

ГТАМР 53.31.21

КАРБО ЖӘНЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЯ КЕЗІНДЕ МАРГАНЕЦТІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУ АСПЕКТІЛЕРІ

А.А. НУРЖАНОВ^[0000-0001-9537-1055], Д.А. ЕСЕНГАЛИЕВ^[0000-0003-0792-0822].*

Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

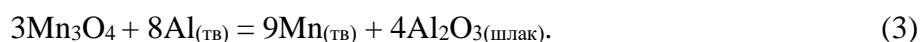
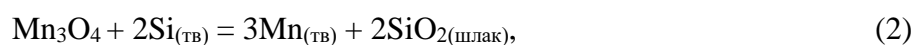
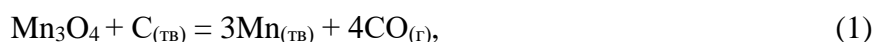
*e-mail: dauralga@mail.ru

Аңдатпа. Металлургиялық үрдістер жоғары температура мен қысымда жүретіндіктен, термодинамикалық үрдістердің аспектілерінің орны ерекше. Атап айтқанда феррокорытпа өндірісіндегі марганец қорытпаларының сұрыптарын балқыту кезінде, марганецтің қож және газ фазасымен жоғалымдарының жоғары болуы, тотықсыздану үрдісіне тікелей байланысты. Бұл мақалада ферромарганецтің әр түрлі сұрыптарын балқыту кезінде болатын марганец тотығының көміртегі, кремний және алюминиймен тотықсыздану үрдістерінің термодинамикалық салыстырмалы есептеулері келтірілген. Есептер нәтижелері көрсеткендей, марганецтің карботермиялық әдісімен тотықсыздануы жоғары температурада жүрсе, ал металлотермиялық әдіспен сәйкесінше төмен температурада тотықсызданатыны дәлелденді, яғни алюмосиликаттар түзіледі. Сонымен қатар, кремний мен алюминийдің қатысуымен тотықсыздану реакциялары зерттелген 298,15-2773 К температура аралықтарында тікелей бағытта жүретіні анықталды. Зерттеу нәтижелеріне сәйкес марганецті кремний мен алюминийдің тотықсыздану реакциялары үшін есептеу жолымен Гиббс энергиясының өзгеру мәні 298,15-2773 К температуралық интервалда белгіленген. Тәжірибе көрсеткендей, металлотермиялық әдісі (кремний және алюминий) тотықсыздандыру үрдісіне оңтайлы әсер етеді, яғни балқытудың технико-экономикалық көрсеткішін жоғарлатады (негізгі элементтердің түсімі жоғарлайды, электр энергия шығыны төмендейді). Құрамында кремний және алюминий бар тотықсыздандырғыштар ретінде марганецті тотықсыздандыру үшін, алюмосилкомарганец қорытпасын қолдануға болады.

Түйін сөздер: рафинирленген ферромарганец, карботермиялық үрдіс, металлотермиялық үрдіс, Гиббс энергиясы, алюмосиликаттар, кешенді қорытпалар.

Тазартылған ферромарганецті алу процесінің мәні марганецті кеннен (шлак балқымасынан) барынша тотықсыздандыру дәрежесіне және бастапқы тотықсыздандырғышты (кремний немесе кремний-алюминий) кремний мен алюминийден тазартудың ең жоғары дәрежесіне жету болып табылады.

Карбо - және металлотермия үрдістерінде марганецті кеннен жалпы тотықсыздандыру кезінде келесі реакциялар дамиды:



Шын мәнінде, тотықсыздану процесі аралық және соңғы қосылыстардың пайда болуымен көптеген өзара әрекеттесулер арқылы жүзеге асырылады. Мұндай қосылыстар үшін

сенімді термодинамикалық мәліметтердің болмауына байланысты процестердің толықтығын шамамен бағалау мүмкін болады.

