

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Рощин В.Е.

Челябинск 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	5
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КОМПЛЕКСНЫХ КРЕМНЕАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ	17
1.1 История производства комплексного сплава АМС.....	17
1.2 Общая характеристика сырьевых материалов, применяемых при получении комплексных сплавов.....	22
1.2.1 Опыт использования высокозольных углей в производстве комплексных кремнеалюминиевых сплавов.....	22
1.2.2 Характеристика рудного сырья.....	27
1.2.3 Краткая геологическая характеристика и строение месторождения.	31
1.3 Постановка цели и задач исследования.....	32
2 РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Fe-Si-Al-Mn НА ОСНОВЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ.....	35
2.1. Обоснование выбора одностипных соединений на основе химического подобия элементов.....	35
2.2. Расчёт энтальпии образования соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$	37
2.3. Расчёт стандартной энтропии соединений в системе Fe-Al и Fe_2Si , $MnAl_4$, $MnAl_6$, $Mn_{11}Si_{19}$	42
2.4. Определение температурной зависимости теплоёмкости, энтальпии и энтропии плавления соединений в системе Fe-Al и Fe_2Si , $MnAl_4$, $MnAl_6$, $Mn_{11}Si_{19}$	53
2.4.1. Определение температурной зависимости теплоёмкости в твёрдом и жидком состояниях соединений в системе Fe-Al и Fe_2Si , $MnAl_4$, $MnAl_6$,	

Mn ₁₁ Si ₁₉	53
2.4.2. Определение значения теплоёмкости в жидком состоянии соединений в системе Fe-Al и Fe ₂ Si, MnAl ₄ , MnAl ₆ , Mn ₁₁ Si ₁₉	57
2.4.3. Определение энтальпии и энтропии плавления соединений в системе Fe-Al и Fe ₂ Si, MnAl ₄ , MnAl ₆ , Mn ₁₁ Si ₁₉	58
Выводы.....	60
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ–ДИАГРАММНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Fe–Si–Al–Mn.....	62
3.1. Система Fe-Si-Al-Mn и её составные части. Общие положения по установлению фазово-структурного строения системы Fe-Si-Al-Mn.....	63
3.2. Тетраэдрация подсистемы Fe-Al-Si.....	65
3.3. Тетраэдрация подсистемы Fe-Si-Mn.....	67
3.4. Тетраэдрация подсистемы Fe-Al-Mn.....	69
3.5. Тетраэдрация подсистемы Mn-Al-Si.....	71
3.6. Квазисистемы общей системы Fe-Si-Al-Mn и их математические модели.....	73
3.7. Определение тетраэдров, характеризующих составы различных марок алюмосиликомарганца.....	79
Выводы.....	82
4. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	84
4.1. Изучение возможности применения высокозольных углей и высококремнистой марганцевой руды для выплавки алюмосиликомарганца..	84
4.2. Дифференциально-термический анализ фазовых превращений и тепловых эффектов в шихте для выплавки алюмосиликомарганца при непрерывном нагреве.....	90
4.3. Определение кинетических параметров фазовых превращений в шихтовых материалах методом неизотермической кинетики.....	95
4.4. Результаты кинетических исследований методом изотермической ки-	

нетики и сопоставление их с данными неизотермической кинетики.....	106
4.5 Исследования металлургических свойств шихты для выплавки алюмосиликомарганца.....	111
Выводы.....	115
5. ОПРОБОВАНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ В РУДНОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ МОЩНОСТЬЮ 0,2 МВ·А.....	118
5.1. Крупнолабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из экибастузских углей в электропечи мощностью 0,2 МВ·А.....	121
5.2. Крупнолабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из высокозольных углей Карагандинского угольного бассейна в электропечи мощностью 0,2 МВ·А.....	124
5.3. Крупнолабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из высокозольных углей Тениз-Коржункольского угольного бассейна в электропечи мощностью 0,2 МВ·А.....	142
5.4. Металлографическая и рентгенофазовая оценка сплава алюмосиликомарганец.....	147
5.5. Сравнительный металлографический анализ стали рядовых марок, раскисленной комплексным сплавом и традиционными ферросплавами.	152
Выводы.....	157
ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ.....	159
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	163
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	180

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 27562-87 - Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Определение гранулометрического состава методом ситового анализа
- ГОСТ 17495-80 - Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для гранулометрического анализа
- ГОСТ 23581.0-80 - Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа
- ГОСТ 25473-82 - Руды железные и концентраты. Метод определения минералогического типа
- ГОСТ 22772.2-96 - Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания марганца (общего)
- ГОСТ 22772.5-90 - Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания двуокиси кремния
- ГОСТ 22772.4-96 - Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания железа (общего)
- ГОСТ 22772.6-96 - Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания фосфора
- ГОСТ 24937-81 - Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения содержания окисей кальция и магния
- ГОСТ 22772.7-96 - Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания серы
- ГОСТ 25471-82 - Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание
- ГОСТ 15137-77 - Руды железные и марганцевые, агломераты и окатыши. Метод определения прочности во вращающемся барабане
- ГОСТ 25732-88 - Руды железные, марганцевые, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения истинной, объемной, насыпной плотности и пористости

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

Диаграмма состояния – графическое изображение соотношения между параметрами состояния термодинамически равновесной системы (температурой, химическим и фазовым составами).

Термодинамически-диаграммный анализ (ТДА) – метод физико-химического анализа процессов в многокомпонентных системах, совмещающий арсенал термодинамического метода с информативностью диаграмм состояния.

Анализ термический – метод определения температур фазовых переходов по отклонениям от монотонного изменения температуры в ходе непрерывного нагрева или охлаждения в результате процессов, сопровождающихся поглощением или выделением тепла.

Кинетика фазового превращения – характеристика процесса нарастания количества новой фазы, протекающего при определенной степени переохлаждения или перегрева; описывается кинетической кривой, зависящей от характера и условий процесса.

Фаза – однородная по химическому составу, кристаллической структуре и физическим свойствам часть гетерогенной термодинамической системы, отделенная от других её частей поверхностями раздела, на которых происходит изменение свойств.

Шихта – смесь сырьевых материалов, а в некоторых случаях и топлива, подлежащая переработке в металлургических печах.

Колоша – порция единовременно загружаемых в шахтную печь рудных материалов, флюсов и твердого топлива с определенным соотношением компонентов.

Колошник – верхняя часть ферросплавной руднотермической печи.

Электросопротивление – характеристика противодействия проводника движению электронов, измеряемая отношением приложенного к нему напряже-

ния к силе протекающего по нему электрического тока.

Начальное шлакообразование – металлургическое свойство рудного сырья характеризует его поведение при переходе в пластическое состояние (текучесть), что обусловлено появлением жидкой фазы и сопровождается образованием твердых растворов и химических соединений.

Месторождение Борлы – месторождение высокозольных углей, находящееся в Молодежном районе Карагандинской области.

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения:

АкЗФ	– Аксуский завод ферросплавов
ТЭМК	– Темиртауский электрометаллургический комбинат
ТМЗ	– Таразский металлургический завод
ХМИ	– Химико-металлургический институт
ТДА	– Термодинамически-диаграммный анализ
ДТА	– Дифференциально-термический анализ
ДТГ	– Дифференциальная термогравиметрия
ТГ	– Термогравиметрия
УЭС	– Удельное электросопротивление
ПС	– Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

В настоящей диссертации применяют следующие обозначения:

SiO_2	– Диоксид кремния
Al_2O_3	– Оксид алюминия
Al_2O	– Субоксид алюминия
SiO	– Субоксид кремния (оксид кремния)
SiC	– Карбид кремния
Al_4C_3	– Карбид алюминия
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	– Муллит
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	– Каолинит
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	– Аргиллит
FeCO_3	– Сидерит
MnO_2	– Пирролюзит
Mn_2O_3	– Браунит
Mn_3O_4	– Гаусманит
Fe_2O_3	– Гематит

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние проблемы. В настоящее время важнейшим направлением развития черной металлургии становится улучшение качества и расширение производства эффективных видов металлопродукции. Известно, что качество металла в значительной мере определяется содержанием, формой, природой и распределением неметаллических включений. Решение проблемы повышения качества металла массового производства требует дальнейшей разработки как физико-химических основ процессов раскисления, так и разработки новых высокоэффективных комплексных раскислителей.

Предметом исследований в настоящей работе явились комплексные раскислители на основе марганца, кремния и алюминия как наиболее универсальные по составу и области применения.

Методом термодинамически-диаграммного анализа металлических систем на основе марганца и железа выделены оптимальные фазовые области применительно к процессам подготовки и выплавки нового комплексного ферросплава – алюмосиликомарганца. Методом дифференциально-термического анализа изучены фазовые превращения в высококремнеземистых марганцевых рудах и высокозольных углях и смесях на их основе. Разработаны основы технологии выплавки различных марок комплексного ферросплава – алюмосиликомарганца с применением высококремнеземистых 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 высококремнеземистых марганцевых руд. При этом достигнута высокая степень извлечения всех трех основных элементов в состав сплава и стабильные электрический и технологический режимы плавки.

Основание и исходные данные для разработки темы. В рамках выполняемой работы предусматривалось:

– определение неизвестных термодинамических параметров соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn, с установлением их температурной зависимости

теплоёмкости, энтальпии и энтропии плавления;

– изучение фазового строения металлической системы Fe-Si-Al-Mn, являющейся модельной системой различных марок алюмосиликомарганца;

– исследование физико-химических свойств и фазовых превращений в высокозольных углях и в их смесях с марганцевой рудой при изменении температуры;

– изучение кинетики восстановления методами неизотермической и изотермической кинетики;

– изучение металлургических свойств шихтовых материалов для выплавки алюмосиликомарганца;

– проведение опытных испытаний по выплавке алюмосиликомарганца различного состава с использованием борлинских и сарыадырских высокозольных углей в сравнении с применением экибастузских высокозольных углей, с установлением оптимальных электрических и технологических режимов выплавки;

– применение алюмосиликомарганца при раскислении стали.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы. Возрастающие темпы спроса на качественные ферросплавы вынуждает поиск новых высокоэффективных видов ферросплавов. Шихтовые материалы для выплавки новых видов ферросплавов должны обладать низкой стоимостью и высокими технологическими свойствами. При добыче угля огромное количество высокозольных углей выбрасывается в отвалы в виде техногенных отходов. По химическому составу высокозольные угли пригодны для выплавки комплексных сплавов. Кроме того, Казахстан располагает огромными запасами некондиционных железомарганцевых руд в широком интервале содержаний марганца и железа. Такие руды на данный момент не используются в ферросплавном переделе и складированы в отвалах.

В связи с этим назрела необходимость проведения научных исследований по разработке комплексной технологии переработки некондиционных высокозольных углей и железомарганцевых руд на примере месторождения Западный Камыс РК. Такие работы для исследуемых месторождений ранее не проводились

ввиду того, что при переработке некондиционных руд возникает ряд сложностей, связанных с их разнообразием в Республике Казахстан известно до 100 разновидностей железомарганцевых руд. Необходимость металлургической оценки различных видов высокочольных углей и железомарганцевой руды, а также поиска комплексного решения проблемы являлись основанием для разработки этой темы.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки.

Исследования фазового строения четырехкомпонентной металлической системы Fe-Si-Al-Mn носят фундаментальный характер, имеют существенное значение для практики производства кремнеалюминиевых сплавов с марганцем и могут быть использованы при разработке новых и совершенствовании применяемых способов выплавки комплексных сплавов.

Исследования по разработке основ технологии выплавки алюмосиликомарганца с использованием высокочольных углей носят прикладной характер. Их отличие от ранее проведенных заключается в использовании новых видов сырьевых материалов с совершенно новыми свойствами и применении результатов экспериментально-теоретических исследований фазового состава и металлургических свойств сырья для выплавки нового комплексного сплава – алюмосиликомарганца. Разрабатываемая технология получения алюмосиликомарганца не имеет аналогов, так как в качестве исходного сырья используются низкофосфористые высокочольные угли Центрального Казахстана.

Выполненные исследования направлены на раскрытие термодинамических особенностей в системе Fe-Si-Al-Mn, физико-химических особенностей высокочольных углей и разработку основ технологии получения алюмосиликомарганца из минерального сырья Казахстана.

Новизна научно-технических разработок. Исследованиями установлена патентоспособность научно-технических разработок. Их новизна подтверждена двумя инновационными патентами на изобретение РК:

1. №25108, Заявка №2010/1180.1, от 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.;

2. №26607, бюлл. №12 от 25.12.2012. «Сплав «Алюмосиликомарганец»
Набиев М.А., Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов
А.С. Получено уведомление о положительном результате формальной экспертизы
заявки на патент РК №2015/1374.1 от 27.11.2015.

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

Научная новизна. В настоящей работе:

– расчетным методом уточнены термодинамические параметры (стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия, энтальпия плавления, энтропия плавления) соединений составляющих металлическую систему Fe-Si-Al-Mn: стандартная энтальпии образования соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$, Дж/моль:

$\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{ Fe}_2\text{Si} = -81966,27$; $\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{ Mn}_{11}\text{Si}_{19} = -940668,95$; стандартная энтропия соединений FeAl , Fe_2Al_5 , FeAl_3 , Fe_3Al , FeAl_2 , MnAl_4 , MnAl_6 , Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Дж/(моль·К):
 $S_{298,15}^0 \text{ FeAl} = 56,7$; $S_{298,15}^0 \text{ Fe}_2\text{Al}_5 = 197,5$; $S_{298,15}^0 \text{ FeAl}_3 = 110,9$;
 $S_{298,15}^0 \text{ Fe}_3\text{Al} = 134,2$; $S_{298,15}^0 \text{ FeAl}_2 = 83,4$; $S_{298,15}^0 \text{ MnAl}_4 = 146,3$; $S_{298,15}^0 \text{ MnAl}_6 = 194,6$;
 $S_{298,15}^0 \text{ Fe}_2\text{Si} = 78,1$; $S_{298,15}^0 \text{ Mn}_{11}\text{Si}_{19} = 612,7$;

– определена энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ соединений, кДж/моль: $\Delta H_{\text{пл, FeAl}} = 92,9$; $\Delta H_{\text{пл, Fe}_2\text{Al}_5} = 100,1$; $\Delta H_{\text{пл, FeAl}_3} = 98,8$; $\Delta H_{\text{пл, Fe}_2\text{Si}} = 103,9$; $\Delta H_{\text{пл, Fe}_5\text{Si}_3} = 92,7$;
 $\Delta H_{\text{пл, FeSi}} = 122,8$; $\Delta H_{\text{пл, FeSi}_2} = 83,0$; $\Delta H_{\text{пл, MnAl}_4} = 69,2$; $\Delta H_{\text{пл, MnAl}_6} = 59,9$; $\Delta H_{\text{пл, MnSi}} = 109,8$;
 $\Delta H_{\text{пл, Mn}_5\text{Si}_3} = 110,8$; $\Delta H_{\text{пл, Mn}_3\text{Si}} = 91,3$; $\Delta H_{\text{пл, Fe}_3\text{Al}} = 47,5$; $\Delta H_{\text{пл, Fe}_3\text{Si}} = 97,2$; $\Delta H_{\text{пл, FeAl}_2} = 98,4$;
 $\Delta H_{\text{пл, Mn}_{11}\text{Si}_{19}(\text{MnSi}_{1,727})} = 97,7$;

– определена энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ соединений, Дж/(моль·К): $\Delta S_{\text{пл, FeAl}} = 68,0$; $\Delta S_{\text{пл, Fe}_2\text{Al}_5} = 69,3$; $\Delta S_{\text{пл, FeAl}_3} = 69,1$; $\Delta S_{\text{пл, Fe}_2\text{Si}} = 70,0$; $\Delta S_{\text{пл, Fe}_5\text{Si}_3} = 68,0$; $\Delta S_{\text{пл, FeSi}} = 72,9$;
 $\Delta S_{\text{пл, FeSi}_2} = 66,1$; $\Delta S_{\text{пл, MnAl}_4} = 63,2$; $\Delta S_{\text{пл, MnAl}_6} = 61,0$; $\Delta S_{\text{пл, MnSi}} = 70,9$; $\Delta S_{\text{пл, Mn}_5\text{Si}_3} = 71,1$;
 $\Delta S_{\text{пл, Mn}_3\text{Si}} = 67,7$; $\Delta S_{\text{пл, Fe}_3\text{Al}} = 57,5$; $\Delta S_{\text{пл, Fe}_3\text{Si}} = 68,8$; $\Delta S_{\text{пл, FeAl}_2} = 69,0$; $\Delta S_{\text{пл, Mn}_{11}\text{Si}_{19}(\text{MnSi}_{1,727})} = 68,9$.

– определены значения теплоёмкости в жидком состоянии для соединений входящих в четверную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $C_{p, \text{FeAl}}^{\text{жк}} = 72,0$; $C_{p, \text{Fe}_2\text{Al}_5}^{\text{жк}} = 236,8$;
 $C_{p, \text{FeAl}_3}^{\text{жк}} = 133,9$; $C_{p, \text{Fe}_2\text{Si}}^{\text{жк}} = 111,7$; $C_{p, \text{Fe}_5\text{Si}_3}^{\text{жк}} = 294,1$; $C_{p, \text{FeSi}}^{\text{жк}} = 70,7$; $C_{p, \text{FeSi}_2}^{\text{жк}} = 100,4$;
 $C_{p, \text{MnAl}_4}^{\text{жк}} = 169,9$; $C_{p, \text{MnAl}_6}^{\text{жк}} = 231,8$; $C_{p, \text{MnSi}}^{\text{жк}} = 75,7$; $C_{p, \text{Mn}_5\text{Si}_3}^{\text{жк}} = 319,2$; $C_{p, \text{Mn}_3\text{Si}}^{\text{жк}} = 167,8$;
 $C_{p, \text{Fe}_3\text{Al}}^{\text{жк}} = 154,0$; $C_{p, \text{Fe}_3\text{Si}}^{\text{жк}} = 152,7$; $C_{p, \text{FeAl}_2}^{\text{жк}} = 102,9$; $C_{p, \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}}^{\text{жк}} = 1070,7$;

– выведены уравнения температурной зависимости теплоёмкости в интервале температур от 298,15 К до температуры плавления для соединений в системе Fe-Al и Fe_2Si , MnAl_4 , MnAl_6 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ в твёрдом состоянии;

– 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 высококремнеземистых марганцевых руд, расположен в области соединений FeAl_3 -Al-Si-Mn₁₁Si₁₉, а составы бедного по содержанию алюминия алюмосиликомарганца смещаются вглубь четверной си-

стемы 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;

– впервые методом неизотермической кинетики получены экспериментальные данные и установлены численные значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и смеси её с высокосолевым углем разреза Борлы РК. Диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии восстановителя в виде высокосолевого угля, протекают с меньшими энергетическими затратами. Кажущаяся энергия активации процесса уже при 560-590°C достигает $E_{\text{акт}} = 10,44$ кДж/моль для смеси марганцевой руды и угля, для марганцевой руды без добавок угля значение $E_{\text{акт}} = 27,93$ кДж/моль.

