

GTAMP 53.31.21

**Fe-Cr-N ЖӘНЕ Fe-Si-N ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ ӨЗІТАРАЙТЫН ЖОҒАРЫ
ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗДІҢ (ӨЗЖТС) АДИАБАТАЛЫҚ ТЕМПЕРАТУРАСЫН
ЕСЕПТЕУ**

Д.А. ЕСЕНГАЛИЕВ ^[0000-0003-0792-0822], **Д.К. АКМЫРЗАЕВА** ^[0000-0002-0087-8740],

А.А. АБІЛБЕРІКОВА ^[0000-0002-0133-3005]

Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

e-mail: 6d070900dauren@gmail.com

Андатпа. Мақала феррохром және ферросилиций өндірісінің дисперсті қалдықтарын кәдеге жаратуға арналған. Ферроқорытпа зауыттарында ферроқорытпаларды ұсақтау кезінде шаңның пайда болуы және жиналуы туралы ақпарат берілген және мұндай шаңды кәдеге жаратудың белгілі әдістерінің кемшіліктері көрсетілген. ӨЗЖТС синтезінің салыстырмалы технологиялары ұсынылған. Бастапқы реагенттерді қолдануына байланысты металлургиялық ӨЗЖТС процестері газсыз, газ сіңіретін және газ бөлетін процестерге бөлінеді. Сонымен қатар, оларды іске асыру кезінде жану режимдері айтарлықтай ерекшеленеді. Металлургиялық ӨЗЖТС процесін жүзеге асыру үшін Fe-Cr-N және Fe-Si-N жүйелері үшін адиабаталық температура есептелді, мұнда адиабаталық жану температурасын анықтаудың негізгі шарты бастапқы заттардың температурасындағы T_0 және соңғы өнімдердің температурасындағы T_{ad} энтальпияларының теңдігі болып табылады. Жеке заттар мен күрделі қосылыстардың термодинамикалық сипаттамаларын іздеу үшін HSC Chemistry 6.0 бағдарламалық кешені пайдаланылды. Процестің максималды температурасын анықтау және синтез өнімдерінің құрамын есептеу мүмкіндігі көрсетілген. Хром нитриті мен кремний нитридін адиабаталық жану температурасы есептелді, содан кейін өнімдегі темір мөлшері 10-50% болғанда. Fe-Cr-N және Fe-Si-N жүйелері үшін максималды адиабаталық температура $T_{ad} = 2060$ °C және сәйкесінше $T_{ad} = 4200$ °C болғаны анықталды. Сонымен қатар жүйедегі темір концентрациясының жоғарылауы тұрақты силицидтердің түзілуіне байланысты қоспалардың адиабаттық жану температурасының төмендеуіне ықпал етеді.

Түйін сөздер: ферроқорытпалар, дисперсті қалдықтар, ұсақтаудан алынған өнім, өзiтaрайтын жоғары температуралы синтез (ӨЗЖТС), адиабаталық температура, энтальпия.

Кіріспе. Ферроқорытпа кәсіпорындары өндірісінің өнімдері болат балқыту саласында тотықсыздандырғыш және легірлеуші қоспа ретінде қолданылады. Тәжірибе көрсеткендей, болатты кесек ферроқорытпалардан модификациялау кезінде жетекші элементтердің меңгеру деңгейі едәуір жоғары болады. Алайда, ферроқорытпаларды кесу кезінде болатты тотықсыздандыру, қышқылсыздандыру және модификациялау үшін қолданылатын жетекші элементтері бар дисперсті қалдықтардың көп мөлшері пайда болады (негізінен ұнтақ түрінде) [1]. Ферроқорытпалы ұсақ-түйек кең көлемде қолданылмайды, олар негізгі балқыту кезінде пеш қондырғысына қосу арқылы балқытылады. Дегенмен, ұнтақты қалдықтарды

