

УДК 669.15 – 198

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СПЛАВА ИЗ ВЫСОКОКРЕМНИСТОЙ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ И ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ КАЗАХСТАНА

*Мухамбетгалиев Е.К.¹, к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Металлургические
расплавы» (mg._west@inbox.ru)*

Есенжулов А.Б.², к.т.н., президент

Роцин В.Е.³, д.т.н., профессор кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии»

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
(100009, Республика Казахстан, Караганда, ул. Ермакова, 63)

²АО «ТНК «Казхром»
(030008, Республика Казахстан, Актобе, ул. М. Маметовой, 4 «А»)

³Южно-Уральский Государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Приведены результаты разработки теоретических и технологических основ получения комплексного кремний-алюминий-марганцевого сплава из высококремнистой марганцевой руды, высокозольных углей Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов (угольных месторождений Борлы и Сарыадыр), кварцита месторождения Тектурмас и длиннопламенного угля месторождения Шубарколь. Проведением термодинамически-диаграммного анализа четырехкомпонентной системы Fe–Si–Al–Mn, построенного на основе справочных данных и рассчитанных термодинамических данных (для соединений с неизвестными термодинамическими данными) создана математическая модель фазовой структуры. Составы алюмосиликомарганца, полученного из углей Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объемами. Данный факт свидетельствует об их повышенной устойчивости и технологической предсказуемости. Результаты проведенных серий экспериментальных испытаний в руднотермической печи показали возможность получения сплава алюмосиликомарганец регулируемого химического состава с использованием высокозольных углей месторождений Борлы и Сарыадыр, некондиционной высококремнистой марганцевой руды месторождения Западный Камыс с добавкой в шихту длиннопламенного угля месторождения Шубарколь и кварцита месторождения Тектурмас непрерывным бесшлаковым способом. Химический состав сплава регулировали добавкой марганцевой руды в навеску шихтовых материалов. Получен комплексный сплав с химическим составом, % (по массе): 32 – 53 Si; 15,5 – 25,0 Al; 12 – 32 Mn; 8 – 20 Fe; 0,02 – 0,05 P; 0,2 – 0,5 C. Полученный металл не рассыпается в порошок при хранении. Это обеспечивается низким содержанием фосфора и высоким содержанием алюминия (более 10 %). Определены фазовые составляющие опытного сплава. Использование отвальных высокозольных углей, некондиционных марганцевых руд и полное исключение кокса обеспечивают низкую себестоимость сплава. Комплексный сплав предлагается применять для раскисления и легирования стали, а также в качестве восстановителя при получении рафинированных сортов ферромарганца.

Ключевые слова: высокозольный уголь, высококремнистая марганцевая руда, термодинамически-диаграммный анализ, металлическая система, петрографический анализ, плавка, алюмосиликомарганец, фазовый состав сплава.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-9-695-701

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основная масса выплавляемой стали раскисляется и легируется ферросилицием, ферросиликомарганцем, чушковым алюминием и их механической смесью. Сокращение запасов богатых минеральных руд и ухудшение их качества приводит к увеличению себестоимости выплавляемых традиционных ферросплавов.

Казахстанскими учеными Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (ХМИ) разрабатываются новые виды комплексных ферросплавов, которые производятся из высокозольных углей (углистых пород) и некондиционной руды. В этом направлении до 2000 г. были осуществлены работы по созданию технологии получения комплексных сплавов.

В настоящее время ХМИ им. Ж. Абишева является единственным научным учреждением, усиленно продвигающим идею вовлечения энергетических углей в черную металлургию. Одним из результатов является одностадийная технология электротермического производства сплава – ферросиликоалюминий (ФСА) из отходов угледобычи [1 – 6], выплавляемого в промышленном масштабе такими предприятиями, как «Павлодарский тракторный завод» ПФ ТОО «KSP-Steel» (Павлодар) и ТОО «Экибастузский мини-завод ТОО «АиК» (Экибастуз). Опытные испытания по обработке низколегированной стали с использованием ФСА были проведены в условиях металлургического завода Çolakoğlu Metallurgy Inc. (Измит, Турция) в электросталеплавильной печи объемом 250 т. Полученные результаты показали улучшение качественных характеристик

стали в отличие от традиционного метода раскисления (ФС75 и вторичный алюминий АВ87).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Технология получения комплексного кремний-алюминий-марганцевого сплава – алюмосиликомарганец основана на использовании высокозольного угля, который не используется в промышленности из-за высокого содержания золы и некондиционных высококремнистых марганцевых руд, непригодных для получения стандартных марок марганцевых ферросплавов.