– 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;

– 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 – высокосолевого угля. При этом значения УЭС шихты с применением высокосолевого угля при температуре 900°C составило 1 Ом·м, а температура начала размягчения – 1000-1150°C;

– определены фазовые составляющие сплава.

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 содержанием (до 35%) 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 выплавки.

Связь с планами основных научных работ. Исследования и научно-технические разработки по диссертации выполнены в соответствии с Республиканской программой «Научно-техническое обеспечение развития горно-металлургической отрасли Республики Казахстан на 2012-2014 годы» по проекту «Технология получения стандартных и новых видов ферро- и комплексных сплавов», а также по научно-технической программе на 2015-2017 годы: «Научно-технологическое обеспечение рационального использования минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов черной и цветной металлургии с получением востребованной отечественной промышленностью продукции» по проекту «Комплексное использование железомарганцевых руд с получением лигатур для литейных сталей».

Цель 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». Исследование технологических и металлургических характеристик исходных и конечных продуктов в процессе получения алюмосиликомарганца.

Задачи исследований. В соответствии с указанной целью в диссертации

решались следующие взаимодополняющие задачи:

- определение неизвестных термодинамических параметров соединений, входящих в металлическую систему Fe-Si-Al-Mn, с установлением их температурной зависимости теплоёмкости, энтальпии и энтропии плавления;
- изучение особенностей фазового строения четырехкомпонентной металлической системы Fe-Si-Al-Mn для установления областей составов, непосредственно характеризующих составы различных марок алюмосиликомарганца;
- изучение физико-химических свойств и фазовых превращений в высокозольных углях и в их смесях с марганцевой рудой при изменении температуры;
- изучение кинетики процессов в изотермических и неизотермических условиях в шихтовой смеси;
- изучение металлургических свойств высокозольных углей и шихт на их основе (удельное электросопротивление, усадка, петрографический, рентгенофазовый анализы);
- разработка и крупнолабораторные испытания разработанной технологии, применение опытного сплава при раскислении рядовых марок стали.

Положения, выносимые на защиту:

- 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;
- результаты изучения фазового строения системы Fe-Si-Al-Mn и математические модели её элементарных тетраэдров;
- результаты исследований методами неизотермической и изотермической кинетики процессов превращений при нагреве высокозольного угля в смеси с марганцевой рудой;
- результаты экспериментальных исследований металлургических свойств высокозольного угля и смеси угля с марганцевой рудой (удельное электросопротивление, усадка и температура начала размягчения шихт, петрографический, рентгенофазовый анализы);

– результаты крупнолабораторных испытаний по выплавке алюмосилико-марганца из борлинских и сарыадырских высокочольных углей и высококремнистой марганцевой руды с получением стабилизированного сплава;

– результаты раскисления стали рядовых марок опытным сплавом алюмосиликомарганцем.

Глава 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ КОМПЛЕКСНЫХ КРЕМНЕАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ

1.1 История производства комплексного сплава АМС

Основными элементами-раскислителями стали являются кремний, марганец и алюминий. В 30-х годах прошлого столетия в качестве первого комплексного раскислителя был применен силикошпигель [1]. Применение его в качестве комплексного раскислителя выявило лучшие результаты по сравнению с отдельным введением раскислителей.

Одними из первых сведений по раскислению тройным комплексным сплавом (АМС) являются опубликованные также в начале тридцатых годов отчеты советских инженеров, прошедших практику на заводах Круппа [2, 3].

В 30-х годах прошлого столетия на заводе им. Дзержинского в конвертере была выплавлена первая партия сплава АМС [2]. Получали его двумя способами:

- продували металл в конвертере с присадкой в конце второго и начале третьего периодов 45-80% ферросилиция с целью подогрева металла и последующей присадкой рассчитанных количеств твердого ферросилиция и ферромарганца, а чушковый алюминий присаживали в ковш;

- разжижали шлак в конвертере с помощью твердого ферромарганца, продували металл с присадкой 45%-го ферросилиция также для подогрева и заливали жидкий ферромарганец, предварительно расплавленный в вагранке. Чушковый алюминий присаживали предварительно в сталеразливочный ковш перед сливом сплава. Температура плавления получаемых сплавов была в интервале 1130-1154°C, химический состав приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический состав сплавов, %

№ п/п	Состав, %			
	C	Si	Mn	Al
1	2,0	10	10	5
2	2,0	10	5	5
3	2,0	20	20	20

Сплав АМС в основном получали путём сплавления ферросплавов и чушкового алюминия [3] алюмотермическим способом [4]. Необходимо отметить, что метод сплавления ферросплавов экономически невыгоден в виду высокого угара основных элементов (марганца до 30%, кремния до 40%, алюминия до 15%) [5]. При получении сплава АМС алюмотермическим способом отрицательной стороной является высокий расход металлического алюминия [4]. В СССР сталеплавильные заводы для собственных нужд в электропечах выплавляли сплав АМС различного химического состава (таблица 1.2).

Результаты раскисления стали сплавом АМС были опубликованы в работах авторов [1, 6-16, 17-33].

В институте металлургии железа в Праге в лабораторных условиях был решен вопрос производства трех сортов комплексного раскислителя [25] (в %): I – сорт: Mn-60, Si-15, Al-10; II – сорт: Mn-35, Si-35, Al-7; III – сорт: Mn-18, Si-18, Al-18. Сплав первого сорта получали алюмотермическим способом, а сплавы второго и третьего сортов в электродуговой 50-кВА печи.

Таблица 1.2 – Химический состав сплавов АМС, производимых на металлургических заводах, %

Завод	Mn	Si	Al	Fe	Mn/Si
Челябинский	10	10	5	75	1
Коммунарский	10-20	10-20	5-10	50-75	1
Ижорский	8-12	8-12	4-5	75	1
УЗТМ	8-12	8-12	4-5	75	1
«Серп и молот»	9-12	5-12	5-7	75	1

Из-за неблагоприятных межфазовых реакций в электродуговой печи в последующем плавки производили в 40- и 100-кг индукционных печах средней частоты (2400 Гц). Футеровка индукционных печей была магнезитовой или хромомагнезитовой. При изготовлении второго в магнезитовый тигель вставляли графитовый для того, чтобы шихта быстрее плавилась. Усвоение марганца составляло 86,6%, кремния 82,6% и алюминия 79,0%. Уход от рассыпания в порошок сплава осуществлялся отливкой в лепешки толщиной 20-40 мм на чугунную плиту для быстрого охлаждения. При выплавке сплава третьего сорта усвоение ос-

новых элементов составило: марганца 94,3%, кремния 91,3% и алюминия 88,6%.

Для изучения процессов раскисления стали сплавом АМС авторами [22] был использован сплав, полученный сплавлением в графитовом тигле малоуглеродистого ферромарганца, 75%-ного ферросилиция и металлического алюминия. При этом указывается, что повышение отношения алюминия к кремнию в сплавах АМС способствует очищению раскисляемой стали от оксидных включений. Содержащийся при этом в сплаве АМС марганец не участвует в реакциях раскисления.

И. П. Казачковым и др. [23] для раскисления стали в ковше был предложен сплав АМС, содержащий 65-72% марганца, 10-12% кремния, 4-6% алюминия, 2,5-3,0% углерода, остальное – железо. Такой сплав имел по сравнению с другими предложенными составами низкую температуру плавления равную 1040-1060°C.

Для раскисления в ковше углеродистой стали авторами [24] был применен сплав, содержащий 38% марганца, 37% кремния и 8% алюминия. По результатам исследований установлено снижение загрязненности стали оксидными включениями.

Авторами работы [25] были проведены исследования по изучению раскислительной способности сплава АМС химическим составов, приведенным в таблице 1.3 (в %):

По результатам проведенных исследований установлено, что активность кислорода достигает самых низких значений при низких содержаниях кремния и высоких марганца. Раскислительная способность сплава АМС выше, чем алюминия.

Таблица 1.3 – Химический состав различных марок сплава АМС

Марка сплава	Mn	Si	Al	Mn/Si
АМС-1	60	13	7	4,5
АМС-2	50	25	7,5	2,0
АМС-3	35	25	15	1,4
АМС-4	45	30	7	1,5
АМС-5	30	13	15	2,3

Ш.М. Микиашвили [26] проводилась работа по установлению оптимального состава сплава АМС. За неимением данных о поведении отдельных элементов раскислителей его определение затруднилось.

По мнению авторов [27] при раскислении сплавом АМС алюминий, обладающий более сильной раскислительной способностью, полнее взаимодействует с кислородом и может восстанавливать оксиды марганца и кремния. Исследователи [28] полагают, что при одновременном присутствии нескольких элементов – раскислителей раскислительная способность каждого из них значительно возрастает.

Авторы [28, 29] утверждают, что раскислительная способность элемента с большим сродством к кислороду усиливается в присутствии более слабого элемента раскислителя.

В работах авторов [30] приводятся результаты опробования для раскисления стали сплава АМС различного химического состава на металлургическом комбинате г. Хунедоала (Румыния). Достигнуты лучшие результаты при использовании сплава АМС по сравнению с использованием ферросплавов и алюминия при отдельном введении их в металл.

Д.Я. Поволоцкий и др. [31] применили сплав АМС для предварительного раскисления сталей марок 18ХНТ и 15ХГНТА. При этом получили сталь с преобладанием мелких разрозненных включений, что в свою очередь привело к уменьшению брака, связанного с наличием грубых скоплений неметаллических включений.

А. Г. Джулухидзе и др. [32] из многокомпонентной шихты руднотермическим способом получен комплексный сплав, содержащий 47,18% кремния, 24,46% марганца и 9,3% алюминия, который был испытан при производстве стали марок 10сп и 20сп в 250 – тонных мартеновских печах. При сливе стали в ковш вместе со сплавом вводились добавки ферромарганца и 45%-ного ферросилиция, алюминий в качестве добавки не вводился.

Таким образом, практически все исследования показали несомненные преимущества сплава АМС по сравнению с отдельным раскислением. Что касается оптимального состава сплава, то мнения исследователей носят противоречивый

характер. Отсутствие единых требований к химическому составу комплексного сплава объясняется значительными колебаниями содержания марганца и кремния в готовой стали различного назначения.

По литературным данным [33] в 1965 году было выплавлено около 1000 тонн сплава АМС с силикоалюминием. Сплав, содержащий 18-22% кремния, 18-22% марганца, 18-22% алюминия производили в Японии [34], судя по химическому составу, выплавливали методом сплавления. Серьезными недостатками этого способа являются: дефицит и высокая стоимость чистых металлов, сплавление металлов, имеющих большую разницу в плотностях, (например сплавление марганца с алюминием технологически затруднено), большой угар компонентов, что значительно удорожает сплав, для сплавления необходимо специальная нагревательная печь с контролируемой атмосферой. Эти недостатки существенно ограничивают возможность применения такой шихты для промышленного производства сплава АМС. Ввиду этого сплав АМС, получаемый сплавлением, применяют только в исключительных случаях и, как правило, не используют в «большой металлургии».

По мнению С.И. Голубева [4] рациональным способом получения сплава АМС является бесшлаковое совместное восстановление углеродом элементов шихты. Для получения сплава АМС им были применены марганцевая руда, боксит, кварцит, железная стружка и древесный уголь. Испытания были проведены в лабораторной однофазной с проводящим подом электропечи. Осуществлено три выпуска и получено около 20 кг комплексного сплава, содержавшего 25-27% марганца, 12-13% кремния, 5-8% алюминия.

Авторами работы [6] высказано мнение о том, что как с технической стороны, так и с экономической целесообразно получать сплав АМС руднотермическим способом из марганцевых руд с использованием в качестве восстановителя высокозольного каменного угля. При такой технологической схеме появляется возможность комплексного решения проблемы использования всех элементов (за исключением улета компонентов) как руды, так и восстановителя.

1.2 Общая характеристика сырьевых материалов, применяемых при получении комплексных сплавов

1.2.1 Опыт использования высокозольных углей в производстве комплексных кремнеалюминиевых сплавов

В связи с переходом экономики на новый уровень, требующий использования более дешевых материалов, а также комплексного использования полезных ископаемых, все острее становится вопрос альтернативного вида восстановителя в ферросплавной промышленности. С этих позиций актуальным становится расширение номенклатуры применяемых в настоящее время восстановителей для производства комплексных ферросплавов. Наиболее приемлем подбор каменных углей, характеризующихся оптимальным техническим составом, химическим составом золы и открытым способом добычи.

Как нам известно из опыта получения сплава АМС [6, 9, 11] в качестве восстановителя были использованы угли Экибастузского бассейна (Казахстан).

Благоприятность горно-геологических условий месторождения дало возможность добычи угля открытым способом. Экибастузский бассейн каменного угля расположен в Юго-Западной части Павлодарской области (Республика Казахстан). Угли данного бассейна – высокозольные каменные с весьма слабыми признаками спекания – марка СС. Спеканию углей препятствует высокая его загрязненность дисперсными минеральными примесями.

Угли данного месторождения делятся на блестящие, полублестящие, матовые и полуматовые [35]. По своим качественным характеристикам угли экибастузского месторождения в основном определяются минеральными примесями группы фюзена. Высокое содержание золы объясняется строением угольного пласта, состоящего из матовых и полуматовых углей. Угли содержат значительное количество минеральных примесей, а иногда и минерализованного фюзена. Технологические и химические свойства экибастузских углей были изучены рядом исследователей [36]. Высокая зольность и обусловленное этим высокое электросопротивление положительно сказывается при выплавке алюмокремнистых сплавов в электропечах. Все вышеперечисленные свойства послужили основанием для

их применения при выплавке сплава АМС. Сплав АМС, полученный при электро-термической плавке бедной джездинской марганцевой руды с использованием в качестве восстановителя экибастузского угля, имел состав: 25-40% Mn, 35-50% Si и 6-16% Al [37, 38].

Применение сплава АМС, выплаваемого электротермическим способом из бедных марганцевых руд и энергетических углей, для раскисления стали спокойных марок вместо обычно применяемых раскислителей выявило экономические выгоды за счет комплексности его состава, что позволяло получать в стали меньшее количество неметаллических включений.

Несмотря на эти преимущества, сплав АМС после выпуска при остывании рассыпался до порошкообразного состояния вследствие малого количества алюминия и повышенного (до 1,25%) содержания фосфора в составе сплава. Такой порошкообразный сплав необходимо было брикетировать, то есть возникла необходимость в дополнительных затратах.

Всё вышеперечисленное привело к необходимости поиска нового вида восстановителя, который позволит устранить отрицательные моменты известной технологии и даст возможность комплексному подходу решения проблемы.

Альтернативой ранее известной технологии получения сплава АМС является технология с использованием новых видов сырьевых материалов.

Вовлечение в металлургический передел отходов угледобычи является одним из перспективных направлений по организации производства комплексных кремнеалюминиевых сплавов, основанных на электротермии высокозольных углей и углистых пород.

Для расширения сырьевой базы производства комплексного сплава и улучшения технологических показателей процесса выплавки нами был проведен анализ химических и минералогических составов углистых пород экибастузского и карагандинского угольных месторождений на предмет возможности их использования для выплавки комплексного сплава – алюмосиликомарганца.

Наиболее соответствующими по техническому и химическому составу оказались углистые породы месторождения Борлы. Проведенный анализ высокозо-

льного угля показал его соответствие по техническому составу и содержанию основных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3) в золе требованиям для выплавки кремнеалюминиевого сплава с марганцем.

Положительным отличием отвальных высокозольных углей от ранее применявшихся в составе шихты сплава АМС экибастузских углей является низкое содержание фосфора, серы и железа, также они обладают более высоким удельным электросопротивлением, что выгодно характеризует их по сравнению с традиционными восстановителями.

Отвальные высокозольные угли месторождения Борлы зольностью 45-60% представляют собой природную смесь углерода и оксидов кремния, алюминия. Минеральная составляющая пород состоит из оксидов кремния, алюминия, железа, оксидов кальция, магния и титана, причем сумма оксидов кремния и алюминия не менее 95-96%. Содержание SiO_2 и Al_2O_3 в зольной части находится в пределах 55-60% и 33-35% соответственно. Угольная масса в породах в зависимости от зольности составляет 20-34% при содержании до 16% летучих соединений.

При высоких температурах вплоть до температуры размягчения (1700°C) углеотходы сохраняют механическую прочность, оплавление происходит только при температуре выше 1750°C .

Средняя зольность борлинских высокозольных углей варьирует в пределах 50-60%, что соответствует традиционной технологии, принятой для плавки экибастузских пород, при которой зольность не должна превышать 60%.

Борлинские высокозольные угли представляют большой интерес с точки зрения получения высокомарочных сортов алюмосиликомарганца с содержанием кремния 40-50% и алюминия в интервале 15-20%, пользующихся спросом для процессов металлургического производства средне- и низкоуглеродистого ферромарганца.

Месторождение Борлы расположено в Осакаровском районе Карагандинской области (Республика Казахстан) в 110 км к северу от г. Караганды и в 60 км северо-восточнее железной дороги Караганда – Астана. В юго-восточной части месторождения по руслу р. Шидерты вне площади развития балансовых углей

проходит канал Иртыш-Караганда [39].