қайта өңдеудің бұл әдісімен ферроқорытпалардың көпшілігі, тәжірибе көрсеткендей, күйіп кетеді немесе қожбен жоғалады. Сонымен қатар, ұнтақ тәрізді ферроқорытпалар мен тотықсыздандырғыштар өңдеу кезінде шаңды жинау жүйелерінде циклондық шаң түрінде жиналады. Сонымен қатар, бұл шаңның ең көп мөлшері ферросилиций және жоғары көміртекті феррохром және т.б. сияқты ферроқорытпалармен ұсақтау, жіктеу және басқа операциялар кезінде түзіледі. Ең өткір мәселелердің бірі ферроқорытпаларды өндіру кезінде үлкен көлемде түзілетін және жинақталатын ұсақ фракцияларды өңдеу болып табылады. Сонымен, ФС75 және ФС65 маркалы ферросилицийді ұнтақтау кезінде шамамен 20%-ы 0-5 мм фракциялы ұнтақ күйінде және 1% микрон өлшемді циклон шаңы түзіледі. Ферросилиций циклонының шаңы зауыттарда үлкен көлемде жиналады, өйткені оны өңдеудің қолданыстағы әдістері кремнийдің аз алынуы мен энергияның жоғары тұтынылуына байланысты қажетті нәтижелерді бермейді. Атап айтқанда, бұл индукциялық пештерде түйіршіктелген материалды қайта балқыту, балқыту кезінде пешке брикет немесе экструзия өнімдерін қосу, қалыптарға құю, балқыма деңгейінен төмен пешке үрлеу сияқты әдістерге қатысты [2, 3].

Ферроқорытпа өндірісіндегі циклонды шаң мен басқа да қалдықтарды кәдеге жаратудың түбегейлі тәсілі «Металлургиялық ӨЗЖТС» процесі болып табылады [4]. Жаңа процесс негізгі шикізат ретінде әртүрлі металлургиялық қорытпаларды, соның ішінде ферроқорытпа өндірісінің ұнтақталған қалдықтарын пайдалануға негізделген. Электр энергиясының минималды шығыны кезінде металлургиялық ӨЗЖТС процесі болат балқыту және домналық өндірісінде қолдану үшін темір немесе оның негізіндегі қорытпалары бар бейорганикалық қосылыстар негізінде жоғары сапалы композициялық материалдарды алуға мүмкіндік береді.

Дәстүрлі ӨЗЖТС процесі тікелей синтез реакциясының жылуы есебінен жүреді [5, 6]. Негізгі бастапқы шикізат материалдары бейорганикалық қосылыстармен ұсынылатын ферроқорытпалар болып табылады: силицидтер (FeSi , FeSi_2 , MnSi_2), интерметаллидтер (VFe , TiFe , $\text{Nb}_{19}\text{Fe}_{21}$), боридтер (FeB , FeB_n) және басқалар, сондай-ақ қатты Cr(Fe) ерітінділері және олардың әртүрлі комбинациялары [7]. Ал процесс экзотермиялық алмасу реакциялардың арқасында жүзеге асады. Олар металлотермиялық реакцияларға жақын [1]. Бастапқы реагенттердің агрегаттық күйіне сәйкес металлургиялық ӨЗЖТС процесі дәстүрлі процесс сияқты газсыз, газды сіңіретін және газ бөлетін болуы мүмкін. Төменде әртүрлі ӨЗЖТ синтез режимдерінің мысалдары келтірілген.

Синтездер	Дәстүрлі ӨЗЖТС -тің элементтерден синтезі	Қорытпалардан металлургиялық ӨЗЖТС синтезі
Газсыз	$\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$	$\text{FeB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}$
Газды сіңіретін	$2\text{B} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{BN}$	$\text{FeTi} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Fe}$
Газ бөлетін	$\text{Mo} + 2\text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$	$\text{CrN} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiN} + \text{Cr}$

Негізгі бөлім. Объективті бағалау үшін Fe-Cr-N және Fe-Si-N жүйесінің қорытпаларының адиабаталық жану температураларының термодинамикалық есебі жүргізілді.