При применении высокозольных углей в качестве восстановителя для выплавки комплексного сплава повышенная зольность перестает быть отрицательным фактором в виду присутствия в них оксидов кремния (55 – 60 % SiO_2) и алюминия (30 – 35 % Al_2O_3). Содержание в высокозольном угле 25 – 37 % твердого углерода, а также низкое содержание серы и фосфора характеризует угли как ценное сырье. Переработка некондиционных марганцевых руд одностадийным бесшлаковым методом на комплексные сплавы является более универсальной, чем переработка на марганцевые сплавы через обогащение. Запасы некондиционного марганцевого сырья в Казахстане огромны [7, 8].

Ранее проводились опыты по выплавке сплава алюминий-марганец-кремний (АМС) бесшлаковым способом [9, 10]. Сплав АМС, полученный электротермической плавкой джездинской марганцевой руды и экибастузского угля, имел следующий химический состав, %: 25 – 40 Mn; 30 – 40 Si; 6 – 12 Al; 0,8 – 1,25 P; остальное Fe. Применение сплава АМС, полученного электротермическим способом, для раскисления спокойных марок стали взамен обычно применяемых раскислителей показало его эффективность за счет более высокой раскислительной способности.

Однако, несмотря на указанные преимущества, сплав АМС [9] при остывании рассыпался до порошкообразного состояния из-за выделения фосфина, т. е. требовались дополнительные затраты на последующее брикетирование. Из-за непостоянства состава сплава и несоответствия содержания хотя бы одного из ведущих элементов (марганца или кремния) содержанию в стандартных (традиционных) ферросплавах (силикомарганец или ферросилиций) сплав АМС не получил широкого внедрения в сталеплавильной промышленности. Более приемлемым может быть повышение содержания кремния в сплаве до уровня 40 – 50 %. При этом марганец и алюминий могут исполнять роль легирующих компонентов и их содержание можно варьировать в различных марках сплава с шагом в 5 или 10 %.

При разработке технологии получения алюмосиликомарганца были использованы теоретические исследования с использованием термодинамически-диаграммного анализа (ТДА) многокомпонентных систем,

усовершенствованного учеными ХМИ им. Ж. Абишева. Для определения площади желаемого состава металла методом ТДА проведены теоретические исследования по установлению фазового строения системы Fe–Si–Al–Mn на основе следующих тройных подсистем: Fe–Si–Al; Fe–Si–Mn; Fe–Al–Mn и Si–Al–Mn [11 – 20]. Практическое применение результатов ТДА к составам различных марок алюмосиликомарганца сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых ограничиваются их составы. Согласно результатам ТДА, металлическая система Fe–Si–Al–Mn, моделирующая составы различных марок алюмосиликомарганца, состоит из 22 элементарных тетраэдров. Разбивка общей системы проведена с учетом конгруэнтно плавящихся соединений и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры. Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность осуществленной тетраэдрации.

Установлено, что богатый по содержанию алюминия алюмосиликомарганец, полученный из высокозольных углей и высококремнистых марганцевых руд, расположен в области соединений $\text{FeAl}_3\text{–Al–Si–Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, а составы бедного по содержанию алюминия алюмосиликомарганца в области соединений $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{–FeSi}_2\text{–Si–Mn}_{11}\text{Si}_{19}$. Составы алюмосиликомарганца из углей Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объемами. Данный факт свидетельствует об их повышенной устойчивости и технологической предсказуемости.

Результаты изучения минералогического состава углистого сырья различных угольных месторождений, имеющих соответствующий химический состав золы, показали, что для выплавки алюмосиликомарганца наиболее технологичными являются высокозольные угли месторождений Борлы и Сарыадыр Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов. Угли этих месторождений обладают высокой температурой плавления золы, благоприятным петрографическим составом, пониженной склонностью к спеканию и сравнительно низким значением электропроводности [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе вышеприведенных теоретических разработок были проведены шесть крупномасштабных лабораторных испытаний по выплавке сплава алюмосиликомарганец в зависимости от используемого шихтового материала и их соотношения. В каждой кампании были опробованы по 3 – 4 варианта состава шихты.