Реакциялардың термодинамикалық есептеулерін жүзеге асыру үшін (1,2,3) реакцияларға қатысатын заттардың константалары пайдаланылды: энтальпия ($\Delta_f H_{298}^0$, ΔH_{PP}), энтропия (S_{298}^0 , ΔS_{PP}) және фазалық өзгерістерді ескере отырып, жылу сыйымдылығы (C_p) теңдеуінің коэффициенттерінің мәні [1, 2].

Әдетте, жоғары температурада анықталған термодинамикалық шамаларды есептеу кезінде алдымен жоғарыда аталған функциялардың стандартты мәндерін табады.

Әдебиеттен белгілі қатынастар [3, 4]:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод.}} - (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{реак.}},$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298}^0)_{\text{прод.}} - (S_{298}^0)_{\text{реак.}},$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0,$$

$$\Delta C_{p298}^0 = (\sum C_{p298}^0)_{\text{прод.}} - (\sum C_{p298}^0)_{\text{реак.}}$$

(1)-(3) реакциялар үшін стандартты жағдайдағы термодинамикалық функциялардың мәні:

$$\Delta_r H_{298(1)}^0 = 944580 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(1)}^0 = 641,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta_r G_{298(1)}^0 = 753541,14 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(1)}^0 = -23,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta_r H_{298(2)}^0 = -332020,00 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(2)}^0 = -64,35 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta_r G_{298(2)}^0 = -312843,70 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(2)}^0 = -50,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta_r H_{298(3)}^0 = -2540260,00 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(3)}^0 = -241,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta_r G_{298(3)}^0 = -2468194,66 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(3)}^0 = -103,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Болашақта, Гиббс энергиясының температураға тәуелділігін есептеу кезінде дәлдік, қарапайымдылық және ыңғайлылық үшін [3,4] жұмыстарда келтірілген (4) формула қолданылды:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + X - T(\Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-2} + Y) = X + (\Delta a - Y) \cdot T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot T^{-2}. \quad (4)$$

"X" және "Y" шамаларын келесі формулалар бойынша табылды (5) және (6) [3, 4]:

$$X = \Delta_r H_T^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c \cdot 298^{-1} \quad (5)$$

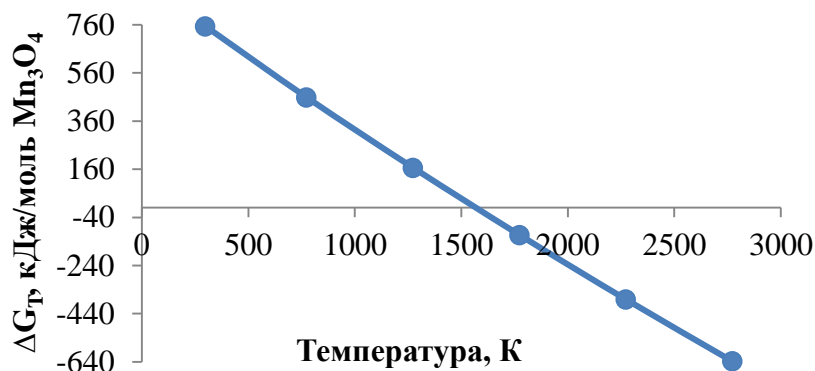
$$Y = \Delta_r S_{298}^0 - \Delta a \cdot \ln 298 - \Delta b \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot 298^{-2} \quad (6)$$

(1)-(3) реакциялар үшін зерттелген температура аралығы 298 К-ден ~ 2773 К-ге дейін, өйткені негізгі тотығу-тотықсыздану процестері осы аралықта жүреді. Қарастырылып отырған диапазон марганец кені мен тотықсыздандырғыштың (көміртегі, кремний немесе кремниалюминийлі) фазалық өзгерістерінің барлық температуралық аралығын қамтиды.

Қарастырылатын реакциялар үшін (1)-(3) сәйкесінше бастапқы реагенттер мен түзілетін өнімдердің фазалық өзгеруіне байланысты 5 температуралық интервал бар.