Общие запасы угля составляют около 500 млн. т, в том числе по двум нижним пластам 472,3 млн. т. Месторождение отрабатывается открытым способом. Повышенные содержания Al_2O_3 (38-39%) характерны в особенности углям породных прослоев Нижнего угольного горизонта. Изучение технологической линии добычи угля и выбора вида углистой породы, которая удовлетворяла бы техническим требованиям, было проведено непосредственно на разрезе «Молодежный», где были отобраны представительные пробы из различных пластов. Анализ и изучение физико-химических свойств этих проб позволил определить угольный пласт Н1 в восточной части месторождения Борлы, породные прослойки которого соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к сырью для выплавки алюмосиликомарганца. При этом физико-химический анализ представительных проб этих углистых пород показал, что они являются более крепкими и плотными с температурой начала размягчения и плавления минеральной части на 70-120°C выше, чем у аналогичных по химическому составу углистых пород Экибастузского бассейна. Отличительной особенностью данных пород является низкое содержание фосфора (0,01-0,02%) и железа (1,5-2,0%). Породные прослойки зольностью 48-60% отличаются высоким суммарным содержанием оксидов кремния и алюминия, соответственно 60-74% и 21-35%, и соответствуют техническим требованиям для карботермического производства алюмосиликомарганца. Наличие в породе природного восстановителя (25-28%), а также низкое содержание серы и фосфора характеризует углистые породы как исключительно ценное сырье. Сравнительные характеристики химического состава углистых пород Экибастузского и Борлинского месторождений представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Технический и химический состав золы углистых пород

Материал	A ^c	V ^c	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	CaO	MgO	P	S
Углистая порода (Экибастуз)	56,8	15,4	56,4	33,5	3,7	3,78	0,3	0,07	0,03
Углистая порода (Борлы)	55,6	17,2	62,0	32,3	0,51	0,8	0,25	0,02	0,02

Как видно из данных таблицы, химические составы минеральной части углистых пород практически не отличаются, кроме повышенного содержания железа и оксида кальция в экибастузской породе. Летучие соединения в углистой массе не превышают 20%, в среднем 15-18%. Зольность пород в основном составляет для экибастузских – 52-60%, для борлинских – 53-65% и влияет при постоянном содержании летучих соединений только на количество активного углерода в породе [40]. Несмотря на практически одинаковые составы углистых пород, имеются отличия в структуре минерального вещества. Минералогический анализ углистых пород показал, что углистые массы в породах сложены в виде крупных агрегатов или прослоек попеременно с глинистыми частицами, представляющими оксиды кремния и алюминия.

Узким местом при использовании для плавки экибастузских углистых пород является их сравнительно высокая электропроводность, что ограничивает использование повышенных значений напряжения на низкой стороне трансформатора. Легкоплавкие включения в золе углистых пород и повышенное до 5% содержание железа приводят к спеканию шихты на колошнике печи, тем самым затрудняют отвод технологических газов, обработку колошника, повышают потери кремния и алюминия через локальные газовые прорывы, снижают производительность печи.

Из практики электротермии высококремнистых сплавов известно, что в зонах твердых и слегка размягченных шихтовых материалов выделяется не более 10-30% полезной электрической мощности. Однако сопротивление шихты в верхних горизонтах колошника является определяющим и в значительной мере оказывает влияние на заглубливание электродов в ванне печи.

Увеличение удельной мощности печей и температуры процесса способствует увеличению скорости протекания восстановительных процессов, улучшению обработки колошника печи, наблюдается самопроизвольное оседание шихты к моменту выпуска сплава. Использование борлинских углистых пород позволило повысить удельную мощность электропечей путем ведения плавки при повышенных вторичных напряжениях, что увеличило высокотемпературную зону в печи и,

соответственно, скорость восстановительных процессов.

Таким образом, углистые породы Экибастузского и Карагандинского бассейнов практически идентичны, кроме незначительных отличий в физическом и структурном состоянии углистого вещества, присутствующего в них. Однако это является определяющим фактором при металлургическом использовании данных углей. Так, на практике четко определено, что углистые породы Карагандинского угольного бассейна и, в частности, борлинские углистые породы имеют более высокое электросопротивление по сравнению с экибастузскими с аналогичным химическим составом. Это частично объясняется структурным строением слагающего углистую породу вещества. Определено, что минеральная составляющая борлинских пород в отличие от экибастузских представлена в большинстве своем аргиллитоподобным веществом в котором преобладает каолинитоподобная структура.

1.2.2 Характеристика рудного сырья

Республика Казахстан обладает огромными запасами марганцевого сырья. При этом марганцевые руды сосредоточены практически полностью (на 98%) в Центральном Казахстане, из которых примерно 70% представлены железомарганцевыми разновидностями. Использование их для выплавки стандартных марганцевых ферросплавов по действующим технологиям нецелесообразно вследствие низкого содержания основного элемента и высокого содержания железа. Дополнительные стадии по обогащению не всегда экономически рентабельны. В этой связи применение бедных марганцевых руд для получения кремнеалюминиевых сплавов с марганцем является целесообразным и комплексным подходом, обеспечивающим низкий расход руды и снижения себестоимости сплава. Переработка железомарганцевых руд Центрального Казахстана для выплавки комплексного сплава имеет ряд положительных моментов, таких как низкое содержание фосфора, а высокое содержание кремнезема играет даже положительную роль, поскольку кремнезем является полезным компонентом шихты, специально вводимым в шихту в виде кварцита.

В работах ряда исследователей [11, 41-48] широко освещается характеристика марганцевых руд, где в основном приведены только общие данные по качеству руд и оценке пригодности их для практического применения.

С оценки валового состава наиболее подходящими по своему химическому и минералогическому составу для получения комплексного сплава представляются руды Атасуйской группы месторождений (таблица 1.5).

Рудные минералы в рудах представлены в основном браунитом, якобитом и пиролюзитом. По минералогическому составу все месторождения кроме месторождения Западный Камыс содержат рудный минерал якобит, усложняющий процесс обогащения.

Таблица 1.5 – Химический состав железомарганцевых руд различных месторождений

Месторождение	Содержание, %							
	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P _{общ}	Mn/Fe
Керегетас	32,37	9,51	10,51	3,39	11,42	4,47	0,30	3,40
Западный Каражал	22,08	14,8	24,55	2,22	1,74	6,45	0,04	1,49
Восточный Каражал	27,50	7,51	11,35	6,66	0,61	2,37	0,06	3,67
Большой Ктай	18,79	15,76	26,61	-	-	-	0,04	1,19
Жомарт	13,79	28,75	29,01	2,44	-	-	0,02	0,48
Западный Камыс	17,81	5,16	41,31	1,46	1,25	5,92	0,03	3,45

По химическому составу руды месторождений отличаются содержанием основных компонентов. Так, для месторождения Керегетас характерно высокое содержание марганца и оксида магния (11,4%). Для месторождений Западный Каражал, Жомарт и Большой Ктай высокое содержание железа (14-28%), в то время как содержание марганца колеблется в пределах 12-22%.

Для получения высокомарочных сортов алюмосиликомарганца, прежде всего с низким содержанием фосфора, нами для апробаций была выбрана высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс.

Месторождение Западный Камыс расположено на территории Жана-Аркинского района Карагандинской области. Непосредственно через месторождение проходит шоссейная дорога, а в двух километрах южнее – железная дорога, связывающая областной центр Караганду с Жезказганом. Город Караганда нахо-

дится в 360 км к северо-востоку, а город Жезказган – в 170 км к юго-западу. Рядом располагаются железнодорожные станции Кызылжар (15 км) и Женис (17 км). Первые запасы по месторождению Камыс в количестве 16 тыс. т. при средних содержаниях марганца 20-22% подсчитывались в 1956 году. Известно месторождение с 1952 года. Подсчет запасов выполнялись в 1958, 1961, 1981, 1988 годах.

Запасы по месторождению Камыс в количестве 429,9 тыс. т. с содержанием марганца 23,37% и железа 10,53% были поставлены на баланс протоколом №15 от 15.05.1989 году.

В 90-х годах как прирост месторождения Камыс утвердили запасы в количестве 5880 тыс. т. категории C_1+C_2 , в том числе по Западному участку (рудные тела 1, 2, 3) – окисленных марганцевых руд категории C_2 – 732,6 тыс. т с содержанием марганца 16,7%, железа 3,4% и первичных руд категории C_2 – 285,4 тыс. т. (числятся на госбалансе до сих пор) с содержанием марганца 17,87% [49, 50]. Кондиции были использованы месторождения Ушкатын III, разработанные Казгипроцветметом и утвержденные ГКЗ СССР 1983 году.

В 1990-1994 годах на месторождении Восточный Камыс были проведены предварительная разведка глубоких горизонтов марганцевых руд и детальная разведка окисленных марганцевых руд в контурах малого карьера. В месторождение Восточный Камыс входил и Западный участок.

По результатам разведки Жайремской ГРЭ выполнен подсчет запасов по временным кондициям, разработанным институтом «Казгипроцветмет». ЦКЗ МГиОН РК протоколом №3-ВК от 16.08.1993 г. были утверждены разные кондиции для Восточного и Западного участков.

На Западном участке с 1995 по 2000 годы проводились работы по отбору технологических проб и подсчету запасов разными организациями.

В 2001 году Министерством энергетики и минеральных ресурсов РК и ОАО «Жайремский ГОК» был подписан контракт № 671 от 14.05.2001 г. на проведение разведки с последующей добычей марганцевых руд месторождения Западный Камыс в Жана-Аркинском районе Карагандинской области. В последующем были

пробурены 129 мелкопоисковых скважин общим объемом 3857 п.м, отобрано 581 керновая проба и сделан рентгенрадиометрический анализ 581 пробы. Бурились мелкопоисковые картировочные скважины КГК с целью картирования рудных тел под рыхлыми кайнозойскими отложениями и прослеживания их по простиранию от разведочного профиля II-II до профиля IV-IV. Скважины бурились на глубину от 6 до 71 метров до пересечения зоны коры выветривания с входом в коренные известняки. Выход керна при этом составил 90-95%.

При этом окисленные железомарганцевые руды были встречены в интервалах 8-10 м и 60-90 м, мощность рудных тел изменяется от 1 м до 6 м. Угол падения тел в пределах 50-80 градусов на юго-запад.

Геолого-экономическая оценка запасов месторождения Западный Камыс показала, что запасы месторождения в контурах карьеров могут быть отработаны рентабельно при бортовом содержании марганца 9%. При этом запасы могут быть увеличены для железомарганцевых руд до 1856,4 тыс. тонн с содержаниями железа 5,77 %, марганца 15,59 %.

В 2002 году была произведена перерегистрация контракта на разведку месторождения Западный Камыс на ТОО «Арман-100». В том же году были пробурены колонковые разведочные скважины в профилях II^a, II^b, III^a, III^b, ранее пробуренных картировочных скважин КГК. Всего было пробурено 18 скважин объемом 1219,1 м³ и отобрано 139 керновых проб. В разведочных скважинах вскрыты 5 марганцевых тел - три РТ-1, РТ-2, РТ-3 в коре выветривания сероцветной пачки кремнистых известняков (*D3fm_{2a}*) и два - РТ-4, РТ-5 в коре выветривания красноцветной пачки (*D3/m_{2b}*). Наиболее крупное из них рудное тело РТ-2 мощностью от 5 до 15 м и протяженностью 350 м. Картировочными скважинами в профилях IV, IV^a, V, V^a встречены окисленные марганцевые руды. Содержание марганца в рудах колеблется от 10,27 до 34,93%, составляя в среднем 22,0%. Среднее содержание железа в рудах составляет 7,5%.

Подсчет запасов окисленных марганцевых руд разведанной части участка составил 504 тыс. т. Весь участок Западный Камыс от профиля II^a до V^a оценен в 700-1000 тыс. тонн окисленных марганцевых руд.

В 2008 году завершены геологоразведочные работы. Проведены гидрогеологические исследования и отобраны пробы для изучения физико-механических свойств пород и руд месторождения. В том же году были проведены экологические исследования и пробурены 2 разведочные скважины для сгущения разведочной сети. Выполнены работы по предварительной экономической оценке месторождения и сделан подсчет запасов. Получен прирост запасов и в июне того же года получено разрешение от МЭМР на продление оценки коммерческого обнаружения до 2010 года.

1.2.3 Краткая геологическая характеристика и строение месторождения

Месторождение Западный Камыс приурочено к Западному крылу Сюртусуйской синклинали в пределах Жаильминской мульды.

Рудовмещающая структура представлена в виде крутопадающего крыла, сложенного известняками верхнего фамена. Структура простирается на Западном участке в северо-западном направлении с изменением по азимуту от 300° и на юго-восточном фланге участка до 350° на северо-западном фланге участка. Оруденение железомарганцевой руды по месторождению встречается в серо цветной и красноцветной пачках верхнего фамена. На месторождении Западный Камыс богатое оруденение приурочено к более низким стратиграфическим уровням к двум горизонтам серо цветной пачки: в горизонте D_3^{fni2a1} располагаются рудные тела РТ-0 и РТ-1, в горизонте D_3^{fm2a3} - РТ-2 и РТ-3. В красноцветной пачке отмечаются сравнительно маломощные прослои бедных руд РТ-4, РТ-5, РТ-6. По результатам разведки последних лет в красноцветной пачке выявлены маломощные относительно мало протяжённые рудные тела РТ-7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.

При продвижении с запада на восток оруденение быстро исчезает с нижних уровней и практически полностью отсутствует в нижней серо цветной пачке верхнего фамена, но при этом возрастают мощности и содержания марганца для верхних рудных тел (РТ-4, РТ-5, РТ-6), располагающихся в верхней красноцветной пачке верхнего фамена.

Развитие древней коры выветривания на месторождении привело к тому,

что вмещающие известняки (до глубины 30-80 м) выщелочены и превращены в глинистые алевропелитолиты и опоковидные породы бурой и желтой окраски. Первичные браунит-гаусманитовые руды превращены в рыхлые землистые с участками глыбово-щебнистых разновидностей преимущественно пиролюзит-псиломеланового состава.

Встречаются две разновидности окисления. Это рыхлые пористые руды, широко развитые в верхней части коры выветривания, выделяющиеся буровато-черной окраской, небольшой твердостью и бедным содержанием марганца (за счет значительной примеси глинисто-кремнистого материала) и плотные пиролюзит-вернадит-псиломелановые руды, преобладающие в нижней части коры выветривания. Плотные по своей структуре руды характеризуются черной окраской и полосчатой текстурой. Отмечаются реликты браунита, гаусманита, редко якобсита. Иногда по результатам фазовых анализов выделяются силикаты и карбонаты марганца в сумме до 20%. Химический состав отдельных рядовых проб показал, что содержание марганца и железа находится в интервале от 5 до 49,74% и от 1 до 14,5%, редко до 47%. С поверхности мощностью от 3-5 до 10-15 м рудные тела и вмещающие породы перекрыты чехлом рыхлых кайнозойских отложений, представленных песками, глинами и галечниками. Рудные тела по падению прослеживались скважинами колонкового бурения. Бурение осуществлено станком СКБ-4 колонкового снаряда типа «Drill Longer». Угол наклона скважины задавался под 75° навстречу падению рудного тела. Создана разведочная сеть для различных категории от 200x50 м и 80x(20-40) м.

1.3 Постановка цели и задач исследований

Анализ литературных данных показывает, что при разработке рациональной технологии выплавки кремнеалюминиевых сплавов с марганцем наибольший интерес представляет использование природных отвальных углистых пород и высококозольных углей, стоимость которых значительно ниже стоимости соответствующих видов сырья, таких как кварцит, бокситы и кокс.

Углистое сырье Казахстана по физическим свойствам, химическому составу

и запасам могут служить рудной базой для промышленного производства кремне-алюминиевых сплавов с марганцем. Применение относительно дешевых шихтовых материалов и разработка технологии с высокими технико-экономическими показателями позволит существенно снизить стоимость основных элементов в составе сплава. С технологических и конъюнктурных позиций наиболее перспективными для вовлечения в ферросплавный передел представляются углистые породы и высокозольные угли зольностью 40-50%, относящиеся к техногенным отходам и мало применяемым в энергетическом плане. При использовании данных углей в качестве восстановителя повышенная их зольность перестает быть отрицательным фактором в виду наличия оксидов кремния и алюминия (60-74% и 21-35% соответственно), а также наличие в составе природного восстановителя (25-28%), низкое содержание серы и фосфора характеризует высокозольные угли как исключительно ценное комплексное сырье.

На сегодняшний день основные запасы руд в Республике Казахстан (до 70%) представлены железомарганцевыми разновидностями. Использование их для выплавки стандартных марганцевых ферросплавов по действующим технологиям нецелесообразно вследствие низкого содержания основного элемента и высокого содержания железа. Дополнительные стадии по обогащению не всегда экономически рентабельны. В этой связи поиск и разработка рациональной и комплексной технологии переработки бедных марганцевых руд в смеси с высокозольным углем для получения кремнеалюминиевых сплавов с марганцем является актуальным.

На основании анализа вопроса по вовлечению высокозольных углей и высококремнистых марганцевых руд в ферросплавный передел для разработки технологии производства алюмосиликомарганца в работе поставлены следующие задачи исследований:

– определение 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;

- изучение фазового строения четырехкомпонентной системы Fe-Si-Al-Mn для установления квазиобъемов моделирующих составы алюмосиликомарганца различных марок;
- изучение физико-химических свойств и фазовых превращений в высокозольных углях и в их смесях с марганцевой рудой при изменении температуры;
- изучение кинетики процессов, протекающих в смеси шихты и отдельно взятых материалах в изотермических и неизотермических условиях;
- исследование металлургических свойств высокозольных углей и шихт в том числе удельное электросопротивление, усадка, петрографический, рентгенофазовый анализы;
- апробация технологии получения проведением сравнительных крупнолабораторных испытаний по выплавке алюмосиликомарганца из борлинских и сарыадырских высокозольных углей и высококремнистой марганцевой руды;
- применение опытного сплава при раскислении стали рядовых марок.

Глава 2. РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Fe-Si-Al-Mn НА ОСНОВЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

В настоящее время круг веществ, представляющих интерес для металлургической практики и лабораторных исследований, постоянно растёт. Экспериментальное определение термодинамических характеристик новых веществ представляет собой сложную задачу, требующую не только специального оборудования, но и достаточного опыта исследователя. Накопление справочных данных о термодинамических свойствах веществ отстает от запросов потребителей, поэтому представляет интерес возможность определения термодинамических свойств по неполным или косвенным данным полуэмпирическими методами расчёта. Такие методы играют важную роль в оценке свойств мало изученных веществ, к которым относятся молекулярные неорганические соединения [51-54].