В качестве восстановителя и основного источника кремния и алюминия использовали высокозольные угли угольных бассейнов Экибастузского, Карагандинского

(Борлы) и Тениз-Коржункольского (Сарыадыр). Также была исследована возможность применения длинно-пламенного угля месторождения Шубарколь. Источником марганца служила высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс. Для регулирования технологического процесса плавки использовался кварцит месторождения Тектурмас.

Пробы для экспериментальных плавок были отобраны путем применения трехразового квартования и перемешивания. Химический состав и технический анализ шихтовых материалов был следующим:

– уголь экибастузский фракций +20–40 мм с техническим составом: A^a – 47,17 %; V^a – 18,25 %; W^a – 3,2 % и с химическим составом золы угля: SiO_2 – 58,68 %; Al_2O_3 – 28,94 %; CaO – 3,0 %; MgO – 1,0 %; $P_{общ}$ – 0,13 %;

– высокозольный уголь месторождения Борлы фракций +20–40 мм с техническим составом: A^a – 48,90 – 53,43 %; V^a – 17,0 – 18,50 %; W^a – 0,44 – 1,50 %, с химическим составом золы угля: SiO_2 – 50,75 – 62,10 %; Al_2O_3 – 34,50 – 39,50 %; CaO – 1,50 %; MgO – 0,54 %; $P_{общ}$ – 0,01 – 0,03 %; $Fe_{общ}$ – 1,17 – 1,70 %;

– высокозольный уголь месторождения Сарыадыр фракций +20–40 мм с техническим составом: A^a – 44,20 %; V^a – 20,70 %; W^a – 1,80 %, с химическим составом золы угля: SiO_2 – 61,30 %; Al_2O_3 – 28,70 %; CaO – 1,40 %; MgO – 1,0 %; $P_{общ}$ – 0,02 %; $Fe_{общ}$ – 4,60 %;

– длиннопламенный уголь месторождения Шубарколь фракций +10–40 мм с техническим составом: A^a – 2,77 %; V^a – 36,44 %; W^a – 1,70 %, с химическим составом золы угля: SiO_2 – 57,04 %; Al_2O_3 – 21,10 %; CaO – 2,80 %; MgO – 1,90 %; $P_{общ}$ – 0,02 %; $Fe_{общ}$ – 6,3 %;

– марганцевая руда месторождения Западный Камыс фракций +10–25 мм, с химическим составом: SiO_2 – 30,44 – 39,52 %; Al_2O_3 – 2,08 – 3,20 %; CaO – 0,74 %; MgO – 0,39 %; $Mn_{общ}$ – 26,23 %; $P_{общ}$ – 0,03 %; $Fe_{общ}$ – 1,88 – 7,37 %; W^a – 2,80 %;

– кварцит месторождения Тектурмас фракций +10–25 мм, с химическим составом: SiO_2 – 97,0 %; Al_2O_3 – 0,70 %; CaO – 0,80 %; MgO – 0,02 %; $P_{общ}$ – 0,03 %; $Fe_{общ}$ – 0,40 %; W^a – 0,10 %.

Технологические исследования процесса получения алюмосиликомарганца проводили в крупно-лабораторной руднотермической однофазной электропечи с трансформатором мощностью 200 кВ·А. Электропечь двухэлектродная, причем один электрод закоксован в подине подовой массой, т. е. электропечь имеет строение, подобное электропечи типа «Миге». Температура дугового разряда 2500 – 4500 °С обеспечивалась графитовым электродом диаметром 150 мм. Электропечь футерована шамотным кирпичом. Подина печи выполнена из набивной подовой массы, подвергшейся коксованию в течение 8 ч под током с периодическим отключением печи. Трансформатор электропечи имеет четыре ступени напряжения: 18,4; 24,5; 36,8 и 49,0 В. Разогрев электропечи производили для каждой кампании в течение 12 ч на коксовой подушке в качестве про-

водника электрического тока и сохранения подины. По завершении периода разогрева электропечь полностью очищали от остатков коксовой подушки.

В период проведения экспериментов работали на ступенях напряжения 24,4, 36,6 и 49,0 В. Плавку проводили непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника с периодическим выпуском металла через каждые 2 ч в чугунные изложницы. Открытие летки производили железным прутом, либо электропрожигом. Металл каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробы для определения химического состава.