Адиабаталық жану температурасын анықтаудың негізгі шарты бастапқы заттардың температурасындағы T_o және соңғы өнімдердің температурасындағы T_{ad} энтальпияларының теңдігі болып табылады. Бұл реакция кезінде бөлінетін барлық жылу жану өнімдерін бастапқы температурадан жану температурасына дейін қыздыруға жұмсалатынын білдіреді және келесі түрде көрсетілуі мүмкін [8]:

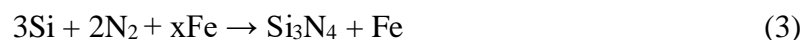
$$\Delta H_{T_o}(r) = \Delta H_{T_{ad}}(pr) \text{ т.е.}$$

$$\Delta H_{T_o}(r) = \sum [\Delta H_{298}(r) + \int_{298}^{T_o} c_p(r) dt] = \Delta H_{T_{ad}}(pr) \sum [\Delta H_{298}(pr) + (1 - x_m) \int_{298}^{T_{ad}} c_p$$

$$(pr_s) = dt + x_m (\int_{298}^{T_r} c_p(pr_m) dt + \Delta H_m(pr_m) \int_{T_m}^{T_{ad}} c_p(pr_m) dt)]$$

мұндағы T_{ad} – адиабаталық жану температурасы; T_o – бастапқы температура; ΔH_{298} – зат түзілудің стандартты энтальпиясы; ΔH_m және T_m – жылу және балқу температурасы; c_p – жылу сыйымдылығы; x_m – реакция өнімдеріндегі балқыманың мольдік үлесі; r - реагенттерді білдіреді; pr - реакция өнімдері; s - қатты зат (*solid*); m - балқыма (*melt*).

Синтез реакциясын жалпы түрде келесідей көрсетуге болады:



Бұл жұмыста ӨЗЖТС процестерінің термодинамикалық талдауы үшін HSC Chemistry 6.0 әмбебап бағдарламасы қолданылды [8]. Онда гетерофазалық көп компонентті жүйенің тепе-теңдік құрамын іздеу берілген бастапқы құрамда және термодинамикалық режимде (изобара-изотермиялық, изохора-изотермиялық, адиабаталық және т.б.) шектеулер болған кезде жергілікті энтропия экстремумын табу арқылы жүзеге асырылды. HSC Chemistry 6.0 жүйесінің деректер базасында көптеген бейорганикалық қосылыстардың термодинамикалық

қасиеттері (фазалық түрленулерді ескере отырып, Гиббс потенциалының температураға тәуелділігі) туралы ақпараттар бар.

CrN, Cr₂N және Si₃N₄ түзілудің жылу эффектісі сәйкесінше $Q = 105,3$ 117,9 және 828,9 кДж/моль болды; x - өнімдегі темірдің массалық үлесі. Хром нитриті мен кремний нитридінің адиабаталық жану температурасы алдын ала есептеді, содан кейін өнімдегі темір мөлшері 10-50% болғанда. Адиабаталық температураны есептеу нәтижелері кесте 1 - де келтірілген.

Кесте - 1. Fe-Cr-N және Fe-Si-N жүйелерінің легіріленген қорытпаларының адиабаталық жану температуралары

Компоненттердің құрамы, %				T_{ad} , °C
Cr	Fe	Si	N	
50	-	-	50	2060
80	-	-	20	1500
40	50	-	10	1120
55	35	-	10	1270
65	25	-	10	1360
70	20	-	10	1408
80	10	-	10	1560
-	-	90	10	4200
-	40	50	10	3080
-	25	65	10	3790
-	15	75	10	3930
-	5	85	10	4000

Қорытынды. Нәтижелерден көрініп тұрғандай, Fe-Cr-N жүйесі үшін максималды адиабаталық температура $T_{ad} = 2060$ °C болды, ал темір концентрациясы есепке алынбады (Fe = 0%). Cr-N жүйесіндегі темір концентрациясының жоғарылауы Fe-Cr-N жүйесі үшін қоспалардың адиабаталық жану температурасының төмендеуіне ықпал етеді. Бұл темір нитридтерінің түзілуі кезінде жылу іс жүзінде бөлінбейтіндігімен түсіндіріледі, ал темір нитридтерінің өзі (Fe₄N, Fe₂N) термиялық тұрақсыз, темір термиялық балласт рөлін атқарады.