1-суретте график көрсетілген, ал 1-кестеде реакция (1) Гиббс энергиясының өзгеруінің температуралық тәуелділік теңдеулері көрсетілген

Қалыпты жағдайда (1) реакцияның жүруі мүмкін емес, өйткені изобаралық потенциалдың өзгеру мәні оң (1-сурет). ~1500 К-ден жоғары температураның одан әрі өсуі термодинамикалық тепе-теңдіктің реакцияның оң жағына ауысуына әкеледі. Температураның жоғарылауымен реакция өнімдерінің түзілу процесі күшейеді.

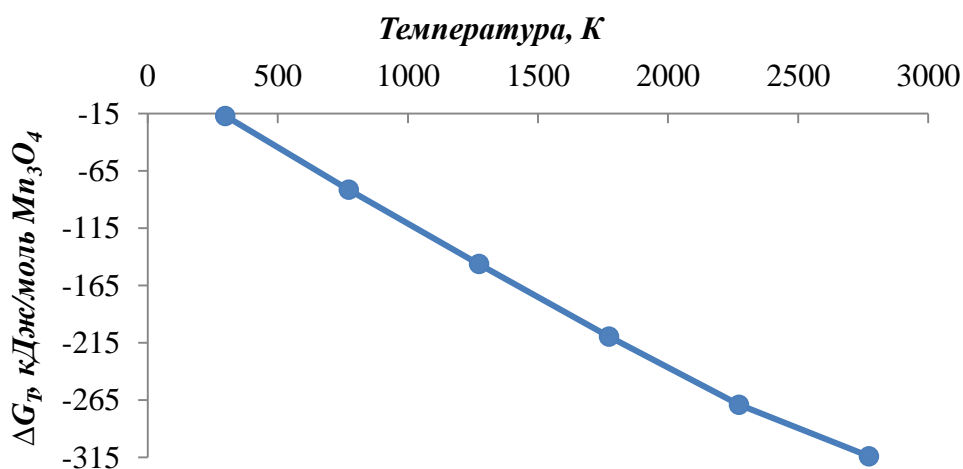


1 – Сурет. (1) реакция Гиббс энергиясының температуралық тәуелділігі

1-Кесте. (1) реакция Гиббс энергиясының температуралық тәуелділік теңдеулері

№	Теңдеу, Дж/моль Mn ₃ O ₄	Фазалық ауысулардың температуралық аралығы, К
1.	$\Delta G_T = 938514,91 - 621,04T$	$\Delta T = 298,15 - 773$
2.	$\Delta G_T = 908232,98 - 582,95T$	$\Delta T = 773 - 1273$
3.	$\Delta G_T = 873358,81 - 556,47T$	$\Delta T = 1273 - 1773$
4.	$\Delta G_T = 831338,36 - 533,38T$	$\Delta T = 1773 - 2273$
5.	$\Delta G_T = 782129,83 - 512,17T$	$\Delta T = 2273 - 2773$

(2) реакцияның есептелген термодинамикалық мәндері сурет 2 және 2-кестеде жалпыланған.



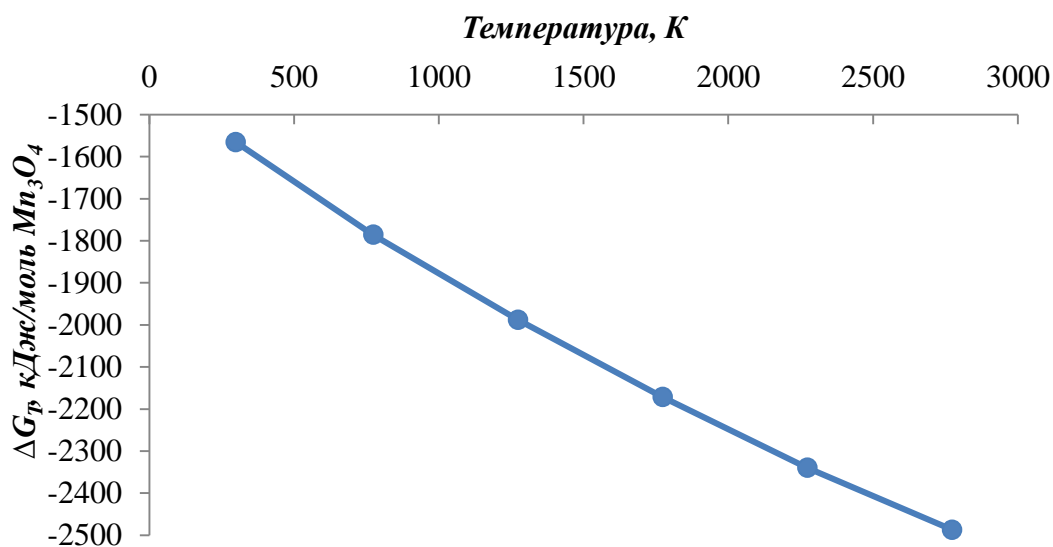
2 – Сурет. (2) реакция Гиббс энергиясының температураға тәуелділігі