Целью работы было выявление возможности получения алюмосиликомарганца из новых видов неиспользуемых высокозольных углей и некондиционных высококремнистых марганцевых руд, а также отработка стабильного и легко регулируемого бесшлакового процесса. Плавку алюмосиликомарганца проводили по разработанной технологии коллективом ученых ХМИ им. Ж. Абишева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс плавки комплексного сплава с использованием в качестве восстановителя экибастузского угля и марганцевой руды месторождения Западный Камыс характеризовался относительной стабильностью и спеканием колошника. Последнее связано с микрокомпонентным составом и температурой плавления золы угля. Для корректировки процесса плавки необходимо было переходить с 36,8 В на более низкую ступень напряжения 24,5 В. Полученный комплексный сплав с химическим составом, %: 29,5 – 33,43 Si; 1,62 – 6,88 Al; 34,30 – 52,23 Mn; 0,62 C; 0,5 – 0,8 P, остальное Fe после остывания рассыпался до порошкообразного состояния из-за выделения фосфина.

С целью апробации новых видов восстановителей были проведены испытания по выплавке алюмосиликомарганца с использованием в шихте высокозольных углей месторождений Борлы и Сарыадыр, длиннопламенного угля месторождения Шубарколь, высококремнистой марганцевой руды месторождения Западный Камыс. Для корректировки состава сплава по содержанию кремния в отдельных случаях использовали кварцит месторождения Тектурмас. Работа печи в целом характеризовалась равномерной газопроницаемостью шихты на колошнике по всей поверхности, глубокой посадкой электрода и устойчивым электрическим режимом. Шихта сходилась 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 месторождения Сарыадыр

отличается полным отсутствием спекания колошника. Поплавочный химический состав сплава, полученного с использованием высокозольных углей месторождения Борлы разной зольности и марганцевой руды месторождения Западный Камыс без добавок в шихту кварцита, приведен в табл. 1.

Процесс плавки алюмосиликомарганца бесшлаковый, однако при неправильной дозировке шихты (при недостатке углерода) незначительное количество шлака (до 5 % массы металла) появляется в виде налета на слитке сплава. При избытке восстановителя в навеске шихты происходит ухудшение технологии плавки, выражающееся в неглубокой посадке электрода и накоплении карбидов в ванне печи с последующим зарастанием тигля.

В результате проведенных испытаний с использованием новых видов восстановителей получено 780 кг комплексного сплава с химическим составом, % (по массе): 32 – 53 Si; 15,5 – 25 Al; 12 – 32 Mn; 8 – 20 Fe; 0,02 – 0,05 P; 0,2 – 0,5 C (рис. 1). Состав сплава регулируемый. Химический состав регулировали добавкой марганцевой руды в колошу шихтовых материалов.

Полученный сплав алюмосиликомарганец не подвержен явлению саморассыпания вследствие низкого содержания фосфора. Степень извлечения основных элементов в состав сплава составила, %: 75,2 – 87,5 Si; 71,5 – 82,3 Al; 88,7 – 90,5 Mn. Удельный расход шихтовых материалов на 1 т сплава в зависимости от химического состава: высокозольного угля 2,5 – 3,2 т и высококремнистой марганцевой руды 0,8 – 1,8 т. При этом расход электроэнергии в зависимости от получаемого состава сплава варьировался в интервале 6,0 – 8,5 МВт·ч/т [22].

С целью изучения микроструктуры и фазового состава опытного сплава была проведена металлографическая и рентгенофазовая оценка. Исследование проведено на оптическом и сканирующем электронном микроскопе JEOL-7001F и на дифрактометре ДРОН-4-07. Полученные результаты показали, что основными фазами являются чистый кремний (структурно-свободный кремний) и фазы, в которых присутствуют алюминий, кремний и железо в соотношениях, соответствующих формулам $Al_2Fe_3Si_4$, $Al_{2,7}FeSi_{2,3}$, Fe_2Si , $MnSi$ и $FeSi$ (алюмосилициды и силициды марганца и желе-