В работах авторов [53, 54] было проведено систематическое рассмотрение приближенных методов расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Статистически оценена точность приближенных методов для различных типов неорганических соединений, опирающихся на простые исходные данные. Ниже представлены наиболее достоверные и подходящие полуэмпирические методы расчёта термодинамических характеристик неорганических соединений, входящих в четверную систему Fe-Si-Al-Mn. На их основе нами были вычислены энтальпия образования, стандартная энтропия, выведены температурные зависимости теплоёмкости для твёрдого и жидкого состояний, необходимые для построения диаграммы фазового строения системы Fe-Si-Al-Mn.

2.1. Обоснование выбора однотипных соединений на основе химического подобия элементов

С накоплением данных о термодинамических свойствах веществ и о параметрах химических реакций начали выявляться закономерности между свойствами веществ и их составом, строением. Полученные закономерности во многих случаях дают возможность при отсутствии эмпирических данных определять

свойства вещества на основе данных для других веществ, подобных ему по составу и строению. В основу методов сравнительного расчета положено химическое подобие таких веществ. Первоначально значения, получаемые при помощи сравнительных методов, рассматривались как приближенные. Неоднократное подтверждение экспериментальных данных с ранее полученными данными на основе полуэмпирических методов привело к их высокой оценке [53]. После этого значения, полученные с помощью хорошо проверенных сравнительных методов, стали приниматься как полноправные и включаться в основные термодинамические справочники.

Накопление экспериментальных данных и повышение их точности отнюдь не уменьшает значения методов расчета, основанных на химическом подобии веществ, а, наоборот, по мере укрепления экспериментальной базы расширяются возможности расчета и, вместе с тем, повышается надежность и точность результатов. Наиболее полно отражающей химическое подобие при сопоставлении различных неорганических соединений и простых веществ является периодическая система элементов Д.И. Менделеева [53]. Некоторые сопоставления основаны на представлении об однотипности соединений, а также о сходных соединениях и сходных рядах соединений. Основой расчетного определения термодинамических функций является принцип сравнительного расчета – сопоставление выбранной термодинамической константы однотипных соединений [53, 54].

Согласно работе автора [53] однотипными были названы соединения, обладающие аналогичной формулой и различающиеся лишь одним элементом, причем эти элементы принадлежат к одной подгруппе периодической системы и находятся в этих соединениях в одинаковом валентном состоянии. Однако, согласно работе автора [55] понятие «однотипное соединение» до сих пор не сформулировано. Однотипность соединений, различающихся на два атома, меньше, чем различающихся на один атом, а при различии на три и четыре атома (SiCl_4 и SiF_4) методы расчета, основанные на однотипности, большей частью уже не рекомендуются к использованию. Простые соотношения между термодинамическими свойствами однотипных соединений объясняется тем, что при сопоставлении веществ, близ-

ких по строению, в значительной степени исключается влияние факторов, связанных с особенностями внутреннего строения веществ [53, 54].

Необходимо также помнить о том, что методы оценки термодинамических констант, например, теплота образования, чувствительны к вторичной периодичности, заключающейся в нарушении монотонного изменения свойств однотипных соединений в пределах одной подгруппы периодической системы. Впервые это явление было описано Е.В. Бироном [53, 54], подробно рассмотрено С.А. Щукаревым [56] и В.К. Григоровичем [57] на основе анализа особенностей строения электронных оболочек атомов и объяснено эффектом упрочнения связи s -электронов с ядром при наличии в атоме плохо экранирующих d - и f -оболочек.

Значительно облегчило выбор однотипных соединений классификация химических аналогов, предложенная в работе [58]. В основу классификации легло электронно-структурное подобие элементов. Однако эта схема не является достаточно универсальной: в зависимости от того, сколько внешних электронных оболочек выбирается для сопоставления, ряд аналогов включает то или иное число элементов. Необходимо отметить, что на практике при оценке термодинамических констант требования, предъявляемые к однотипности соединений, менее жесткие по сравнению с данной классификацией.

Исходя из изложенного, можно считать, что для соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ однотипными соединениями могут быть Co_2Si и Ni_2Si , CrSi_2 и FeSi_2 соответственно.

2.2. Расчёт энтальпии образования соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$

При оценке изобарных потенциалов (констант равновесия) большое значение имеют теплоты образования или тепловые эффекты реакций. Они вносят при расчёте наибольшие ошибки по сравнению с другими термическими константами. Из огромного числа методик оценки теплот образования некоторые не являются надёжными, поэтому необходимо использовать по возможности большее число методов [51, 52, 59].

Согласно правилу, предложенному А.Ф. Капустинским [52-55, 60-65], теп-

лоты образования эквивалентов однотипных соединений элементов одной подгруппы или одного ряда ПС находятся в линейной зависимости от логарифма порядкового номера этих элементов. Оно называется также правилом термохимической логарифмики и описывается уравнением:

$$\frac{\Delta H_{f\ 298,15}^0}{W} = a \cdot \lg Z + b, \quad (2.1)$$

где W – валентность элемента в соединении;

Z – порядковый номер элемента в периодической системе элементов ($Z_{Mn}=25$, $Z_{Fe}=26$, $Z_{Cr}=24$).

a и b – эмпирические постоянные однотипных соединений.

Коэффициенты a и b определены методом наименьших квадратов по формулам [66]:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (2.2)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n y_i x_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (2.3)$$

где x_i – молекулярная масса однотипных соединений, г/моль;

y_i – энтальпия образования однотипных соединений, Дж/моль;

n – число однотипных соединений.

Исходные данные для определения $\Delta H_{f\ 298,15}^0$ соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$ по данному методу и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.1.

По данным, имеющимся в литературе [52-54, 60], точность определений $\Delta H_{f\ 298,15}^0$ по данному правилу, невелика.

Согласно данным работы [55] правило термохимической логарифмики обладает невысокой точностью и связано с существенными ограничениями. Во-первых, указанной корреляции плохо следуют элементы, находящиеся в начале периодов ПС. Во-вторых, в пределах одной подгруппы некоторые элементы могут

обнаруживать большие отклонения от линейной зависимости вследствие явления вторичной периодичности [67, 68].

Поскольку последнее характерно именно для многовалентных элементов, то данное правило дает достаточно надежные результаты только для соединений низшей валентности.

Таблица 2.1 – Исходные данные для определения $\Delta H_{f 298,15}^0$ по правилу А.Ф. Капустинского

Соединение	$\Delta H_{f 298,15}^0/W$ (Дж/моль)	$\lg Z$
соединение Fe_2Si : $W=2$; $y = a \cdot x + b$; $y = \Delta H_{f 298,15}^0/W$; $x = \lg Z$		
Co_2Si	-57739,20	1,43
Ni_2Si	-70291,20	1,45
Fe_2Si	$y \cdot w$	1,41
уравнение линейной регрессии: $y = -628866,13 \cdot x + 841552,06$		
соединение $Mn_{11}Si_{19}$: $y = a \cdot x + b$; $y = \Delta H_{f 298,15}^0$; $x = \lg Z$		
$CrSi_2$	-100416,00	1,38
$MnSi_{1,727}$	y	1,40
$FeSi_2$	-76148,80	1,41
уравнение линейной регрессии: $y = 808864,19 \cdot x - 1216647,88$		

Более надёжные результаты получаются при расчёте $\Delta H_{f 298,15}^0$ соединений низших валентностей. При этом необходимо учесть достоверность и точность исходных данных. Если степень нарушения монотонности невелика, как в данном случае, по сравнению с величиной ошибки исходных данных, то правило термохимической логарифмики можно применять для практических расчётов.

В работах [58, 69, 70] предпринята попытка уточнения правила термохимической логарифмики путем замены порядкового номера элемента эквивалентным ионизационным потенциалом:

$$\frac{\Delta H_{f 298,15}^0}{W} = a \cdot \lg I_{\text{ЭКВ}} + b, \quad (2.4)$$

где $I_{\text{ЭКВ}}$ – эквивалентный потенциал (частное от деления группового потенциала на номер группы), э.в. Значения потенциалов ионизации атомов взяты из источника [71]. Исходные данные для определения $\Delta H_{f 298,15}^0$ соединения Fe_2Si по методу Е.А. Букетова и В.П. Малышева [58] и полученные уравнения линейной

регрессии приведены в таблице 2.2.

Метод Л.А. Резницкого [72] основан на линейной зависимости стандартной теплоты образования вещества от нормального электродного потенциала элемента (E^0), входящего в соединение в виде катиона [53, 64, 65, 72]:

$$-\Delta H_{f,298,15}^0 = a - b \cdot E^0, \quad (2.5)$$

где E^0 – электродный потенциал катиона, В.

Значения электродного потенциала элемента взяты из справочника [73].

Таблица 2.2 – Исходные данные для определения $\Delta H_{f,298,15}^0$ из зависимости $\Delta H_{f,298,15}^0/W = f(\lg I_{\text{ЭКВ}})$ по методу Е.А. Букетова и В.П. Малышева

Соединение	$\Delta H_{f,298,15}^0/W$ (Дж/моль)	$\lg I_{\text{ЭКВ}}$
соединение Fe_2Si : $W=2$; $y = a \cdot x + b$; $y = \Delta H_{f,298,15}^0/W$; $x = \lg I_{\text{ЭКВ}}$		
Co_2Si	-57739,20	1,10
Ni_2Si	-70291,30	1,11
Fe_2Si	$y \cdot w$	1,08
уравнение линейной регрессии: $y = -1256186,63 \cdot x + 1324071$		

Исходные данные для определения $\Delta H_{f,298,15}^0$ соединения Fe_2Si по данному методу Л.А. Резницкого и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Исходные данные для определения $\Delta H_{f,298,15}^0$ по методу Л.А. Резницкого

Соединение	$\Delta H_{f,298,15}^0$ (Дж/моль)	E^0 , (В)
соединение Fe_2Si : $y = a + b \cdot x$; $y = \Delta H_{f,298,15}^0$; $x = E^0$		
Co_2Si	-115478,40	-0,277
Ni_2Si	-140582,50	-0,250
Fe_2Si	y	-0,440
уравнение линейной регрессии: $y = 373034,66 - 929807,19 \cdot x$		

Аналитическое выражение метода, предложенного В.П. Шишокиным, [55, 63, 74] имеет вид:

$$\Delta H_{f,298,15}^0 = a \cdot \sqrt{I_{\text{ЭКВ}}} + b, \quad (2.6)$$

где $I_{\text{ЭКВ}}$ – эквивалентный ионизационный потенциал, вычисляемый по формуле:

$$I_{\text{ЭКВ}} = \frac{I_{\text{к}} + I_{\text{а}}}{N}, \quad (2.7)$$

где $I_{\text{к}}$ и $I_{\text{а}}$ – первые ионизационные потенциалы катиона и аниона соответственно;

N – номер группы ПС элементов, к которой принадлежит металл.

Исходные данные для определения $\Delta H_{\text{f}298,15}^0$ соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ по данному методу и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Исходные данные для определения стандартной теплоты образования по методу В.П. Шишочкина

Соединение	$\Delta H_{\text{f}298,15}^0$ (Дж/моль)	$\sqrt{I_{\text{ЭКВ}}}$
соединение Fe_2Si : $y = a \cdot x + b$; $y = \Delta H_{\text{f}298,15}^0$; $x = \sqrt{I_{\text{ЭКВ}}}$		
Co_2Si	- 115478,40	1,41
Ni_2Si	- 140582,50	1,40
Fe_2Si	y	1,42
уравнение линейной регрессии: $y = 2510071,75 \cdot x - 3654681,25$		
соединение $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$: $y = a \cdot x + b$; $y = \Delta H_{\text{f}298,15}^0$; $x = \sqrt{I_{\text{ЭКВ}}}$		
CrSi_2	- 100416,00	1,58
$\text{MnSi}_{1,727}$	y	1,49
FeSi_2	- 76148,80	1,42
уравнение линейной регрессии: $y = - 151666,75 \cdot x + 139217,72$		

Метод В.А. Киреева [53], основан на линейной зависимости стандартной теплоты образования $\Delta H_{\text{f}298,15}^0$ однотипных соединений от их молекулярной массы:

$$\Delta H_{\text{f}298,15}^0 = a + b \cdot M, \quad (2.8)$$

где M – молекулярная масса однотипных соединений, г/моль;

a и b – эмпирические постоянные однотипных соединений.

Исходные данные для определения стандартной теплоты образования соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ по данному методу и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.5.

Рассчитанные и усреднённые значения стандартной теплоты образования соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ сведены в таблицу 2.6.

Таблица 2.5 – Исходные данные для определения стандартной теплоты образования по методу В.А. Киреева

Соединение	$\Delta H_{f 298,15}^0$ (Дж/моль)	M (г/моль)
соединение Fe_2Si : $y = a + b \cdot x$; $y = \Delta H_{f 298,15}^0$; $x = M$		
Co_2Si	- 115478,40	145,95
Ni_2Si	- 140582,50	145,47
Fe_2Si	y	139,78
уравнение линейной регрессии: $y = - 7526133 + 50772,79 \cdot x$		
соединение $Mn_{11}Si_{19}$: $y = a + b \cdot x$; $y = \Delta H_{f 298,15}^0$; $x = M$		
$CrSi_2$	- 100416,00	108,17
$MnSi_{1,727}$	y	103,44
$FeSi_2$	- 76148,80	112,02
уравнение линейной регрессии: $y = - 782370,88 + 6304,45 \cdot x$		

Таблица 2.6 – Оценка стандартной энтальпии образования соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$

Соединение	$\Delta H_{f 298,15}^0$ (Дж/моль)					$\Delta H_{f 298,15}^0$ сред
	по А.Ф. Капустинскому	по Е.А. Букетову и В.П. Малышеву	по Л.А. Резницкому	по В.П. Шишокину	по В.А. Кирееву	
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.						

Результаты по оценке энтальпии образования соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$ не противоречат ранее полученным результатам в работах авторов [75, 76].

Таким образом, на основе теоретических методов расчёта термодинамических характеристик веществ определена термодинамическая константа – стандартная энтальпия образования соединений Fe_2Si и $Mn_{11}Si_{19}$ – $\Delta H_{f 298,15}^0 Fe_2Si = - 81966,27$ (Дж/моль); $\Delta H_{f 298,15}^0 Mn_{11}Si_{19} = -940668,95$ (Дж/моль).

2.3. Расчёт стандартной энтропии соединений в системе Fe-Al и Fe_2Si , $MnAl_4$, $MnAl_6$, $Mn_{11}Si_{19}$

В литературных источниках накоплено много различных методов приближенного расчета энтропии веществ в твердом состоянии. При этом систематиче-

ского исследования их точности не предпринималось, и отсутствуют рекомендации по выбору достоверных методов оценки [54]. В работах авторов [64, 65, 77] приведен обзор расчетных методов определения энтропии твердых веществ. В приближенных методах расчёта энтропии встречаются как аналитические, основанные на определенном математическом соотношении между физико-химическими свойствами веществ, так и графические. В последнем возникает необходимость построения графической зависимости между энтропией и другими характеристиками одготипных соединений. По сравнению с графическими методами аналитические с практической стороны более удобны, опираются на сравнительно небольшой объём информации об исследуемом соединении и имеют высокую точность [53, 54].

Одним из методов приближенного расчёта энтропии $S_{298,15}^0$ является метод Тредвела и Модерли. Данный метод устанавливает связь между энтропией и молярными массами элементов, входящих в химическое соединение [54, 64, 65]:

$$S_{298,15}^0 = a \cdot (\ln M_k + b \cdot \ln M_a) + c, \quad (2.9)$$

где M_k и M_a – молярные массы элементов, играющих в соединении роль катиона и аниона;

a , b и c – постоянные для одготипных веществ.

Для соединений с одноимённым анионом ($M_a = \text{const}$), формула имеет вид:

$$S_{298,15}^0 = a \cdot \ln M_k + C_k, \quad (2.10)$$

где $C_k = c + a \cdot b \cdot \ln M_a$

Энтропия в ряду таких веществ является линейной функцией логарифма молярной массы, в данном случае катиона. Исходные данные для определения энтропии $S_{298,15}^0$ соединения $Mn_{11}Si_{19}$ по данному методу и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.7.

В работах авторов [54, 64, 65] приведены сведения о проверке метода на 100 соединениях, в которых обнаруживается точность, равная $\pm 4,5\%$, а проведенный анализ экспериментальных данных по энтропиям твёрдых неорганических веществ показал действие данной зависимости.

Таблица 2.7 – Исходные данные для определения стандартной энтропии по методу Тредвела и Модерли

Соединение	$S^0_{298,15}$ Дж/(моль·К)	$\ln M_k$
соединение $Mn_{11}Si_{19}$: $y = a + b \cdot x$; $y = S^0_{298,15}$; $x = \ln M_k$		
CrSi ₂	55,65	3,95
MnSi _{1,727}	y	4,01
FeSi ₂	55,23	4,02
уравнение линейной регрессии: $y = 79,33 - 5,99 \cdot x$		

По методу, предложенному Веннером Р.Р. [60, 64, 65], стандартные энтропии твёрдых неорганических веществ находятся в линейной зависимости от десятичного логарифма молекулярной массы:

$$S^0_{298,15} = a \cdot \lg M + b, \quad (2.11)$$

где M – молекулярная масса соединения, г/моль.

Исходные данные для определения $S^0_{298,15}$ соединения $Mn_{11}Si_{19}$ по методу Р.Р. Веннера и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Исходные данные для определения стандартной энтропии по методу Р.Р. Веннера

Соединение	$S^0_{298,15}$ Дж/(моль·К)	$\lg M$
соединение $Mn_{11}Si_{19}$: $y = a \cdot x + b$; $y = S^0_{298,15}$; $x = \lg M$		
CrSi ₂	55,65	2,03
MnSi _{1,727}	y	2,01
FeSi ₂	55,23	2,05
уравнение линейной регрессии: $y = -20,96 \cdot x + 98,19$		

Также для определения $S^0_{298,15}$ стандартной энтропии твёрдых неорганических веществ применим метод аддитивности, согласно которому энтропия вычисляется суммированием энтропии их твёрдых компонентов с учётом числа атомов в соединении [52, 59]:

$$S^0_{298,15} = \sum_{i=1}^N S^0_{298,15i} \cdot n_i, \quad (2.12)$$

где $S^0_{298,15i}$ – стандартная энтропия каждого элемента [78], Дж/(моль·К);

n_i – количество атомов каждого элемента в соединении.