Fe-Si-N жүйесі үшін максималды адиабаталық температура $T_{ad} = 4200$ °C болды. Азоттағы техникалық кремнийдің теориялық жану температурасы құрамында темір болғандықтан ферросилицийден жоғары. Экзотермияның аз болуының себебі темір мен

кремний FeSi қорытпасында термиялық төзімді силицидтер түрінде (FeSi, FeSi₂, Fe₂Si және т.б.) болатындығында. Дегенмен, көптеген (Fe-Cr-N, Fe-Si-N) жүйелері үшін адиабаталық жану температурасы 1-ші кестеден көрініп тұрғандай айтарлықтай жоғары болып шықты. Демек, FeCr-қорытпа-азот және FeSi-қорытпа-азот жүйелерінде ӨЗЖТС технологиясы негізінде сәтті енгізу мүмкіндігі жоғары.

Әдебиеттер тізімі

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
2. Павлов С.В., Снитко Ю.П., Плюхин С.Б. Отходы и выбросы при производстве ферросилиция / Электрометаллургия. 2001. №4. - С. 22-28.
3. Канаев Ю.П., Бондарев А.А., Брыляков В.И. и др. Освоение переплава ферросилициевой мелочи с получением чистых марок ферросилиция и комплексных модификаторов / Сталь. 2000. №10. - С. 67-70.
4. Зиатдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. СВС технология композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома / Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т.61. №5. С. 339-346.
5. Мержанов А.В. Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 356 с.
6. Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения / Известия РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46. №1. - С. 7-31.
7. Мизин В.Г., Чирков Н.А., Игнатьев В.С. и др. Ферросплавы. Справочные издание. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
8. Подболотов К.Б. Дятлова Е.М., Хина Б.Б. Термодинамический анализ процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических материалов / Труды БГТУ. 2011. №3. - С. 134-136.

References

1. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. (1988). Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 784 p. [in Russian].

2. Pavlov S.V., Snitko Yu.P., Plyukhin S.B. (2001). Othody i vybrosy pri proizvodstve ferrosiliciya [Waste and emissions from the production of ferrosilicon]. Elektrometallurgiya. no. 4, pp. 22–28. [in Russian].

3. Kanaev Yu.P., Bondarev A.A., Brylyakov V.I. and others. (2000). Osvoenie pereplava ferrosilicievoj melochi s polucheniem chistykh marok ferrosiliciya i kompleksnyh modifikatorov [Mastering remelting of ferrosilicon fines to produce pure grades of ferrosilicon and complex inoculants]. Steel in Translation. no. 10, pp. 67-70. [in Russian].

4. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leontev L.I. (2018). SVS tekhnologiya kompozicionnyh ferrosplavov. CHast' I. Metallurgicheskij SVS process. Sintez nitridov ferrovanadiya i ferrohroma [SHS Technology of composition ferroalloys. Part I. Metallurgical SHS process. Synthesis of ferrovanadium and ferrochromium nitrides]. Izvestiya Ferrous Metallurgy. vol. 61, no. 5, pp. 339 – 346. [in Russian].

5. Merzhanov A.G., Mukas'yan A.C. (2007). Tverdoplamennoe gorenje [Solid-flame combustion]. Moscow: TORUS PRESS. 336 p. [in Russian].

6. Merzhanov A.G. (1997). Nauchnye osnovy, dostizheniya i perspektivy razvitiya processov tverdoplamennogo gorenija [Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion]. Russian Chemical Bulletin. vol. 46, no. 1, pp. 7 – 31.

7. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S. etc. (1992). Ferrosplavy: Spravochnoe izdanie [Ferroalloys: Handbook]. Moscow: Metallurgiya 784 p. [in Russian].