Таблица 1

Поплавочный химический состав сплава алюмосиликомарганец

Table 1. Chemical composition of AMS alloy for every melting

Номер выпуска	Содержание компонентов, % (по массе)						Выход металла, кг
	Si	Al	Mn	Fe	P	C	
11	40,07	17,62	25,91	9,50	0,051	0,34	4,4
12	41,93	16,24	26,16	8,13	0,068	0,36	3,7
14	47,22	16,90	22,59	10,13	0,059	0,34	4,5
15	51,10	17,86	23,17	6,25	0,054	0,30	3,9
16	45,84	22,13	20,16	7,75	0,051	0,27	7,0
17	53,08	22,81	17,05	5,50	0,041	0,29	5,2
18	47,71	20,85	22,81	8,13	0,044	0,32	4,2
20	45,84	21,70	19,71	8,63	0,038	0,33	2,5
21	45,96	23,84	19,81	8,75	0,037	0,26	7,1
22	50,24	23,54	18,83	6,13	0,036	0,22	4,5
23	44,92	21,43	17,28	12,13	0,036	0,90	8,5
24	44,68	20,85	20,49	7,63	0,031	0,61	5,7
25	42,96	20,66	19,72	9,63	0,034	0,54	3,2
27	43,82	20,74	14,18	12,38	0,044	0,53	9,5
28	44,66	21,61	14,62	11,38	0,054	0,39	10,0
29	42,23	19,24	18,91	15,10	0,050	0,36	8,0
30	47,21	19,46	14,83	10,13	0,039	0,41	7,9
31	50,90	20,88	14,83	10,60	0,005	0,80	8,1
32	55,53	22,39	12,25	8,40	0,004	0,98	4,5
33	51,82	15,32	12,14	16,70	0,004	0,91	4,0
34	48,21	20,54	11,68	16,95	0,004	0,88	5,7
35	44,06	26,72	10,39	16,70	0,043	0,23	5,7



Рис. 1. Сплав алюмосиликомарганец

Fig. 1. AMS alloy

за) (рис. 2, табл. 2) [23]. Из данных табл. 2 следует, что в общей площади микрошлифа в значительных количествах содержатся кремний, алюминий, углерод, присутствуют также марганец, железо и в незначительном количестве кальций (точки анализа 1, 2, 3). В спектре 3 наблюдается высокое содержание кремния, алюминия, марганца и железа, что объясняется скоплением алюмосиликатов и силицидов марганца и железа. В спектре 5 наблюдается явно выраженное присутствие карбидов кремния, объясняемое легкой закарбиженностью сплава, что в свою очередь показывает возможность получения данного сплава при некотором избытке восстановителя в навеске шихтовых материалов. Необходимо отметить, что из-за специфики проведения экспериментов, в полученных результатах на сканирующем электронном микроскопе содержание углерода во всех пробах было немного завышенным.

Таблица 2

Химический состав фаз (ат. %) в точках анализа (рис. 2)

Table 1. Chemical composition of phases (in atomic %) at the analysis points (Fig. 2)

Номер спектра	C	Al	Si	Ca	Mn	Fe
1	29,5	17,3	44,5	0,6	5,9	2,2
2	38,4	15,1	45,8	0,2	0,2	0,2
3	28,6	10,7	35,8	0	18,7	6,2
4	21,5	29	35,6	0	9,7	4,2
5	33,3	0,2	66,4	0	0	0,1

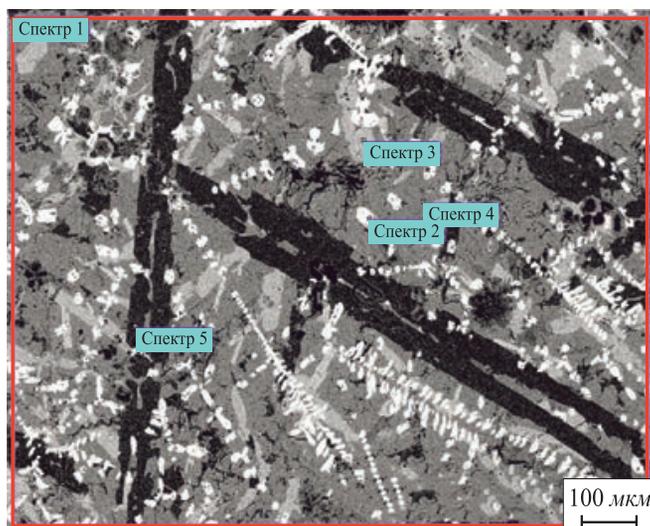


Рис. 2. Микроструктура сплава

Fig. 2. Microstructure of the alloy

Результаты проведенных серий экспериментальных испытаний показали принципиальную возможность получения алюмосиликомарганца регулируемого химического состава с высоким содержанием алюминия из новых видов низкофосфористых высокозольных углей и некондиционной высококремнистой марганцевой руды.