2 – Кесте. (2) реакция Гиббс энергиясының температураға тәуелділік теңдеулері

№	Теңдеу , Дж/моль Mn_3O_4	Фазалық ауысулардың температуралық аралығы , К
1.	$\Delta G_T = -342223,59 + 94,69T$	$\Delta T = 298,15-773$
2.	$\Delta G_T = -360885,46 + 118,91T$	$\Delta T = 773-1273$
3.	$\Delta G_T = -371190,73 + 126,88T$	$\Delta T = 1273-1773$
4.	$\Delta G_T = -375541,04 + 129,34T$	$\Delta T = 1773-2273$
5.	$\Delta G_T = -374005,44 + 128,72T$	$\Delta T = 2273-2773$

2-суреттен көріп отырғанымыздай, температураның жоғарылауымен Гиббс энергиясы қарқынды өседі, осылайша процестің бағытын солдан оңға қарай анықтайды, яғни реакция өнімдерінің түзілуіне қарай. 2000 К-дан жоғары температурада фазалық ауысулардағы одан әрі өзгерістер осы реакцияны күшейтеді және оның терең және толық реакциясына ықпал етеді.

(3) реакцияның термодинамикалық есептеулерінің нәтижелері 3-суретте және 3-кестеде келтірілген.



3 – Сурет. (3) реакция Гиббс энергиясының температураға тәуелділігі

3 – Кесте - (3) реакция Гиббс энергиясының температураға тәуелділік теңдеулері

№	Теңдеу , Дж/моль Mn_3O_4	Фазалық ауысулардың температуралық аралығы, К
1.	$\Delta G_T = -2579423,90 + 310,16T$	$\Delta T = 298,15-773$
2.	$\Delta G_T = -2603040,59 + 338,80T$	$\Delta T = 773-1273$
3.	$\Delta G_T = -2646907,73 + 371,87T$	$\Delta T = 1273-1773$
4.	$\Delta G_T = -2711880,52 + 407,47T$	$\Delta T = 1773-2273$
5.	$\Delta G_T = -2797934,92 + 444,50T$	$\Delta T = 2273-2773$

Есептелген шамаларға және 3-суретте келтірілген мәліметтерге сүйене отырып, марганец оксидінің алюминиймен тотықсыздану реакцияның жүруіне оң әсер етеді деген қорытындыға келуге болады. Егер Гиббс энергияларының (2) және (3) реакциялар мәндерін салыстыратын болсақ, (3) реакцияның ΔG_T көрсеткіші (2) реакция ΔG_T көрсеткішінен 5 есе артық. Марганецті тотықсыздандыруға қатысатын барлық зерттелген температура диапазонында кремний мен алюминий Гиббс энергиясының өзгеруінің теріс мәндеріне ие, бұл өз кезегінде берілген жағдайларда реакциялар ықтималдығын растайды.