Метод В.А. Киреева [53] основан на линейной зависимости стандартного значения энтропии однотипных соединений от их молекулярной массы:

$$S_{298,15}^0 = a + b \cdot M, \quad (2.13)$$

где M – молекулярная масса однотипных соединений, г/моль;

a и b – эмпирические постоянные однотипных соединений, рассчитанные по формулам (2.2) и (2.3).

Но данный метод не применим для определения стандартной энтропии соединений, если отсутствуют литературные данные по значениям $S_{298,15}^0$ однотипных соединений. Исходные данные для определения стандартной энтропии соединения $Mn_{11}Si_{19}$ по методу В.А. Киреева и полученные уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Исходные данные для определения стандартной энтропии по методу В.А. Киреева

Соединение	$S_{298,15}^0$ Дж/(моль·К)	M (г/моль)
соединение $Mn_{11}Si_{19}$: $y = a + b \cdot x$; $y = S_{298,15}^0$; $x = M$		
$CrSi_2$	55,65	108,17
$MnSi_{1,727}$	y	103,44
$FeSi_2$	55,23	112,02
уравнение линейной регрессии: $y = 67,42 - 0,11 \cdot x$		

По методу Истмена (Eastman) [54] энтропия твёрдого вещества может быть вычислена с помощью интегрирования уравнения теплоёмкости, выведенного Дебаем. Для $T > \theta_D$ (θ_D – характеристическая температура) это уравнение даёт:

$$S_{298,15}^0 = 3 \cdot R \cdot \ln(T/\theta_D) + 4R. \quad (2.14)$$

Подсчитав характеристическую температуру по известной формуле Линдемана для $T=298,15$ К, можно прийти к следующему выражению для стандартной энтропии, которое впервые получил Истмен [54]:

I вариант:

$$S_{298,15}^0 = m \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln \frac{(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} \cdot T_{пл}} + 52,33 \right], \quad (2.15)$$

где ρ – плотность, г/см³;

m – число атомов в молекуле соединения;

M – молекулярная масса соединения, г/моль;

R – универсальная газовая постоянная, равна 8,314 Дж/(моль·К);

$T_{пл}$ – температура плавления, К;

52,33 – постоянная.

Согласно источнику [79] плотность соединения FeAl приняли 5,37 г/см³. Для соединения FeAl принимаем следующие данные: $m=2$; $M=82,8$ г/моль; $T_{пл}=1365^{\circ}\text{K}$; $\rho=5,37$ г/см³, с помощью которых по формуле (2.15) определяем стандартную энтропию соединения:

$$S_{298,15}^0 = 2 \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{(82,8/2)^{5/3}}{5,37^{2/3} \cdot 1365} + 52,33 \right] = 51,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Численные значения результатов расчета остальных соединений по данной методике приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Рассчитанные значения стандартной энтропии по методу Истмена

№ п.п.	Соединения	$S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединения	$S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)
1	Fe ₂ Al ₅	167,2	5	MnAl ₄	134,5
2	FeAl ₃	96,4	6	MnAl ₆	194,7
3	Fe ₃ Al	134,2	7	Mn ₁₁ Si ₁₉	746,8
4	FeAl ₂	73,0	8	Fe ₂ Si	78,2

Значения плотности бинарных соединений Fe₂Al₅, FeAl₃, Fe₃Al, FeAl₂, MnAl₄, MnAl₆ и Mn₁₁Si₁₉ были взяты из источников [79-81]. Значение плотности соединения Fe₂Si определили графическим путём из зависимости плотности технических сплавов ферросилиция от содержания в них кремния, значение которой составило 6,1 г/см³ [82]:

II вариант [64, 65]:

$$S_{298,15(a)}^0 = \frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln A_{cp} + R \cdot \ln V_{cp} - \frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln T_{пл} + a, \quad (2.16)$$

где $S_{298,15(a)}^0$ – энтропия, отнесённая на 1 грамм-атом;

A_{cp} – средняя атомная масса (молекулярная масса, делённая на число атомов в соединении);

V_{cp} – средний атомный объём (средняя атомная масса, делённая на плотность);

a – константа, равная $52,3 \pm 8,4$.

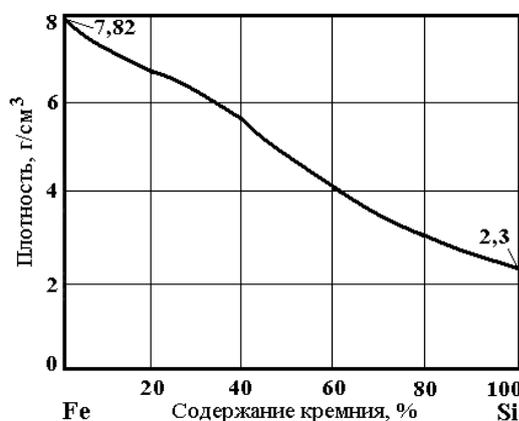


Рисунок 2.1 – Зависимость плотности технических сплавов ферросилиция от содержания в них кремния [82]

Для вычисления мольной энтропии $S_{298,15(M)}^0$ надо $S_{298,15(a)}^0$ умножить на число атомов (n) в соединении:

$$S_{298,15(M)}^0 = n \cdot S_{298,15(a)}^0 \quad (2.17)$$

Для соединения FeAl ($A_{cp}=41,41$ г/моль; $V_{cp}=7,71$ см³/моль) по формулам (2.16 и 2.17) вычислим:

$$S_{298,15(M)}^0 = 2 \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln 41,41 + 8,314 \cdot \ln 7,71 - \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln 1365 + 52,3 \right) = 51,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Мольные энтропии $S_{298,15(M)}^0$ остальных соединений рассчитывали таким же образом, численные значения результатов расчета приведены в таблице 2.11.

Д.Ш. Цагарейшвили [54, 64, 65, 77] эмпирическим путём получил уточненный вариант формулы Истмена:

$$S_{298,15}^0 = \frac{3}{4} \cdot R \cdot m \cdot \left[\ln \left(\frac{200 \cdot (M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} \cdot T_{пл}} \right) \right]^{4/3} \quad (2.18)$$

Таким образом, на примере бинарного соединения FeAl определим значение $S_{298,15}^0$ по формуле (2.18):

$$S_{298,15(\text{FeAl})}^0 = \frac{3}{4} \cdot 8,314 \cdot 2 \cdot \left[\ln \left(\frac{200 \cdot (82,8/2)^{5/3}}{5,37^{2/3} \cdot 1365} \right) \right]^{4/3} = 57,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

Таблица 2.11 – Исходные данные для определения мольной энтропии и рассчитанные её значения

№ п.п.	Соединения	$A_{\text{ср}}$, г/моль	$V_{\text{ср}}$, см ³ /моль	n	$S_{298,15(\text{M})}^0$
1	Fe ₂ Al ₅	35,23	8,57	7	167,0
2	FeAl ₃	34,20	9,07	4	96,3
3	Fe ₃ Al	48,63	7,31	4	134,1
4	FeAl ₂	36,60	8,39	3	72,9
5	MnAl ₄	32,57	9,15	5	134,3
6	MnAl ₆	30,97	9,37	7	194,5
7	Mn ₁₁ Si ₁₉	37,94	8,43	30	745,9
8	Fe ₂ Si	46,59	7,64	3	78,1

Рассчитанные значения стандартной энтропии по методу Д.Ш. Цагарейшвили сведены в таблицу 2.12.

Таблица 2.12 – Рассчитанные значения стандартной энтропии по методу Д.Ш. Цагарейшвили

№ п.п.	Соединения	$S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединения	$S_{298,15}^0$, Дж/(моль·К)
1	Fe ₂ Al ₅	190,3	5	MnAl ₄	150,6
2	FeAl ₃	109,6	6	MnAl ₆	217,3
3	Fe ₃ Al	147,6	7	Mn ₁₁ Si ₁₉	845,0
4	FeAl ₂	82,9	8	Fe ₂ Si	87,9

Для 50 соединений точность данной формулы составила ±4,0%. Данный метод требует предварительной информации о том, в какой мере данное кристаллическое вещество следует теории Дебая [54]. Для многих твердых соединений эта информация может оказаться труднодоступной. Рассчитанные значения стандартной энтропии для соединений Fe₂Si и Mn₁₁Si₁₉ имеют хорошую сходимость с результатами авторов [83]. В работах авторов [84, 85] проведен расчет неизвест-

ных термодинамических свойств для фаз Fe – Al, а также расчет термодинамических характеристик расплавов Fe – Al в широком интервале температур и концентраций. Исследования были выполнены с применением методов термодинамического моделирования [86, 87]. При моделировании учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al₂, Fe и конденсированных Fe, Al, FeAl, FeAl₂, FeAl₃, Fe₂Al₅.

По методу, предложенному Дрозиным Н.Н. [88], энтропия соединения равна полусумме энтропий ближайших соседей. Это справедливо для однотипных соединений с возрастающими молекулярными массами, соседних в Периодической таблице. Исходные данные для определения стандартной энтропии соединения Mn₁₁Si₁₉ по методу Дрозина приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Исходные данные для определения стандартной энтропии по методу Дрозина Н.Н.

Соединение	$S^0_{298,15}$ Дж/(моль·К)
соединение Mn ₁₁ Si ₁₉ : $y = (a + b) / 2$; $y = S^0_{298,15}$	
CrSi ₂	55,65
MnSi _{1,727}	y
FeSi ₂	55,23
	$y = 609,9$

Для определения значений стандартной энтропии соединений, для которых в справочниках данные отсутствуют, применили метод Герца. В основе этого метода лежит эмпирическая формула, установленная Герцем для элементов и неорганических соединений [54, 65]:

$$S^0_{298,15} = K_{\Gamma} \cdot (M/c_{p,298,15})^{1/3} \cdot m, \quad (2.19)$$

где K_{Γ} – постоянная Герца ($K_{\Gamma}=20,5$); M – молекулярная масса; $c_{p,298,15}$ – молярная теплоёмкость при 298,15 К; m – число атомов в соединении.

В связи с тем, что метод Герца с фиксированным значением $K_{\Gamma}=20,5$ не позволяет получать высокую точность, авторы [54] усовершенствовали её и устано-

вили, что имеется хорошая зависимость между средними значениями константы Герца (K_{Γ}) и молярной массой (M_a) элемента, играющего в соединении роль аниона:

$$K_{\Gamma} = 33,5 \cdot \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.20)$$

где $x=42,4/M_a$. Точность усовершенствованного метода Герца проверена на 160 соединениях и оказалась равной $\pm 9,5\%$. Это уравнение удобнее тем, что в нём отсутствует теплоемкость.

Расчёт теплоёмкости твёрдых веществ проводили по известной теории Дебая [54, 65, 89]. В основе метода лежат квантовые представления о колебаниях атомов в кристаллической решетке твердого тела. Метод обеспечивает достаточно точный расчет теплоемкости простых твердых веществ. Его возможности применительно к твердым соединениям практически не исследовали, хотя методика расчета c_p сложных веществ хорошо известна [89]. Необходимыми данными для расчета по этой теории являются характеристические (дебаевские) температуры элементов, входящих в состав химического соединения, а также температуры плавления этих элементов и самого соединения.

Из таблицы 2.14 находим исходные данные для расчета и определяем характеристические температуры элементов для конкретного соединения по формуле Корефа [54]:

$$\theta'_D = \theta_D \sqrt{T'_{пл} / T_{пл}}, \quad (2.21)$$

где $T'_{пл}$ и $T_{пл}$ – температуры плавления соединения и элемента, соответственно, т. е. значком «штрих» обозначены величины, относящиеся к соединению.

Таблица 2.14 – Температуры плавления ($T_{пл}$) и характеристические температуры (θ_D) элементов в кристаллическом состоянии [54]

Элемент	$T_{пл}$, К	θ_D , К
Mn	1517	363
Fe	1808	373
Al	933	390
Si	1700	689

Затем вычисляем аргументы функции Дебая по следующей формуле:

$$c_v = \theta_D/T \quad (2.22)$$

После этого по таблице функции Дебая находим соответствующие значения дебаевской теплоемкости элементов [54] и, суммируя их по правилу Неймана-Коппа, определяем изохорную теплоемкость соединения. Переход из изохорной теплоемкости в изобарную осуществляется при помощи полуэмпирической формулы Нернста-Линдемана [54]:

$$c_p = c_v + 0,0051 \cdot T \cdot c_p^2/T_{пл} \quad (2.23)$$

Результаты расчетов значений теплоёмкости по методу Дебая и значений стандартной энтропии по методу Герца приведены в таблице 2.15.

*Следует отметить, что если соединение имеет более 10 атомов, как в случае с соединением $Mn_{11}Si_{19}$, то по уравнению Нернста-Линдемана определить c_p невозможно, так как подкоренное выражение получается с отрицательным знаком и теряется физический смысл.

Таблица 2.15 – Исходные данные для определения стандартной энтропии и рассчитанные её значения

Соединение	K_{Γ}	$c_{p, 298,15}^0$ Дж/(моль·К)	$S_{298,15}^0$ Дж/(моль·К)
FeAl	27,4	48,3	65,6
Fe ₂ Al ₅	27,4	197,8	206,3
FeAl ₃	27,4	100,1	121,5
Fe ₃ Al	27,4	123,6	127,4
FeAl ₂	27,4	73,1	94,1
MnAl ₄	27,4	142,9	143,0
MnAl ₆	27,4	306,8	170,7
Fe ₂ Si	27,8	72,2	104,0
Mn ₁₁ Si ₁₉	27,8	716,7*	973,0

Поэтому для определения теплоемкости соединения $Mn_{11}Si_{19}$ использовали метод Л.И. Ивановой [90]. В основе данного метода лежит простая полуэмпирическая формула, связывающая теплоемкость твердого соединения с температурой первого фазового перехода (обычно температура плавления) [90]:

$$c_{p,298,15}^0 = m \cdot (22,14 + 8,32 \cdot T/T_{пл}) \quad (2.24)$$

где m – число атомов в соединении.

Данный метод привлекает своей простотой и доступностью исходных данных. Для 180 веществ точность метода составила $\pm 6,5\%$. Рассчитанные значения $S_{298,15}^0$ вышеприведенными методами сведены в таблицу 2.16.

Таблица 2.16 – Оценка стандартной энтропии соединений: FeAl, Fe₂Al₅, FeAl₃, Fe₃Al, FeAl₂, MnAl₄, MnAl₆, Fe₂Si, Mn₁₁Si₁₉

Соединение	$S_{298,15}^0$ Дж/(моль·К)									$S_{298,15}^0$ сред.
	по Тредвелу и Модерли	по Р.Р. Веннеру	по Аддитивности	по В.А. Кирееву	по Истмену (Eastman)		по Д.Ш. Цагарейшвили	по Н.Н. Дрозину	по Герцу	
					I вариант	II вариант				
FeAl	-	-	55,5*	-	51,4	51,4	57,9*	-	65,6	56,7
Fe ₂ Al 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 ₃ Al	-	-	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 ₂ Si	-	-	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.										

Таким образом, на основе полуэмпирических методов расчёта термодинамических характеристик веществ определена термодинамическая константа – стандартная энтропия для девяти бинарных соединений FeAl, Fe₂Al₅, FeAl₃, Fe₃Al, FeAl₂, MnAl₄, MnAl₆, Fe₂Si, Mn₁₁Si₁₉: $S_{298,15}^0 \text{ FeAl} = 56,7$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ Fe}_2\text{Al}_5 = 197,5$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ FeAl}_3 = 110,9$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ Fe}_3\text{Al} = 134,2$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ FeAl}_2 = 83,4$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ MnAl}_4 = 146,3$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ MnAl}_6 = 194,6$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ Fe}_2\text{Si} = 78,1$ Дж/(моль·К); $S_{298,15}^0 \text{ Mn}_{11}\text{Si}_{19} = 612,7$ Дж/(моль·К).

2.4. Определение температурной зависимости теплоёмкости, энтальпии и энтропии плавления соединений в системе Fe-Al и Fe₂Si, MnAl₄, MnAl₆, Mn₁₁Si₁₉

2.4.1. Определение температурной зависимости теплоёмкости в твёрдом и жидком состояниях соединений в системе Fe-Al и Fe₂Si, MnAl₄, MnAl₆, Mn₁₁Si₁₉

Для изучения физико-химических особенностей процессов плавки и разработки технологий получения новых комплексных ферросплавов большое значение имеют термодинамические характеристики соединений, являющихся составной частью сплавов. Кроме их стандартных значений энтальпии и энтропии образования соединений для расчета термодинамических свойств в широком интервале температуры необходимы ещё температурные зависимости теплоемкостей, а также энтальпии и энтропии плавления этих соединений [91-93]. В литературных источниках имеется множество методов приближенного расчета теплоемкости твёрдых неорганических соединений, но при этом отсутствуют надежные данные о точности и границах применимости того или иного метода [54, 55]. Например, согласно правилу О. Кубашевского можно определить теплоемкость твердого вещества, но только в точке плавления [52]:

$$C_{p,пл} = 30,38 \cdot m, \quad (2.25)$$

где m – число атомов в молекуле соединения.

В работе [60] показано, что между теплоемкостями веществ при температуре 298 К и температуре плавления существует соотношение:

$$C_{p,298}/C_{p,пл} = (298/T_{пл})^{1/4}. \quad (2.26)$$

Если для расчета $C_{p,пл}$ по формуле (2.26) воспользоваться правилом Кубашевского (2.25), то можно прийти к следующему выражению:

$$C_{p,298} = K \cdot m/T_{пл}^{1/4}, \quad (2.27)$$

где $K = 138$ согласно анализу экспериментальных данных.