Выводы

Эксперименты, проведенные в руднотермической печи, показали возможность получения сплава алюмосиликомарганец с использованием высокозольных углей месторождений Борлы и Сарыадыр, некондиционной высококремнистой марганцевой руды месторождения Западный Камыс с добавкой в шихту длиннопламенного угля месторождения Шубарколь и кварцита непрерывным бесшлаковым способом.

Полученный металл не рассыпается в порошок при хранении. Это обеспечивается низким содержанием фосфора и высоким содержанием алюминия (более 10 %).

Использование отвальных высокозольных углей, некондиционных марганцевых руд и полное исключение использования кокса обеспечивают низкую себестоимость сплава. Определены фазовые составляющие опытного сплава. Этот сплав может найти применение при производстве стали, а также для получения рафинированных сортов ферромарганца.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б. Применение комплексных ферросплавов в металлургии // Сталь. 2007. № 8. С. 51 – 52.
2. Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б., Байсанов С.О. и др. Некоторые аспекты производства и применения комплексных ферросплавов в металлургии // Сталь. 2009. № 5. С. 34 – 37.

3. Бородаенко Л.Н., Такенов Т.Д., Габдуллин Т.Г. Электротермия комплексных сплавов с активными элементами. – Алма-Ата: 1990. – 120 с.
4. Szudio A., Jastrzebski R. Wybrane aspektu teoretyczne i praktyczne zastosowania ztoru FeSiAl w procesie obtleniania stali // Hutnik (PRL). 1981. Vol. 48. No. 8 – 9, P. 371 – 375.
5. Емлин Б.И., Манько В.А., Друинский М.И. и др. Выплавка ферросиликоалюминия из агломерированного боксита // Сталь. 1973. № 10. С. 903 – 904.
6. Манько В.А., Емлин Б.И., Гасик М.И. и др. Исследование и разработка технологии выплавки ферросиликоалюминия // Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов. – Тбилиси, 1974. С. 98 – 99.
7. Есенов Ш., Кунаев Д., Мухамеджанов С. Недра Казахстана. – Алма-Ата: Казахстан, 1968. – 468 с.
8. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 208 с.
9. Медведев Г.В., Такенов Т.Д. Сплав АМС. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 140 с.
10. Медведев Г.В., Волков С.С., Лаппо С.И. и др. Возможность производства сплава АМС из низкосортного сырья и использование его в металлургии // Сталь. 1970. № 7. С. 616 – 618.
11. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
12. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 1. С. 169 – 171.
13. Свойства элементов: Справ. изд. – В 2-х книгах. Кн. 1 / Под ред. М.Е. Дрица. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. Дом «Руда и Металлы», 2003. – 448 с.
14. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Руководство к выполнению термодинамических расчетов. – Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1975. – 66 с.
15. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. – М: Металлургия, 1985. – 137 с.
16. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. и др. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. – Караганда: Гласир, 2008. – 332 с.
17. Heath D.L. Mathematical treatment of multicomponent systems // Jour. Amer. Ceram. Soc. 1957. Vol. 40. No. 2. P. 50 – 53.
18. Денисов В.М., Пингин В.В., Антонова Л.Т. и др. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 267 с.
19. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 353 с.
20. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. Термодинамически-диаграммный анализ системы Fe-Si-Al-Mn применительно к описанию составов комплексного сплава – алюмосиликомарганца // Электротермия. 2014. № 4. С. 30 – 35.
21. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Жиембаева Д.М. Петрографическая оценка высокозольных углей Центрального Казахстана на предмет пригодности для выплавки алюмосиликомарганца // Materials of the IX Int. Sci.-Prsct. Conf. «Unlimited Education and Science – 2013» – Przemysl: Naukaistudia, 2013. Vol. 45. С. 21 – 25.
22. Пат. 25108 РК. Шихта для выплавки алюмосиликомарганца в руднотермической печи / С.О. Байсанов, М.Ж. Толымбеков, Е.К. Мухамбетгалиев и др; заявка № 2010/1180.1, 24.09.2010.
23. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Рошин В.Е. Металлографическая и рентгенофазовая оценка сплава алюмосиликомарганца // Сб. тр. XVI Междунар. науч. конф. «Современные проблемы электротермии стали». – Челябинск-Магнитогорск, 05 – 09 октября 2015. Ч. 2. Изд. центр ЮУрГУ. С. 196 – 201.

Поступила 4 июня 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 9, PP. 695–701.