(2) және (3) реакциялары бойынша түзілетін тотықсыздандыру процестерінің нәтижесінде, SiO_2 және Al_2O_3 әртүрлі балку температураларына ие. Жоғары балку

температурасына глинозем (~2050°C) және төмен температураға кремний (~1710°C) ие, ал тотықсыздану процестерінде түзілетін ерітінділер немесе оксидтердің қосылыстары - (алюмосиликаттар) бастапқы заттарға қарағанда төмен балку температурасына ие, бұл сұйық және тұтқыр емес тотықсыздану өнімдерінің пайда болуына ықпал етеді.

Экзотермиялық реакциялар кезінде пайда болатын өнімдер (SiO_2 және Al_2O_3) және жүктелетін әк (CaO) келесі реакциялар бойынша өзара әрекеттеседі:



(7)-(17) реакциялардан пайда болған SiO_2 және Al_2O_3 , (12-17) өзара әрекеттесу негізінде андалузит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) және муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) типті алюмосиликатты қосылыстар түзеді деп болжауға болады, бұл ретте Al_2O_3 SiO_2 реакция аймағынан шығарылады және оның белсенділігін төмендетеді. Кремнийдің тотықсыздандыру қабілеті оны SiO_2 - ден алюминиймен (11) реакциямен тотықсыздандыру арқылы күшейтіледі. CaO - ның қатысуымен кремнезем (14-17) химизм арқылы кальций силикаттарына- $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ және $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -ге байланысады, бұл марганецтің тотықсыздану дәрежесінің толықтығына ықпал етеді, реакциялардың тепе-теңдігін оңға жылжытады және $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ және $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ типті ассоциаттарды қалыптастыру арқылы (16-17) реакциялардың ықтималдығын арттырады.

Қождың фазалық құрамында жоғарыда аталған қосылыстардың пайда болуы, балку температурасы таза оксидтерге қарағанда төмен, олар физикалық қасиеттерге (фазааралық кернеу, тұтқырлық) және қождың температурасына әсер ететін, оның технологиялылығын арттыра отырып, ферромарганец королектердің тұндыруын жақсартуға айтарлықтай ықпал етуі мүмкін. Экзотермиялық реакциялардың шығарылған жылуы сұйық жылжымалы қождың пайда болуына ықпал етеді.

Жүргізілген есептеулер көрсеткендей, марганецтің көміртегітермиялық тотықсыздануы жоғары температураны (~1500-1700 К) және, сәйкесінше, үлкен жылу

шығынын қажет етеді. Есептеулер нәтижелері көрсеткендей, марганецтің металлотермиялық тотықсыздану процесі, керісінше, экзотермиялық сипатқа ие. Барлық зерттелген температура диапазонында марганецті кеннен тотықсыздандыруға қатысатын кремний мен алюминий Гиббс энергиясының өзгеруінің теріс мәндеріне ие, бұл өз кезегінде реакция өнімдерінің түзілуіне қарай тік бағытта реакциялардың жоғары ықтималдығын растайды. Жоғарыда аталған реакциялардың өтуінің термодинамикалық бағалау нәтижелері ферромарганецті балқыту кезінде кремний мен алюминийдің тотықсыздандыру процестеріне бірлескен қатысуының оң әсерін теориялық тұрғыдан растайды. 298-2773 К температура аралығында Гиббс энергиясының өзгеруі бойынша есептелген деректер ферромарганецтің орта-төмен көміртекті маркаларын балқыту кезінде тотықсыздандырғыш ретінде алюминий мен кремний негізіндегі кешенді қорытпаларды қолданудың орындылығын көрсетеді.

Әдебиеттер тізімі

1. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / В.П. Глушко, И.В. Вейц, В.А.Медведев. – М.: Наука, 1979. – 623 с.
2. Рузинов Л.П. Равновесные превращения металлургических реакций / Л.П. Рузинов, Б.С. Гуляницкий. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
3. Наумов Г.Б., Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
4. Касенов Б.К. Термодинамические методы в химии и металлургии / Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин. – Алматы: Рауан, Демеу, 1994. – 256 с.