Проведенный анализ точности полуэмпирических формул (2.25) и (2.27) на 200 соединениях дал удовлетворительную точность, равную $\pm 6,5\%$ для фосфидов, оксидов, галогенидов, арсенидов и халькогенидов. Для боридов, карбидов, нитридов и силицидов точность оценки теплоемкости по формулам (2.25) и (2.27) невысокая и составляет $\pm 13\%$ [54].

В работе [54, 94] для расчёта $C_{p, 298,15}$ рекомендован аддитивный метод, основанный на суммировании инкрементов теплоёмкости отдельных ионов, входящих в соединение. Проведенный анализ точности метода на 180 соединениях составила $\pm 20\%$. Однако погрешность метода снижается до значения равному $\pm 8,3\%$, если известно экспериментальное значение $C_{p, 298,15}$.

Метод Н.А. Ландия [53, 95] характеризуется сложностью расчета и отсутствием некоторых данных для определения теплоемкости.

Для расчета теплоемкости твердых соединений FeAl, Fe₂Al₅, FeAl₃, Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi, FeSi₂, MnAl₄, MnAl₆, MnSi, Mn₅Si₃, Mn₃Si, Mn₁₁Si₁₉, Fe₃Al, Fe₃Si, Fe₂Si₅, FeAl₂ также может быть применен метод, изложенный в работах [55, 90]. В основе метода, предложенного Л.И. Ивановой [90], лежит простая полуэмпирическая формула, связывающая теплоемкость твердого соединения с температурой первого фазового перехода $T_{\text{превр}}$ (обычно температура плавления):

$$C_p = m \cdot (22,14 + 8,32 \cdot T / T_{\text{превр}}), \quad (2.28)$$

где T – температура, при которой надо найти теплоемкость, К;

$T_{\text{превр}}$ – температура первого фазового превращения (обычно температура плавления), К.

Данный метод удобен простотой и доступностью исходных данных. В большей части случаев он позволяет достаточно точно оценивать теплоемкость твердых неорганических соединений. Для 180 веществ (галогениды, силициды, оксиды, сульфиды, фосфиды, арсениды) точность метода составила $\pm 6,5\%$.

Нами для нахождения температурной зависимости C_p исследуемых соединений применен этот метод. Теплоемкости соединения FeAl при $T=298$ К, $T=865$ К, $T=1365$ К по формуле (4) находим:

$$\begin{aligned} C_{p,298} &= 2 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 298 / 1365) = 47,91 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \\ C_{p,865} &= 2 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 865 / 1365) = 54,82 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \\ C_{p,1365} &= 2 \cdot (22,14 + 8,32 \cdot 1365 / 1365) = 60,92 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Теплоемкости остальных соединений рассчитывали таким же образом, численные значения результатов расчета приведены в таблице 2.17.

Таблица 2.17 – Теплоемкость [$C_p^0(T)$] соединений, образующихся в системе Fe-Si-Al-Mn, [Дж/(моль·К)] от 298 К до $T_{пл}$ К

№ п.п.	Соединения	$C_p^0(T)$	T, K	№ п.п.	Соединения	$C_p^0(T)$	T, K
1	Fe ₂ Al ₅	167,0	298	9	MnSi	47,48	298
		189,02	844			54,47	948
		213,22	1444			60,92	1548
2	FeAl ₃	95,50	298	10	Mn ₅ Si ₃	189,85	298
		107,88	830			218,05	958
		121,84	1430			243,68	1558
3	Fe ₂ Si	71,43	298	11	Mn ₃ Si	95,92	298
		81,30	885			109,50	848
		91,38	1485			121,84	1348
4	Fe ₅ Si ₃	191,67	298	12	Mn ₁₁ Si ₁₉	716,65	298
		219,26	863			808,19	818
		243,68	1363			913,80	1418
5	FeSi	47,23	298	13	Fe ₃ Al	100,58	298
		54,0	983			109,74	525
		60,92	1683			121,84	825
6	FeSi ₂	72,35	298	14	Fe ₃ Si	95,58	298
		81,44	755			107,71	813
		91,38	1255			121,84	1413
7	MnAl ₄	122,02	298	15	Fe ₂ Si ₅	166,60	298
		137,10	695			189,81	893
		152,30	1095			213,22	1493
8	MnAl ₆	172,64	298	16	FeAl ₂	71,64	298
		195,45	683			80,88	826
		213,22	983			91,38	1426

Чтобы аппроксимировать полученные данные для каждого соединения в виде общепринятого уравнения Келли $C_{p,T} = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, составили систему уравнений с тремя неизвестными

$$\begin{aligned}
 C_{p,T_1} &= a + b \cdot T_1 + c \cdot T_1^{-2}, \\
 C_{p,T_2} &= a + b \cdot T_2 + c \cdot T_2^{-2}, \\
 C_{p,T_3} &= a + b \cdot T_3 + c \cdot T_3^{-2}.
 \end{aligned}
 \tag{2.29}$$

и с помощью матрицы нашли коэффициенты уравнения теплоемкости a, b, c .

Например, для соединения FeAl система уравнений примет вид:

$$\begin{aligned} a + 298 \cdot b + 298^{-2} \cdot c &= 47,91, \\ a + 865 \cdot b + 865^{-2} \cdot c &= 54,82, \\ a + 1365 \cdot b + 1365^{-2} \cdot c &= 60,92. \end{aligned}$$

решив её получим Δ (общий определитель) = $450,8646 \cdot 10^{-5}$; $\Delta X_1 = 39\,199,6147 \cdot 10^{-5}$; $\Delta X_2 = 5,5011 \cdot 10^{-5}$; $\Delta X_3 = 3,70$.

Коэффициенты a , b , c определяем из выражений:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\Delta X_1}{\Delta} = \frac{39199,6147 \cdot 10^{-5}}{450,8646 \cdot 10^{-5}} = 86,94, \\ b &= \frac{\Delta X_2}{\Delta} = \frac{5,5011 \cdot 10^{-5}}{450,8646 \cdot 10^{-5}} = 12,2013 \cdot 10^{-3}, \\ c &= \frac{\Delta X_3}{\Delta} = \frac{3,70}{450,8646 \cdot 10^{-5}} = 0,00821 \cdot 10^5. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Таким образом, уравнение зависимости теплоемкости от температуры для соединения FeAl в интервале $T=298 - 1365$ К имеет вид:

$$C_{p,FeAl} = 86,94 + 12,2013 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,00821 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Рассчитанные значения матрицы для остальных соединений представлены в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Рассчитанные значения матриц для вычисления коэффициентов в уравнениях теплоемкости исследуемых соединений

Соединения	$\Delta (\times 10^{-5})$	$\Delta X_1 (\times 10^{-5})$	$\Delta X_2 (\times 10^{-5})$	ΔX_3
Fe ₂ Al ₅	540,9514	83835,6096	21,8186	1,20
FeAl ₃	537,3413	47591,9546	12,5019	-1,28
Fe ₂ Si	550,711	36586,0864	9,2513	-5,04
Fe ₅ Si ₃	450,4532	79779,6184	22,0005	2,3
FeSi	669,1046	29629,2801	6,6147	1,2
FeSi ₂	424,1657	28178,4182	8,4319	-2,42
MnAl ₄	318,5386	35258,0235	12,1052	2,4
MnAl ₆	230,8242	35776,998	13,6719	-1,55
MnSi	563,6812	24959,5702	6,0594	-1,5
Mn ₅ Si ₃	565,545	100174,4523	24,1577	-4,2
Mn ₃ Si	447,2906	39617,9817	11,0386	-3
Mn ₁₁ Si ₁₉	534,1235	354771,2692	94,0135	-6,8
Fe ₃ Al	179,9725	15940,2277	7,2579	-1,3
Fe ₃ Si	532,7478	47182,4962	12,546	-1,05
Fe ₂ Si ₅	552,4854	85616,8977	21,5565	2,95
FeAl ₂	536,2816	35622,5083	9,3849	0

Соответственно коэффициенты уравнения теплоемкости a , b , c для этих со-

единений, рассчитанные таким образом для интервала $298-T_{пл}$ представлены в таблице 2.19.

Таблица 2.19 – Коэффициенты в уравнениях теплоемкости по Келли для исследуемых соединений, Дж/(моль·К)

Соединения	a	b ($\times 10^{-3}$)	c ($\times 10^5$)
Fe ₂ Al ₅	154,98	40,33	0,0022
FeAl ₃	88,57	23,27	-0,0024
Fe ₂ Si	66,43	16,80	-0,0092
Fe ₅ Si ₃	177,11	48,84	0,0051
FeSi	44,28	9,89	0,0018
FeSi ₂	66,43	19,88	-0,0057
MnAl ₄	110,69	38,00	0,0075
MnAl ₆	155,0	59,23	-0,0067
MnSi	44,28	10,75	-0,0027
Mn ₅ Si ₃	177,13	42,72	-0,0074
Mn ₃ Si	88,57	24,68	-0,0067
Mn ₁₁ Si ₁₉	664,21	176,01	-0,0127
Fe ₃ Al	88,57	40,33	-0,0072
Fe ₃ Si	88,56	23,55	-0,0020
Fe ₂ Si ₅	154,97	39,02	0,0053
FeAl ₂	66,43	17,50	0

Таким образом, на основе полуэмпирической формулы, предложенной Л.И. Ивановой [90], определены температурные зависимости теплоемкости в интервале температур от 298,15 К до температуры плавления для соединений в системе Fe-Al и Fe₂Si, MnAl₄, MnAl₆, Mn₁₁Si₁₉, результаты расчёта изложены в работе [96].

2.4.2. Определение значения теплоёмкости в жидком состоянии соединений в системе Fe-Al и Fe₂Si, MnAl₄, MnAl₆, Mn₁₁Si₁₉

Как известно, ранее пригодные для неорганических соединений методы приближенного расчёта теплоёмкости жидкости в литературе практически отсутствовали. Единичные случаи, сведения о которых с трудом можно отыскать в журнальных публикациях, опираются на чрезвычайно малую статистику. В литературе почти не имеется данных о температурной зависимости теплоемкости

жидкостей. Единственным методом, вышедшим за рамки оригинальной литературы, является метод Неймана-Коппа. Для определения теплоемкости в жидком состоянии использовали данный метод, основанный на аддитивном вкладе различных атомов в молекулярную теплоемкость соединения [53, 54, 59, 97, 98]:

$$C_p^{\text{ж}} = \sum_i C_{p(i)}^{\text{ж}} \cdot n_i, \quad (2.31)$$

где $C_{p(i)}^{\text{ж}}$ - атомная составляющая (инкремент) теплоемкости элемента в соединении, Дж/(моль·К);

n_i - число атомов элемента i в молекуле соединения.

Для определения теплоемкости рассматриваемых соединений в жидком состоянии применили формулу (2.31), теплоемкости простых веществ в жидком состоянии взяты из работ [53, 67, 68]. На примере расчёта для соединения FeAl

$$C_{p,\text{FeAl}}^{\text{ж}} = C_{p,(\text{Fe})}^{\text{ж}} + C_{p,(\text{Al})}^{\text{ж}} = 41 + 30,96 = 72,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Точность данного метода проверена на 200 соединениях. Она оказалась равной $\pm 8\%$, а метод применим к бинарным соединениям [54]. Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости в жидком состоянии приведены в нашей работе [96], а также сведены в таблицу 2.20.

Таким образом, с помощью метода Неймана-Коппа получены значения теплоёмкости в жидком состоянии соединений в системе Fe-Al и Fe₂Si, MnAl₄, MnAl₆, Mn₁₁Si₁₉.

2.4.3. Определение энтальпии и энтропии плавления соединений в системе Fe-Al и Fe₂Si, MnAl₄, MnAl₆, Mn₁₁Si₁₉

На данный момент известные методы оценки теплоты плавления немногочисленны и не обеспечивают её надежной оценки. В работах авторов [99] приводятся сведения о том, что точной и универсальной корреляции для теплоты плавления нет, а в работах авторов [54, 100] $\Delta H_{\text{пл}}$ не может быть оценена с высокой точностью.

Исходя из анализа литературных данных можно прийти к выводу, что справочная информация по теплотам плавления молекулярных соединений содержит большие расхождения, а данные по соединениям противоречивы, а это, в свою очередь, налагает определенные трудности в поиске универсальных корреляций.

В работах исследователей [54] проведен анализ экспериментальных данных по теплоте плавления молекулярных соединений, позволивший установить корреляции лишь для соединений, у которых давление пара в тройной точке не превышает 10^4 Па. Для неполярных и слабо полярных молекулярных соединений ($\psi < 0,05$) имеется четкая корреляция между величиной $\Delta S_{\text{пл}}$ и температурой плавления, которая выражается формулой:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}, \quad (2.32)$$

которая приводит к следующей формуле для расчета теплоты плавления [54, 64, 65]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 6,147 \cdot T_{\text{пл}}^{1,333}. \quad (2.33)$$

Точность расчета теплоты плавления по данной формуле составила $\pm 3,5\%$ (для 16 соединений). Результаты расчёта энтальпии и энтропии плавления соединений четырехкомпонентной системы Fe-Si-Al-Mn представлены в нашей работе [96], а также сведены в таблицу 2.20.

Таблица 2.20 – Значения теплоемкостей в жидком состоянии [$C_{\text{р,ж}}^0$, Дж/(моль·К)] и энтальпии плавления [$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль] и энтропии плавления [$\Delta S_{\text{пл}}^0$, Дж/(моль·К)] исследуемых соединений

№ п.п.	Соединения	$C_{\text{р,ж}}^0$	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	$\Delta S_{\text{пл}}^0$
1	FeAl	72,0	92,9	68,0
2	Fe ₂ Al ₅	236,8	100,1	69,3
3	FeAl ₃	133,9	98,8	69,1
4	Fe ₂ Si	111,7	103,9	70,0
5	Fe ₅ Si ₃	294,1	92,7	68,0
6	FeSi	70,7	122,8	72,9
7	FeSi ₂	100,4	83,0	66,1
8	MnAl ₄	169,9	69,2	63,2
9	MnAl ₆	231,8	59,9	61,0
10	MnSi	75,7	109,8	70,9
11	Mn ₅ Si ₃	319,2	110,8	71,1
12	Mn ₃ Si	167,8	91,3	67,7
13	Fe ₃ Al	154,0	47,5	57,5
14	Fe ₃ Si	152,7	97,2	68,8
15	Fe ₂ Si ₅	230,5	104,6	70,1
16	FeAl ₂	102,9	98,4	69,0
17	Mn ₁₁ Si ₁₉	1070,7	97,7	68,9

Таким образом, на основе полуэмпирических методов расчёта термодина-

мических характеристик веществ определены значения энтальпии плавления и энтропии плавления соединений в четырехкомпонентной системе Fe-Si-Al-Mn.

Выводы

На основе полуэмпирических методов расчёта термодинамических характеристик веществ определены следующие термодинамические константы соединений, входящих в систему Fe-Si-Al-Mn:

1. стандартная энтальпия образования (теплота образования) соединений Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Дж/моль: $\Delta H_{\text{f}, 298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Si} = -81966,27$; $\Delta H_{\text{f}, 298,15}^0 \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = -940668,95$;

2. стандартная энтропия бинарных соединений FeAl , Fe_2Al_5 , FeAl_3 , Fe_3Al , FeAl_2 , MnAl_4 , MnAl_6 , Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Дж/(моль·К): $S_{298,15}^0 \text{FeAl} = 56,7$; $S_{298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Al}_5 = 197,5$; $S_{298,15}^0 \text{FeAl}_3 = 110,9$; $S_{298,15}^0 \text{Fe}_3\text{Al} = 134,2$; $S_{298,15}^0 \text{FeAl}_2 = 83,4$; $S_{298,15}^0 \text{MnAl}_4 = 146,3$; $S_{298,15}^0 \text{MnAl}_6 = 194,6$; $S_{298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Si} = 78,1$; $S_{298,15}^0 \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = 612,7$;

3. выведены уравнения температурной зависимости теплоёмкости в интервале температур от 298,15 К до температуры плавления для следующих соединений в системе Fe-Al и Fe_2Si , MnAl_4 , MnAl_6 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$;

4. определены значения теплоёмкости в жидком состоянии для соединений входящих в четверную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $C_{\text{p}, \text{FeAl}}^{\text{жк}} = 72,0$; $C_{\text{p}, \text{Fe}_2\text{Al}_5}^{\text{жк}} = 236,8$; $C_{\text{p}, \text{FeAl}_3}^{\text{жк}} = 133,9$; $C_{\text{p}, \text{Fe}_2\text{Si}}^{\text{жк}} = 111,7$; $C_{\text{p}, \text{Fe}_5\text{Si}_3}^{\text{жк}} = 294,1$; $C_{\text{p}, \text{FeSi}}^{\text{жк}} = 70,7$; $C_{\text{p}, \text{FeSi}_2}^{\text{жк}} = 100,4$; $C_{\text{p}, \text{MnAl}_4}^{\text{жк}} = 169,9$; $C_{\text{p}, \text{MnAl}_6}^{\text{жк}} = 231,8$; $C_{\text{p}, \text{MnSi}}^{\text{жк}} = 75,7$; $C_{\text{p}, \text{Mn}_5\text{Si}_3}^{\text{жк}} = 319,2$; $C_{\text{p}, \text{Mn}_3\text{Si}}^{\text{жк}} = 167,8$; $C_{\text{p}, \text{Fe}_3\text{Al}}^{\text{жк}} = 154,0$; $C_{\text{p}, \text{Fe}_3\text{Si}}^{\text{жк}} = 152,7$; $C_{\text{p}, \text{FeAl}_2}^{\text{жк}} = 102,9$; $C_{\text{p}, \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}}^{\text{жк}} = 1070,7$;

5. определена энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ соединений четырехкомпонентной системы Fe-Si-Al-Mn, кДж/моль: $\Delta H_{\text{пл}, \text{FeAl}} = 92,9$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Fe}_2\text{Al}_5} = 100,1$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{FeAl}_3} = 98,8$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Fe}_2\text{Si}} = 103,9$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Fe}_5\text{Si}_3} = 92,7$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{FeSi}} = 122,8$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{FeSi}_2} = 83,0$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{MnAl}_4} = 69,2$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{MnAl}_6} = 59,9$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{MnSi}} = 109,8$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Mn}_5\text{Si}_3} = 110,8$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Mn}_3\text{Si}} = 91,3$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Fe}_3\text{Al}} = 47,5$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Fe}_3\text{Si}} = 97,2$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{FeAl}_2} = 98,4$; $\Delta H_{\text{пл}, \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}(\text{MnSi}_{1,727})} = 97,7$;

6. определена энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ соединений, входящих в четырехкомпонентную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $\Delta S_{\text{пл}, \text{FeAl}} = 68,0$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Fe}_2\text{Al}_5} = 69,3$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{FeAl}_3} = 69,1$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Fe}_2\text{Si}} = 70,0$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Fe}_5\text{Si}_3} = 68,0$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{FeSi}} = 72,9$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{FeSi}_2} = 66,1$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{MnAl}_4} = 63,2$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{MnAl}_6} = 61,0$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{MnSi}} = 70,9$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Mn}_5\text{Si}_3} = 71,1$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Mn}_3\text{Si}} = 67,7$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Fe}_3\text{Al}} = 57,5$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Fe}_3\text{Si}} = 68,8$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{FeAl}_2} = 69,0$; $\Delta S_{\text{пл}, \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}(\text{MnSi}_{1,727})} = 68,9$. Полученные результаты в совокупности со стандартными значениями термодинамических свойств этих соединений могут служить основой для уточненной тетраэдрации

системы Fe-Si-Al-Mn вплоть до температур плавления всех веществ в системе. Такая тетраэдрация позволяет прогнозировать эффективные составы комплексного сплава – алюмосиликомарганца.