PRODUCTION OF COMPLEX ALLOY FROM HIGH-SILICON MANGANESE ORE AND HIGH-ASH COALS OF KAZAKHSTAN

E.K. Mukhambetgaliev¹, A.B. Esenzhulov², V.E. Roshchin³

¹Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Republic of Kazakhstan

²JSC TNC Kazchrome, Aktobe, Republic of Kazakhstan

³South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The article presents theoretical and technological foundations for the production of complex aluminosilicomanganese alloy (ASM) from high-silicon manganese ore, Karaganda high-ash coals and Teniz-Korzunkol coal basins (Borly and Saryadyr coal deposits), Tekturmas deposit quartzite and long-flame coal of Shubarkol field. Based on the reference data and calculated thermodynamic data (for compounds with unknown thermodynamic data), a mathematical model of the phase structure was constructed by conducting a thermodynamic-diagram analysis of four-component Fe–Si–Al–Mn system. The compositions of aluminosilicomanganese obtained from the coals of Karaganda and Teniz-Korzunkol coal basins, in contrast to ASM alloy from Eki-bastuz coals, are shifted in the region of tetrahedra with relatively large volumes. This fact indicates their increased stability and technological predictability. The results of the series of experimental tests carried out in an ore-thermal furnace has shown the possibility of obtaining an ASM alloy with controlled chemical composition using high-ash coals of Borly and Saryadyr fields, the substandard high-silica manganese ore of Zapadny Kamys field, addition of long-flame coal from Shubarkol deposit and quartzite of Tekturmas deposit to the mix by continuous slag-free process. Chemical composition of the alloy was

regulated by addition of manganese ore to the sample of charge materials. A complex alloy was obtained with the following chemical composition (% by mass): 32 – 53 % of Si; 15.5 – 25.0 % of Al; 12 – 32 % of Mn; 8 – 20 % of Fe; 0.02 – 0.05 % of P; 0.2 – 0.5 % of C. The resulting metal does not crumble into powder when stored. This is ensured by low phosphorus content and high aluminum content of more than 10 %. Phase components of the experimental alloy were determined. The use of dumping high-ash coals, substandard manganese ores and the complete elimination of coke use ensure a low cost of the alloy. It is proposed to use this alloy for deoxidation and alloying of steel, and also as a reducing agent in the production of refined ferromanganese grades.

Keywords: high-ash coal, high-silica manganese ore, thermodynamic-diagram analysis, metallic system, petrographic analysis, melting, aluminosilicomanganese (AlSiMn), phase composition of the alloy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-9-695-701

REFERENCES

1. Tolymbekov M.Zh., Akhmetov A.B. Application of complex ferroalloys in metallurgy. *Stal'*. 2007, no. 8, pp. 51–52. (In Russ.).
2. Tolymbekov M.Zh., Akhmetov A.B., Baisanov S.O., Ogurtsov E.A., Zhiembaeva D.M. Production and use of complex ferroalloys in metallurgy. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 5, pp. 416–419.
3. Borodaenko L.N., Takenov T.D., Gabdullin T.G. *Elektrotermiya kompleksnykh splavov s aktivnymi elementami* [Electrothermics of