8. Podbolotov K.B. Dyatlova E.M., Hina B.B. (2011). Termodinamicheskij analiz processov samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza keramicheskikh materialov [Thermodynamic analysis of the processes of SHS of ceramic materials]. Proceedings of the BSTU, no. 3, pp. 134-136.

**РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА
(СВС) В СИСТЕМЕ Fe-Cr-N И Fe-Si-N**

Д.А. ЕСЕНГАЛИЕВ, Д.К. АКМЫРЗАЕВА,

А.А. АБЛБЕРІКОВА

Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Ақтөбе, Қазақстан

e-mail: 6d070900dauren@gmail.com

Аннотация. Статья посвящена для утилизации дисперсных отходов производства феррохрома и ферросилиция. Приведены сведения об образовании и накоплении на ферросплавных заводах пыли от дробления ферросплавов и показаны недостатки известных методов по утилизации такой пыли. Представлены сравнительные технологии СВС синтеза. В зависимости от использования исходных реагентов металлургические СВС процессы подразделяются на безгазовые, газопоглощающие, газовыделяющие. При этом режимы горения при их реализации значительно отличается. Для реализации металлургического СВС процесса был проведен расчет адиабатической температуры для системы Fe-Cr-N и Fe-Si-N, где основным условием для определения адиабатической температуры горения является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_o и конечных продуктов при температуре T_{ad} . Для поиска термодинамических характеристик индивидуальных веществ и сложных соединений использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.0. Показана возможность определения максимальной температуры процесса и расчета состава продуктов синтеза. Рассчитали адиабатическую температуру горения нитритов хрома и нитрида кремния, затем при содержании железа в продукте 10-50%. Установлено, что максимальная адиабатическая температура для систем Fe-Cr-N и Fe-Si-N составило $T_{ad} = 2060$ °C и $T_{ad} = 4200$ °C соответственно. При этом рост концентрации железа в системе способствует уменьшению адиабатической температуры горения смесей за счет образования устойчивых силицидов.

Ключевые слова: ферросплавы, дисперсные отходы, продукт улавливания от дробления, самораспространяющейся высокотемпературный синтез, адиабатическая температура, энтальпия.

CALCULATION OF THE ADIABATIC TEMPERATURE OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN THE Fe-Cr-N AND Fe-Si-N SYSTEM

D.A. YESSENGALIYEV, D.K. AKMYRZAYEVA,

A.A. ABILBERIKOVA

K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

e-mail: 6d070900dauren@gmail.com

Abstract. The article is devoted to the utilization of dispersed waste from the production of ferrochrome and ferro-silicium. The information on the formation and accumulation of dust from the crushing of ferroalloys at ferroalloy plants is given and the disadvantages of known methods for the disposal of such dust are shown. Comparative technologies of SHS synthesis are presented. Depending on the use of the initial reagents, metallurgical SHS processes are divided into gas-free, gas-absorbing, gas-releasing. At the same time, gorenje modes differ significantly during their implementation. For the implementation of the metallurgical SHS process, the adiabatic temperature was calculated for the Fe-Cr-N and Fe-Si-N systems, where the main condition for determining the adiabatic gorenje temperature is the equality of enthalpy of the starting substances at the initial temperature T_o and the final products at the temperature T_{ad} . T_o search for thermodynamic characteristics of individual substances and complex compounds, the “HSC Chemistry 6.0” software package was used. The possibility of determining the maximum temperature of the process and calculating the composition of synthesis products is shown. The adiabatic combustion temperature of chromium nitrites and silicon nitride was calculated, then with an iron content of 10-50% in the product. Gorenje It was found that the

maximum adiabatic temperature for the Fe-Cr-N and Fe-Si-N systems was $T_{ad} = 2060$ °C and $T_{ad} = 4200$ °C, respectively. At the same time, an increase in the concentration of iron in the system contributes to a decrease in the adiabatic combustion temperature of mixtures due to the formation of stable silicides.

Key words: ferroalloys, dispersed waste, product of capture from crushing, self-propagating high-temperature synthesis, adiabatic temperature, enthalpy.