Глава 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ–ДИАГРАММНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Fe–Si–Al–Mn

Промышленные сплавы относятся к сложным системам и кроме металла – растворителя обычно содержат две, три, четыре, а иногда и более добавок других металлов, не считая различных примесей. Поэтому изыскание новых и улучшение свойств существующих сплавов невозможно без знания многокомпонентных диаграмм состояний.

Диаграммы состояния систем являются не только источником информации о составе и структуре предполагаемых продуктов плавки, но и служат источником информации для получения расплавов, близких к заранее задаваемым составам, прогнозируя тем самым, их свойства и технологические режимы получения. Общепринятые термодинамические исследования процессов в многокомпонентных системах довольно сложны и требуют применения обширных математических расчетов, связаны с необходимостью определения термодинамических функций большого количества независимых реакций. Во многом некоторые данные о свойствах веществ, необходимых для определения свободной энергии Гиббса реакций, ограничены или вообще отсутствуют, что в таких случаях исключает применимость термодинамического анализа изучения многокомпонентных систем.

В этой связи особый интерес представляет метод анализа геометрической термодинамики – термодинамически-диаграммный анализ, зарекомендовавший себя как простой и при этом достаточно точный метод изучения фазовых закономерностей в сравнении с классическими термодинамическими исследованиями процессов металлургии. Этот метод эффективен для приложения к металлургической технологии, поскольку позволяет выявить особенности фазового состояния вовлекаемых в металлургический передел сырьевых материалов. На основе результатов таких исследований строят диаграммы фазового состава, позволяющие проследивать фазовый метаморфизм и прогнозировать конечное состояние отдельно взятой системы, моделирующей состав исследуемого расплава.

Согласно поставленным в первой главе задачам выяснение фазовых законо-

мерностей превращения в металлических системах на основе марганца и установления областей составов в сложных металлических расплавах выполнены теоретические исследования по установлению фазово-структурных особенностей в металлической системе Fe–Si–Al–Mn и формирования полей кристаллизации фаз в некоторых её объемах. Они характеризуют составы алюмосиликомарганца различных марок и предельные остаточные содержания в них кремния и алюминия при одновременном использовании последних в процессах восстановления марганца из руды.

3.1. Система Fe-Si-Al-Mn и её составные части. Общие положения по установлению фазово-структурного строения системы Fe-Si-Al-Mn

Для технологии производства комплексного сплава алюмосиликомарганца, оптимизации процессов раскисления, рафинирования, легирования стали, а также для металлотермического получения ферросплавов с низким содержанием углерода необходимо знание термодинамических свойств системы Fe-Si-Al-Mn.

Для проведения триангуляции этой системы возникает необходимость в определении значений энергии Гиббса (ΔG_{298}) всех соединений, образующихся между компонентами системы. Имеющиеся данные о ΔG_{298} для некоторых соединений рассматриваемой системы были взяты из справочников [78], но значения ΔG_{298} для многих соединений в справочниках отсутствуют, что требует определения их расчетными методами.

Значение стандартной энергии Гиббса соединения при любой температуре можно определить, используя известное уравнение Гиббса – Гельмгольца при известном ΔH_T^0 и ΔS_T^0 (индекс T указывает на температурную зависимость) [54]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (3.1)$$

В настоящей работе поставлена задача построения диаграммы фазового строения системы Fe-Si-Al-Mn только при стандартной температуре (298 К). Энергию Гиббса соединения рассчитывали по справочным значениям энтальпии и энтропии реагентов. Отсутствующие термодинамические константы бинарных соединений рассчитаны по предлагаемым в литературе моделям, представленным

во второй главе.

Использованные термодинамические параметры соединений в системе Fe-Si-Al-Mn приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Исходные термодинамические данные в системе Fe–Si–Al–Mn [96, 101, 102]

Фазы	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG°_{298} , кДж/моль
FeAl	-50,21	56,72	-67,11
Fe ₂ Al ₅	-200,83	197,54	-259,70
FeAl ₃	-111,71	110,90	-144,76
Fe ₃ Al	-61,92	134,19	-101,91
FeAl ₂	-78,24	83,37	-103,08
FeSi	-76,57	46,02	-76,58
Fe ₅ Si ₃	-192,46	209,62	-197,64
FeSi ₂	-76,15	55,23	-73,29
Fe ₂ Si	-81,97	78,14	-105,25
Fe ₃ Si	-83,68	103,34	-84,59
MnAl ₄	-106,69	146,35	-150,30
MnAl ₆	-87,86	194,58	-145,85
Mn ₃ Si	-110,88	104,39	-107,76
Mn ₅ Si ₃	-273,22	235,56	-278,89
MnSi	-77,82	47,07	-76,70
Mn ₁₁ Si ₁₉	-940,67	613,01	-1123,35

Фазовый состав алюмосиликомарганца различных марок можно охарактеризовать четырехкомпонентной системой Fe-Si-Al-Mn.

При исследовании металлической системы Fe-Si-Al-Mn методом термодинамически-диаграммного анализа (ТДА) необходимо исходить от разбивки граничных подсистем на элементарные тетраэдры. Для этого требуется в первую очередь описать металлические соединения различной сложности, составляющие рассматриваемую систему.

Принятые координаты (на основе массовой доли x1000) конгруэнтных и инконгруэнтных соединений системы Fe-Si-Al-Mn приведены в таблице 3.2. В системе образуются 20 простых и сложных соединений.

Таким образом, на основе данных таблицы 3.2 необходимо принять во вни-

мание 20 простых и сложных соединений.

Таблица 3.2 – Конгруэнтные и инконгруэнтные металлические соединения в системе Fe-Si-Al-Mn и их координаты на четверном концентрационном симплексе (тетраэдре)

№ п/п	Соединения	Координаты на основе массового состава, доли ед.			
		Fe	Si	Al	Mn
1	Fe	1,000	0	0	0
2	Si	0	1,000	0	0
3	Al	0	0	1,000	0
4	Mn	0	0	0	1,000
5	FeAl	0,674	0	0,326	0
6	Fe ₂ Al ₅	0,453	0	0,547	0
7	FeAl ₃	0,408	0	0,592	0
8	Fe ₃ Al	0,861	0	0,139	0
9	FeAl ₂	0,509	0	0,491	0
10	FeSi	0,665	0,335	0	0
11	Fe ₅ Si ₃	0,768	0,232	0	0
12	FeSi ₂	0,499	0,501	0	0
13	Fe ₂ Si	0,799	0,201	0	0
14	Fe ₃ Si	0,856	0,144	0	0
15	MnAl ₆	0	0	0,747	0,253
16	MnAl ₄	0	0	0,663	0,337
17	Mn ₃ Si	0	0,146	0	0,854
18	Mn ₅ Si ₃	0	0,235	0	0,765
19	MnSi	0	0,338	0	0,662
20	Mn ₁₁ Si ₁₉	0	0,469	0	0,531

3.2. Тетраэдрация подсистемы Fe-Al-Si

Диаграмма состояния представляет собой совокупность двойных соединений, обнаруживаемых в её бинарных подсистемах Fe-Al, Fe-Si и Al-Si. Фазовые равновесия в рассматриваемой системе изучали многие исследователи, некоторые данные по структуре и свойствам сплавов тройной системы Fe-Al-Si приведены в работах авторов [103-109]. В основных чертах диаграмма состояния системы железо-алюминий во всем интервале концентраций рассмотрена в работах [108-110].

В сплавах системы Fe-Al образуется пять стабильных фаз [108-110]: Fe_3Al , ϵ , $FeAl_2$ (ζ), Fe_2Al_5 (η), $FeAl_3$ (υ), каждая из которых обладает определенной областью гомогенности. В сплавах системы Fe-Si установлено существование следующих фаз: α - и γ – твердых растворов на основе железа, α_2 – фазы, Fe_3Si (α_1), Fe_2Si (α'), Fe_5Si_3 (η), $FeSi$ (ξ), $FeSi_2$ (ζ') и кремния [109, 110].

Растворимость Si в Al исследовалась в работах [111-113]. Зависимость растворимости от температуры определялась в работах [114] различными методами, не использовался лишь метод определения периодов решетки.

Первоначально на стороны треугольника Гиббса-Розебома (рисунок 3.1) нанесли имеющиеся в этой системе соединения. Таковыми в бинарной системе Fe-Al являются: Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$; в системе Fe-Si: Fe_3Si , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, $FeSi_2$, а в системе Si-Al бинарных соединений не образуется. По имеющимся литературным данным тройных соединений в этой системе не обнаружено.

Далее выполнили триангуляцию подсистемы Fe-Si-Al, т.е. разбили её на элементарные треугольники сосуществующих фаз. Принцип этот изложен в литературе [115] и сводится к оценке возможности протекания реакции взаимодействия между ближайшими соединениями. При отрицательном значении изменения энергии Гиббса считали возможным сосуществование продуктов реакции, и на диаграмме соединяли их прямой линией (нодой).

В результате проведения триангуляции подсистемы Fe-Al-Si с учётом образующихся сложных соединений установлено, что в ней может существовать 4 термодинамически устойчивые квазитройные системы: Fe- Fe_2Si - Fe_2Al_5 , Fe_2Al_5 - Fe_2Si - $FeSi$, Fe_2Al_5 - $FeSi$ -Si и Fe_2Al_5 -Al-Si.

Квазисистема Fe- Fe_2Si - Fe_2Al_5 имеет четыре инконгруэнтных соединения (Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$ и Fe_3Si), четыре квазилинии (Fe_3Si - Fe_3Al , Fe_2Si - Fe_3Al , Fe_2Si - $FeAl$, Fe_2Si - $FeAl_2$) и пять подобластей (I^I – Fe- Fe_3Al - Fe_3Si , I^{II} – Fe_3Al - Fe_3Si - Fe_2Si , I^{III} – Fe_3Al - Fe_2Si - $FeAl$, I^{IV} – $FeAl$ - Fe_2Si - $FeAl_2$ и I^V – Fe_2Si - $FeAl_2$ - Fe_2Al_5).

На участке диаграммы Fe_2Si - $FeSi$ - Fe_2Al_5 существует одно инконгруэнтное соединение – Fe_5Si_3 , квазилиния – Fe_5Si_3 - Fe_2Al_5 , которая разбивает этот участок на две подобласти: 2^I – Fe_2Si - Fe_5Si_3 - Fe_2Al_5 и 2^{II} – Fe_5Si_3 - Fe_2Al_5 - $FeSi$.

В области $FeSi$ - Fe_2Al_5 -Si диаграммы Fe-Si-Al существует одно инконгру-

энтное соединение – FeSi_2 , квазилиния – $\text{FeSi}_2\text{--Fe}_2\text{Al}_5$, разбивающая эту квазитройную систему на две подобласти: 3^I – $\text{FeSi--FeSi}_2\text{--Fe}_2\text{Al}_5$ и 3^{II} – $\text{FeSi}_2\text{--Fe}_2\text{Al}_5\text{--Si}$.

Квазисистема $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{--Al--Si}$, имеющая одно инконгруэнтное соединение – FeAl_3 и квазилинию – $\text{FeAl}_3\text{--Si}$ разбивается на две подобласти: 4^I – $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{--Si--FeAl}_3$ и 4^{II} – $\text{FeAl}_3\text{--Si--Al}$.

Полученная таким образом диаграмма системы Fe--Al--Si в элементарных треугольниках сосуществующих фаз показана на рисунке 3.1.

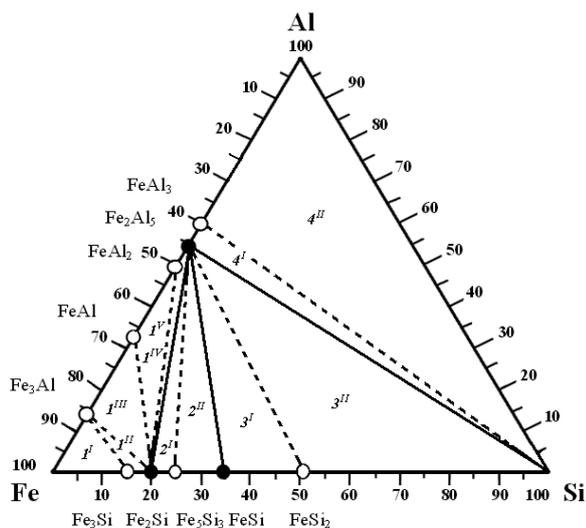


Рисунок 3.1 – Диаграмма фазового состояния системы Fe--Al--Si :

○ – инконгруэнтное соединение, ● – конгруэнтное соединение

Рассчитанные значения энергии Гиббса ΔG°_{298} и константы равновесия реакций, протекающих в подсистеме Fe--Al--Si , приведены в таблице 3.3.

3.3. Тетраэдрация подсистемы Fe--Si--Mn

Данная система неоднократно изучалась рядом авторов. Методами порошковой металлургии получена новая фаза Mn_5Si_2 [116], выше 850°C фаза неустойчива и распадается на Mn_3Si и Mn_5Si_3 . По данным рентгеновского, металлографического и термического исследований и измерения проводимости для соединения Mn_3Si_5 предложена формула $\text{MnSi}_{1,7}$. Как показал рентгеновский анализ [117], формула Mn_3Si_5 несовместима с числом атомов в элементарной ячейке соединения. Поэтому в работе [118] соединению приписан состав $\text{MnSi}_{1,7}$, а позже, после анализа кристаллической структуры [119] – $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$. В работе [117] определены периоды тетрагональной решётки соединения $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, а в работе [118] приведе-

ны параметры кристаллической решётки, равные $a=5,51 \text{ \AA}$, $c=48,13 \text{ \AA}$. Согласно источнику [118] атомы марганца образуют простую алмазоподобную субъячейку аналогичную той, которую образуют атомы Ti в TiSi_2 . По оси c элементарная ячейка соединения $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ соответствует 11 субъячейкам. В бинарной системе Mn-Si существует два инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся соединений Mn_3Si , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ и Mn_5Si_3 , MnSi соответственно.

Таблица 3.3 – Значения энергии Гиббса реакций в тройных системах

Система	Уравнение реакции	ΔG°_{298} , Дж/моль
Fe–Al–Si	$2\text{Fe}_3\text{Si} + \text{FeAl} = \text{Fe}_3\text{Al} + 2\text{Fe}_2\text{Si}$	-76120
	$\text{Fe}_3\text{Al} + 2\text{Fe}_5\text{Si}_3 = 6\text{Fe}_2\text{Si} + \text{FeAl}$	-201420
	$5\text{FeAl} + 3\text{FeSi} = 3\text{Fe}_2\text{Si} + \text{Fe}_2\text{Al}_5$	-10160
	$2\text{Fe}_2\text{Si} + 5\text{Al} = 2\text{FeSi} + \text{Fe}_2\text{Al}_5$	-202360
	$2\text{FeSi} + 5\text{Al} = \text{Fe}_2\text{Al}_5 + 2\text{Si}$	-106540
Fe–Al–Mn	$8\text{FeAl}_3 + \text{Mn} = 4\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{MnAl}_4$	-31020
	$2\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{MnAl}_6 = 4\text{FeAl}_3 + \text{MnAl}_4$	-64090
Mn–Al–Si	$3\text{Mn}_3\text{Si} + 24\text{Al} = 4\text{MnAl}_6 + \text{Mn}_5\text{Si}_3$	-539010
	$8\text{MnAl}_6 + 3\text{Mn}_3\text{Si} = 12\text{MnAl}_4 + \text{Mn}_5\text{Si}_3$	-592410
Fe–Si–Mn	$6\text{Fe} + \text{Mn}_5\text{Si}_3 = 5\text{Mn} + 3\text{Fe}_2\text{Si}$	-36860
	$5\text{Mn} + 6\text{FeSi} = 3\text{Fe}_2\text{Si} + \text{Mn}_5\text{Si}_3$	-135160
	$4\text{FeSi} + \text{Mn}_5\text{Si}_3 = 5\text{MnSi} + 2\text{Fe}_2\text{Si}$	-8790
	$8\text{FeSi}_2 + 11\text{MnSi} = 8\text{FeSi} + \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	-305970

Бинарная система Fe-Si характеризуется существованием следующих стабильных соединений [120]: Fe_2Si (β) (конгруэнтное плавление), Fe_5Si_3 (η) (инконгруэнтное плавление), FeSi (ϵ) (конгруэнтное плавление) и FeSi_2 (в высоко- и низкотемпературных модификациях - ζ_α и ζ_β соответственно) (инконгруэнтное плавление).

Диаграмма состояния системы Fe-Mn характеризуется наличием большой области твёрдых растворов, простирающейся от г.ц.к. $\gamma(\text{Fe})$ до г.ц.к. $\gamma(\text{Mn})$ и фазовых областей стабильных твёрдых растворов, а именно: о.ц.к. $\alpha\text{-Fe}$, $\delta\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Mn}$, $\beta\text{-Mn}$ и $\delta\text{-Mn}$ [120]. По результатам приведённых сведений, а также на основе справочных данных энергии Гиббса соединений построена диаграмма фазового состояния подсистемы Fe–Si–Mn (рисунок 3.2).