- complex alloys with active elements]. Alma-Ata: 1990, 120 p. (In Russ.).
4. Szudio A., Jastrzebski R. Wybrane aspektu teoretyczne i praktyczne zastosowania ztoru FeSiAl w procesie obtleniania stali. *Hutnik (PRL)*. 1981, vol. 48, no. 8-9, pp. 371–375.
 5. Emlin B.I., Man'ko V.A., Druinskii M.I., Semenov V.E., Melikaev N.P. Ferrosilicoaluminum smelting of sintered bauxite. *Stal'*. 1973, no. 10, pp. 903–904. (In Russ.).
 6. Man'ko V.A., Emlin B.I., Gasik M.I. etc. Research and development of technology for the smelting of ferrosilicoaluminum. In: *Teoriya i praktika polucheniya i primeneniya kompleksnykh ferrosplavov* [Theory and practice of complex alloys production]. Tbilisi, 1974, pp. 98–99. (In Russ.).
 7. Esenov Sh., Kunaev D., Mukhamedzhanov S. *Nedra Kazakhstana* [Bowels of Kazakhstan]. Alma-Ata: Kazakhstan, 1968, 468 p. (In Russ.).
 8. Druinskii M.I., Zhuchkov V.I. *Poluchenie kompleksnykh ferrosplavov iz mineral'nogo syr'ya Kazakhstana* [Production of complex ferroalloys from mineral raw materials of Kazakhstan]. Alma-Ata: Nauka, 1988, 208 p. (In Russ.).
 9. Medvedev G.V., Takenov T.D. *Splav AMS* [ASM alloy]. Alma-Ata: Nauka, 1979, 140 p. (In Russ.).
 10. Medvedev G.V., Volkov S.S., Lappo S.I., Takenov T.D., Bukev E.A. etc. The possibility of producing ASM alloy from low-grade raw materials and its use in metallurgy. *Stal'*. 1970, no. 7, pp. 616–618. (In Russ.).
 11. Berezhnoi A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent systems of oxides]. Kiev: Naukova dumka, 1970, 544 p. (In Russ.).
 12. Protsyuk A.P., Karapet'yants M.Kh. Thermodynamic study of processes in multicomponent systems. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1977, vol. 1, pp. 169–171. (In Russ.).
 13. *Svoistva elementov: Sprav. izd. V 2-kh kn. Kn. 1* [Properties of elements: Reference book. In 2 book. Book 1]. Drits M.E. ed. Moscow: ID Ruda i Metally, 2003, 448 p. (In Russ.).
 14. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Rukovodstvo k vypolneniyu termodinamicheskikh raschetov* [Guide to the implementation of thermodynamic calculations]. Leningrad: LPI im. M.I. Kalinina, 1975, 66 p. (In Russ.).
 15. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii. Spravochnik* [Thermodynamic calculations in metallurgy. Directory]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 137 p. (In Russ.).
 16. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. etc. *Metody prikladnoi termodinamiki v khimii i metallurgii* [Methods of applied thermodynamics in chemistry and metallurgy]. Karaganda: Glasir, 2008, 332 p. (In Russ.).
 17. Heath D.L. Mathematical treatment of multicomponent systems. *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 1957, vol. 40, no. 2, pp. 50–53.
 18. Denisov V.M., Pingin V.V., Antonova L.T., Istomin S.A., Pastukhov E.A., Ivanov V.V. *Alyuminii i ego splavy v zhidkom sostoyanii* [Aluminum and its alloys in liquid state.] Ekaterinburg: UrO RAN, 2005, 267 p. (In Russ.).
 19. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 353 p. (In Russ.).
 20. Mukhambetgaliev E.K., Baisanov S.O., Baisanov A.S. Thermodynamic-diagram analysis of Fe-Si-Al-Mn system as applied to the description of compositions of ASM complex alloy. *Elektrometallurgiya*. 2014, no. 4, pp. 30–35. (In Russ.).
 21. Mukhambetgaliev E.K., Baisanov S.O., Baisanov A.S., Zhiembayeva D.M. Petrographic evaluation of high-ash coals of Central Kazakhstan for their suitability for alumosilicomanganese smelting. In: *Materialy IX Miedzynarodowej Naukowi - praktycznej konferencji "Wyksztalcenie i nauka bez granic – 2013"* [Materials of the 9th Int. Sci.-Prsct. Conf. "Unlimited Education and Science – 2013"]. Przemysl: Nauka i studia, 2013, vol. 45, pp. 21–25.
 22. Baisanov S.O., Tolymbekov M.Zh., Mukhambetgaliev E.K., Baisanov A.S., Chekimbaev A.F., Esenzhulov A.B. *Shikhta dlya vylavki alyumosilikomargantsa v rudnotermicheskoi pechi* [Charge for smelting of alumosilicomanganese in ore-thermal furnace]. Innovative patent of the Republic of Kazakhstan no. 25108. Application no. 2010 / 1180.1, 24.09.2010.
 23. Mukhambetgaliev E.K., Baisanov S.O., Baisanov A.S., Roshchin V.E. Metallographic and X-ray phase estimation of the alumosilicomanganese alloy. In: *Sbornik trudov XVI mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii "Sovremennye problemy elektrometallurgii stali"* [Proc. of the 16th Int. Sci. Conf. "Modern Problems of Steel Electrometallurgy", Chelyabinsk-Magnitogorsk, October 05-09, 2015]. Vol. 2. Chelyabinsk-Magnitogorsk: Izdatel'skii tsentr YuUrGU, pp. 196–201.

Information about the authors:

E.K. Mukhambetgaliev, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory "Metallurgical Alloys" (mr._west@inbox.ru)

A.B. Esenzhulov, Cand. Sci. (Eng.), President

V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Pyrometallurgical and Foundry Technology"

Received June 4, 2018