References

1. Glushko, V.P. i dr. (1979). Termodinamicheskie svoïstva individual'nykh veshchestv: Sprav. izd. [Thermodynamic properties of individual substances]. M.: Nauka [in Russian].
2. Ruzinov L.P., Gulyanickij B.S. (1975). Ravnovesnye prevrashheniya metallurgicheskikh reakcij. [Equilibrium transformations of metallurgical reactions]. M.: Metallurgiya [in Russian].
3. Naumov, G.B., Ryzhenko B.N., Xodakovskij I. L. (1971). Spravochnik termodinamicheskikh velichin [Handbook of Thermodynamic quantities]. M.: Atomizdat [in Russian].
4. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. (1994). Termodinamicheskie metody v khimii i metallurgii. [Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy]. Almaty: Rauan, Demeu [in Kazakh].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦА ПРИ КАРБО И МЕТАЛЛОТЕРМИИ

А.А. НУРЖАНОВ, Д.А. ЕСЕНГАЛИЕВ*

Актюбинский региональный университет им.К.Жубанова, Актөбе, Казахстан

*e-mail: dauralga@mail.ru

Аннотация. Поскольку металлургические процессы протекают при высоких температурах и давлениях, особое место занимают аспекты термодинамических процессов. В частности, при выплавке сортов марганцевых сплавов в ферросплавном производстве высокие потери марганца с шлаковой и газовой фазой напрямую связаны с процессом восстановления. В данной статье приведены термодинамические сравнительные расчеты процессов восстановления оксида марганца с углеродом, кремнием и алюминием, происходящих при плавке различных сортов ферромарганца. Как показали результаты расчетов, доказано, что окисление марганца карботермическим методом происходит при высоких температурах, а металлотермическим методом-при соответственно низких температурах, то есть образуются алюмосиликаты. Кроме того, установлено, что реакции восстановления в присутствии кремния и алюминия протекают в прямом направлении в исследуемых температурных интервалах 298,15-2773 К. Согласно результатам исследований для реакций восстановления марганцевого кремния и алюминия расчетным путем установлено значение изменения энергии Гиббса в температурном интервале 298,15-2773 К. Как показывает практика, металлотермический метод (кремний и алюминий) оказывает оптимальное влияние на процесс окисления, т. е. повышает технико-экономический показатель плавки (повышается поступление основных элементов, снижаются потери электроэнергии). В качестве восстановителей, содержащих кремний и алюминий, можно использовать сплав алюмосиликомарганца для восстановления марганца.

Ключевые слова: рафинированный ферромарганец, карботермический процесс, металлотермический процесс, энергия Гиббса, алюмосиликаты, комплексные сплавы.

THERMODYNAMIC ASPECTS OF MANGANESE REDUCTION IN CARBON AND METALLOTHERMY

A.A. NURZHANOV, D.A. YESENGALIEV*

K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

*e-mail: dauralga@mail.ru

Abstract. Since metallurgical processes take place at high temperatures and pressures, aspects of thermodynamic processes occupy a special place. In particular, when smelting grades of manganese alloys in ferroalloy production, high losses of manganese with the slag and gas phase are directly related to the reduction process. This article presents thermodynamic comparative calculations of the processes of reduction of manganese oxide with carbon, silicon and aluminum, which occur during the melting of various grades of ferromanganese. As shown by the results of calculations, it is proved that the oxidation of manganese by the carbothermic method occurs at high temperatures, and by the

metallothermic method-at correspondingly low temperatures, that is, aluminosilicates are formed. In addition, it was found that the reduction reactions in the presence of silicon and aluminum proceed in the forward direction in the studied temperature ranges of 298.15-2773 K. According to the results of the studies, the value of the Gibbs energy change in the temperature range 298.15-2773 K was calculated for the reduction reactions of manganese silicon and aluminum. As practice shows, the metallothermic method (silicon and aluminum) has an optimal effect on the oxidation process, i.e. increases the technical and economic indicator of melting (increases the supply of basic elements, reduces electricity losses). As reducing agents containing silicon and aluminum, an aluminum-silm-manganese alloy can be used to reduce manganese.

Key words: refined ferromanganese, carbothermic process, metallothermic process, Gibbs energy, aluminosilicates, complex alloys.