P. 775 — 780.
  11. **Shabanov Ye. Zh., Baisanov S. O., Issagulov A. Z.** et al. Fabrication of a complex aluminosilicochrome alloy by a slag-free method // *Russian metallurgy (Metally)*. 2014. № 5. P. 11 — 14.
  12. **Mukhambetgaliyev E. K., Baisanov S. O., Baisanov A. S.** Improving the process of making aluminosilicomanganese // *Metally*. 2013. No. 11. P. 816 — 819.
  13. **Samuratov Ye., Baisanov A., Tolymbekov M.** Complex processing of iron-manganese ore central Kazakhstan / *Proceedings of the twelfth international ferroalloys congress «Sustainable future»*. Helsinki, Finland, 6 — 9 June 2010. V-II. P. 517 — 520.
  14. **Махамбетов Е. Н., Байсанов А. С., Оспанов Н. И., Омаров М. Ш.** Исследование электрофизических свойств шихтовых материалов для выплавки кальцийсодержащих сплавов / *Материалы VIII Межд. науч.-практ. конф. «Научно-технич. прогресс в металлургии»*. Темиртау, 2015. С. 152 — 156.
  15. **Жучков В.И., Микулинский А.С.** Методика определения электрического сопротивления кусковых материалов и шихт. Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. — М. : Наука, 1966. — 50 с.
  16. **Махамбетов Е. Н., Байсанов С. О., Байсанов А. С.** и др. Исследование удельного электросопротивления шихтовых материалов для выплавки марганцевых ферросплавов и лигатур // *Труды КарГТУ*. 2015. № 1 (58). С. 48 — 51.
  17. **Махамбетов Е. Н., Байсанов А. С., Байсанов С. О., Оспанов Н. И.** Исследование термических свойств угля месторождения «Сарыадыр» при нагревании // *Вестник КГИУ*. 2014. № 4. С. 24 — 27.
  18. **Мухамбетгалиев Е. К., Байсанов С. О., Толымбеков М. Ж.** и др. Изучение металлургических свойств шихты для выплавки новых видов комплексных ферросплавов / *Труды 3-й межд. казахстанской металлург. конф. «Казахстанской Магнитке 50 лет»*. Темиртау, 30 июня-2 июля 2010. С. 12 — 15.
  19. **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. Киев, 2011. С. 105 — 108.
  20. **Bartenev A., Issagulov A., Baisanov A.** Studying microstructure and phase composition of a new complex calcium containing alloy // *Metalurgija*, 2016. V. 55. № 4. P. 727 — 729.

*Статья поступила в редакцию 18.07.2019*

## СОДЕРЖАНИЕ

## ДОМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Юрьев Б. П., Гольцев В. А., Дудко В. А. Анализ восстановления железа при обжиге сидеритовых руд .....	2
---	---

## СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Ботников С. А., Хлыбов О. С., Костычев А. Н. Разработка модели прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах в литейно-прокатном комплексе .....	7
--	---

Шешуков О. Ю., Метелкин А. А., Некрасов И. В., Левчук В. В., Шевченко О. И. Совершенствование технологии раздува шлака в условиях конвертерного производства стали .....	13
--	----

## ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Бигеев В. А., Столяров А. М., Потапова М. В. О роли чугуна при выплавке стали в дуговой печи .....	15
--	----

## ФЕРРОСПЛАВЫ

Махамбетов Е. Н., Байсанов А. С., Исагулов А. З., Григорович К. В., Тимирбаева Н. Р. Получение комплексных кальцийсодержащих ферросплавов из отвальных металлургических шлаков и высокозольных углей .....	18
--	----

## ПРОКАТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Пименов В. А., Дагман А. И., Погодаев А. К., Ковалев Д. А., Жовнодий Н. Н. Повышение качества поверхности горячекатаных полос на широкополосном стане 2000 НЛМК на основе применения методов математического моделирования .....	22
--	----

Николаев В. А., Васильев А. Г. Параметры прокатки полос при противоположном смещении валков .....	27
---	----

Скрипаленко М. М., Романцев Б. А., Галкин С. П., Капуткина Л. М., Скрипаленко М. Н. Исследование деформационных и структурных особенностей на разных стадиях двух- и трехвалковой винтовой прокатки .....	32
---	----

Мазуру В. Л. — 80 лет .....	39
-----------------------------	----

## ПРОИЗВОДСТВО ТРУБ

Опрышко Л. В., Головняк Т. В., Полтава И. И. Перспективы использования непрерывнолитой заготовки для изготовления котельных труб .....	40
--	----

## МЕТИЗНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Ивченко А. В., Кондратенко П. В., Перчун Г. И., Гуль Ю. П., Чмелева В. С. О нормировании прочностных свойств стержневых крепежных изделий в зависимости от их применимости и технологии изготовления .....	45
--	----

## МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Вловин К. Н., Феоктистов Н. А., Горленко Д. А. Об инструменте для производства бесшовных труб .....	50
---	----

Сайфуллаев С. Д., Чиченев Н. А. Модернизация гидравлического пакетировочного пресса АО «Узвторцветмет» .....	53
--	----

## МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Журавлев Г. М., Романенко Д. Н., Гвоздев А. Е., Губанов О. М., Кутепов С. Н. Расчет температурного поля при неполной горячей обработке металлических сплавов .....	56
--	----

## НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ

Филонов М. Р., Санин В. В., Дзидзигури Э. Л., Аникин Ю. А., Костицина Е. В. Исследование микроструктуры сплава Fe <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> , полученного по разным технологиям .....	60
--	----

## ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Иванов И. Н., Лукьянова Т. В. Промышленность России на мировом рынке: состояние, проблемы, перспективы .....	66
--	----

\* \* \*

Правила оформления статей .....	31
---------------------------------	----