При проведении триангуляции подсистемы Fe–Si–Mn образовалось пять термодинамически-устойчивых квазитройных систем: Fe- Fe_2Si -Mn, Fe_2Si -Mn- Mn_5Si_3 , Mn_5Si_3 - Fe_2Si -MnSi, MnSi- Fe_2Si -FeSi, FeSi-MnSi-Si.

Квазисистема Fe-Fe₂Si-Mn имеет одно инконгруэнтное соединение – Fe₃Si образующую квазилинию Fe₃Si – Mn, которая в свою очередь делит указанную квазисистему на две подобласти: 1^I – Fe-Fe₃Si-Mn и 1^{II} – Fe₃Si-Mn-Fe₂Si. На участке диаграммы Fe₂Si-Mn-Mn₅Si₃ также имеется одно инконгруэнтное соединение – Mn₃Si и квазилиния – Mn₃Si-Fe₂Si. Имеется две подобласти: 2^I – Fe₂Si-Mn-Mn₃Si и 2^{II} – Mn₃Si-Fe₂Si-Mn₅Si₃. На участке диаграммы Mn₅Si₃-Fe₂Si-MnSi не имеется инконгруэнтных соединений. Квазисистему MnSi-Fe₂Si-FeSi инконгруэнтное соединение – Fe₅Si₃ делит на две подобласти: 4^I – Fe₂Si-Fe₅Si₃-MnSi и 4^{II} – Fe₅Si₃-FeSi-MnSi. Квазитройная система FeSi-Si-MnSi имеет два инконгруэнтных соединений FeSi₂ и Mn₁₁Si₁₉, образующих две квазилинии FeSi-Mn₁₁Si₁₉ и Mn₁₁Si₁₉-FeSi₂. За счёт двух квазилиний образовалось три подсистемы: 5^I – FeSi-MnSi-Mn₁₁Si₁₉, 5^{II} – Mn₁₁Si₁₉-FeSi-FeSi₂ и 5^{III} – FeSi₂-Si-Mn₁₁Si₁₉.

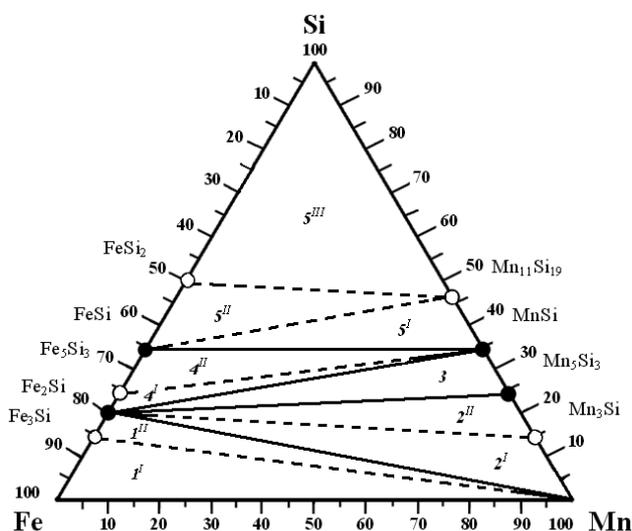


Рисунок 3.2 – Диаграмма фазового состояния системы Fe–Si–Mn

Рассчитанные значения энергии Гиббса ΔG°_{298} и константы равновесия реакций, протекающих в подсистеме Fe–Si–Mn, приведены в таблице 3.3.

3.4. Тетраэдрация подсистемы Fe-Al-Mn

Сплавы системы Fe–Al–Mn изучены методами рентгеновского, микроструктурного и дилатометрического анализов, а также измерением магнитных свойств, твердости и микротвёрдости [121]. Диаграмма состояния представляет собой совокупность двойных соединений, обнаруживаемых в её бинарных подсистемах Fe-Al, Fe-Mn и Al-Mn. Система характеризуется наличием широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений. Система Fe-Al и ее основные фазы были рассмотрены выше в подсистеме Fe-Al-Si, а система Fe-Mn и ее основные стабильные фазы рассмотрены в выше описанной

подглаве 3.3 в подсистеме Fe-Mn-Si.

На основании работ [122] считается также установленным, что промежуточная фаза, образующаяся по перитектической реакции при температуре 810 - 830°C, имеет состав, очень близкий к $MnAl_4$ (33,73 вес. % Mn). Границы области гомогенности $MnAl_4$ построены по данным микроскопического исследования [122]. Высказано предположение автора [122] о том, что эта фаза идентична кристаллам моноклинной или триклинной сингонии, наблюдавшимся на поверхности отливок сплавов с 20 – 40 вес. % Mn. Давно установлено существование фазы, обозначаемой обычно $MnAl_3$ (40,43 вес. % Mn), однако точный состав ее и область гомогенности до сих пор неизвестны. Данные о растворимости Mn в Al приведены в работах [120, 121].

По результатам приведённых сведений, а также на основе справочных данных энергии Гиббса соединений построена диаграмма фазового состояния подсистемы Fe-Al-Mn (рисунок 3.3).

При проведении триангуляции системы Fe-Al-Mn образовались две термодинамически-устойчивые квазитройные системы: Fe- Fe_2Al_5 -Mn и Mn- Fe_2Al_5 -Al. Квазисистема Fe- Fe_2Al_5 -Mn имеет три инконгруэнтных соединения - Fe_3Al , FeAl, $FeAl_2$ и соответственно три квазилинии: Mn- Fe_3Al , Mn-FeAl, Mn- $FeAl_2$, которые в свою очередь делят на четыре подобласти: I^I - Fe- Fe_3Al -Mn, I^{II} - Fe_3Al -FeAl-Mn, I^{III} - FeAl- $FeAl_2$ -Mn, I^{IV} - $FeAl_2$ - Fe_2Al_5 -Mn. На участке диаграммы Mn- Fe_2Al_5 -Al также три инконгруэнтных соединений - $FeAl_3$, $MnAl_4$ и $MnAl_6$, и три квазилинии - Fe_2Al_5 - $MnAl_4$, $FeAl_3$ - $MnAl_4$ и $FeAl_3$ - $MnAl_6$, которые разбивают этот участок диаграммы на четыре подобласти: 2^I - Fe_2Al_5 -Mn- $MnAl_4$, 2^{II} - Fe_2Al_5 - $MnAl_4$ - $FeAl_3$, 2^{III} - $FeAl_3$ - $MnAl_4$ - $MnAl_6$ и 2^{IV} - $FeAl_3$ - $MnAl_6$ -Al.

Полученная диаграмма системы Fe-Al-Mn в элементарных треугольниках сосуществующих фаз показана на рисунке 3.3.

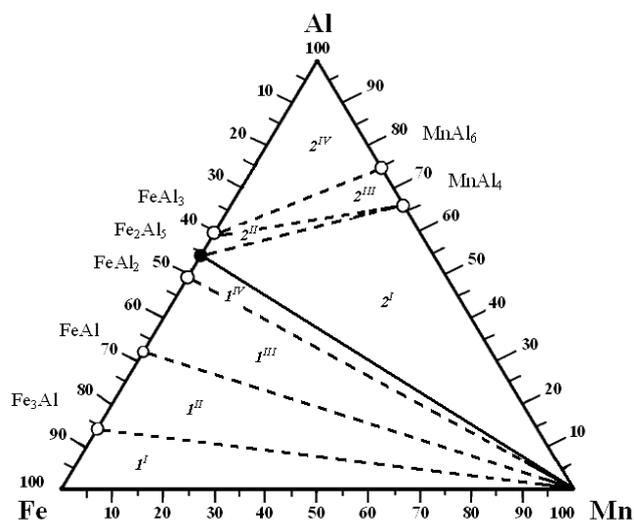


Рисунок 3.3 – Диаграмма фазового состояния системы Fe-Al-Mn

Рассчитанные значения энергии Гиббса ΔG°_{298} и константы равновесия реакций, протекающих в подсистеме Fe–Al–Mn, приведены в таблице 3.3.

3.5. Тетраэдрация подсистемы Mn-Al-Si

Диаграмма состояния представляет собой совокупность двойных соединений, обнаруживаемых в её бинарных подсистемах Mn-Al, Si-Al и Mn-Si.

Данная система изучалась многими исследователями, но имеющиеся сведения в литературе несут некоторый противоречивый характер. В работах авторов [123] приводятся сведения по обнаружению тройных соединений, только по результатам рентгеновского анализа был приписан состав $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ и $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_4$. Однако в работе [124] авторы дают составы, соответствующие формуле $\text{MnAl}_{1,3}\text{Si}_{0,7}$. По результатам только рентгеновского анализа авторами работы [123] соединению приписан состав $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{Al}_2$, периоды решетки в работе не приведены. Методами рентгеноструктурного анализа были синтезированы и исследованы двухфазные и трехфазные образцы сплавов системы Mn-Si-Al. В трехфазных образцах идентифицированы следующие фазы: в первом – твердый раствор алюминия в высшем силициде марганца $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19-x}\text{Al}_x$, кремний и фаза A; во втором – $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19-x}\text{Al}_x$, твердый раствор алюминия в моносилициде марганца $\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ и фаза B.

В результате проведения триангуляции подсистемы Mn-Al-Si (рисунок 3.4) образовалось три термодинамически устойчивые квазитройные области.

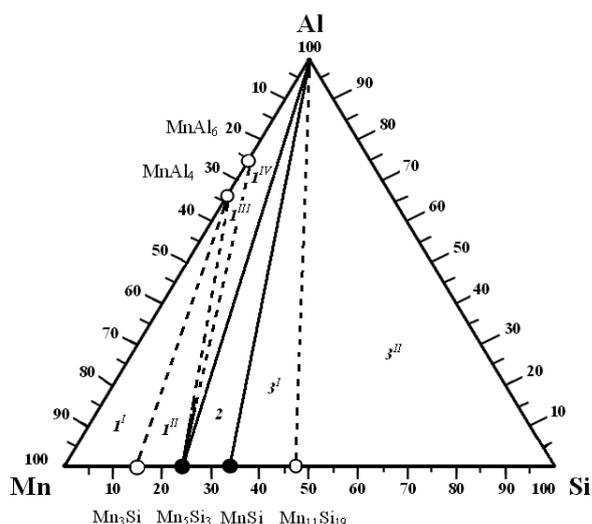


Рисунок 3.4 – Диаграмма фазового состояния системы Mn–Al–Si

Квазисистема Mn-Al-Mn₅Si₃ имеет три инконгруэнтных соединения Mn₃Si, MnAl₄ и MnAl₆, разделяющие на 4 подобласти: 1^I – Mn-Mn₃Si-MnAl₄, 1^{II} – Mn₃Si-Mn₅Si₃-MnAl₄, 1^{III} – Mn₅Si₃-MnAl₄-MnAl₆, 1^{IV} – Mn₅Si₃-Al-MnAl₆. Участок диаграммы 2 – Mn₅Si₃-Al-MnSi не имеет инконгруэнтных соединений и, наоборот, участок диаграммы MnSi-Al-Si имеет одно инконгруэнтное соединение Mn₁₁Si₁₉, разделяющее на две подобласти 3^I – MnSi-Al-Mn₁₁Si₁₉ и 3^{II} – Mn₁₁Si₁₉-Al-Si.

Рассчитанные значения энергии Гиббса ΔG°_{298} и константы равновесия реакций, протекающих в рассматриваемой подсистеме Mn-Al-Si, приведены в таблице 3.3.

На рисунке 3.5 приведен результат тетраэдрации конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений анализируемой системы Fe-Si-Al-Mn с учётом внешних корректив и дополнений в ранее опубликованную нами работу [101].

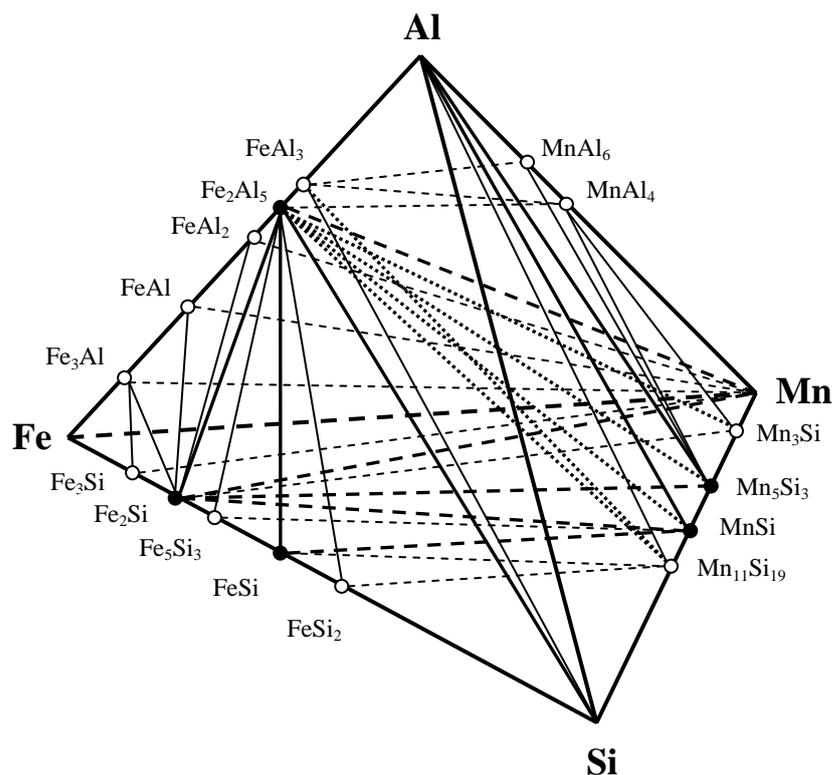


Рисунок 3.5 – Тетраэдрация металлической системы Fe-Si-Al-Mn

Разбивка общей системы осуществлена с учетом конгруэнтно плавящихся соединений и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры. Сумма относительных объёмов элементарных тетра-

эдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность осуществленной тетраэдрации.

Таким образом, изложенные сведения и результаты проведенных расчетов подтверждают достоверность тетраэдрации диаграммы фазового строения рассмотренной системы. Это впоследствии позволит определить фазовый состав металлических продуктов при выплавке различных марок алюмосиликомарганца и предельные остаточные содержания в них кремния и алюминия при одновременном использовании последних в процессах восстановления марганца из марганцевой руды.

3.6. Квазисистемы общей системы Fe-Si-Al-Mn и их математические модели

Для построения диаграмм состав-свойства в таблице 3.4 приведены вычисленные в реальных пропорциях по теории p -мерного пространства квадрат расстояния квазибинарных линий сосуществующих вершин с косоугольными координатами $A_1 (x_1; y_1; z_1; u_1 \dots)$, $A_2 (x_2; y_2; z_2; u_2 \dots)$ по нижеуказанной формуле [125]:

$$L^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + (u_2 - u_1)^2 + \dots + (x_2 - x_1) \cdot (y_2 - y_1) + (x_2 - x_1) \cdot (z_2 - z_1) + (x_2 - x_1) \cdot (u_2 - u_1) + \dots + (y_2 - y_1) \cdot (z_2 - z_1) + (y_2 - y_1) \cdot (u_2 - u_1) \dots + (z_2 - z_1) \cdot (u_2 - u_1) + \dots \quad 3.2)$$

Основываясь на результатах тетраэдрации указанных выше 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 выводится результирующий тетраэдр исследуемой четверной системы.

При суммировании четырехкомпонентной системы указанные треугольники не учитываются вследствие того, что в суммарной четверной системе один из четырех компонентов будет равен нулю, т.е. они образуют тетраэдр в тройной системе. Результирование осуществляется согласно примеру, показанному в табли-

це 3.5.

Таблица 3.5 – Вывод результирующих тетраэдров системы Fe-Si-Al-Mn по данным триангуляции её граничных систем

Система	Исходные треугольники		
	4	12	21
Fe-Al-Si	-	Fe ₃ Al-Fe ₂ Si-FeAl	FeSi-FeSi ₂ -Fe ₂ Al ₅
Fe-Si-Mn	-	-	FeSi-Mn ₁₁ Si ₁₉ -FeSi ₂
Fe-Al-Mn	FeAl ₃ -MnAl ₄ -MnAl ₆	Fe ₃ Al-FeAl-Mn	-
Mn-Al-Si	Mn ₅ Si ₃ -MnAl ₄ -MnAl ₆	-	-
Общая	Результирующие тетраэдры		
Fe-Si-Al-Mn	MnAl ₄ -FeAl ₃ -MnAl ₆ -Mn ₅ Si ₃	Fe ₃ Al-Fe ₂ Si-FeAl-Mn	Fe ₂ Al ₅ -FeSi-FeSi ₂ -Mn ₁₁ Si ₁₉

В итоге рассмотрения по аналогичному методу всех треугольников четырех тройных подсистем выводят диаграмму фазового состава системы Fe-Si-Al-Mn. Таким образом, изученные фазовые равновесия четверной металлической системы Fe-Si-Al-Mn, моделирующей составы алюмосиликомарганца различных марок привели к тому, что она состоит из 22 элементарных тетраэдров. Результированные элементарные четверные системы и их объёмы в долях относительно общего объема системы, равного 1, сведены в таблицу 3.6 [102].

Таблица 3.4 – Сосуществующие соединения и линейные расстояния между ними в системе Fe-Si-Al-Mn

№	Соединение	Сосуществующие вещества и линейные расстояния 1000 (см. в скобках)
1	Fe	Fe ₃ Al (139), Fe ₃ Si (144), Mn (1000)
2	Si	Fe ₂ Al ₅ (867), FeAl ₃ (871), Mn ₁₁ Si ₁₉ (531), Al (1000), FeSi ₂ (499)
3	Al	MnAl ₆ (253), FeAl ₃ (408), Mn ₅ Si ₃ (906), Fe ₂ Al ₅ (453), MnSi (881), Mn ₁₁ Si ₁₉ (867), Si (1000)
4	Mn	Fe ₂ Al ₅ (867), MnAl ₄ (663), Mn ₃ Si (146), Fe (1000), Fe ₃ Al (938), Fe ₃ Si (936), Fe ₂ Si (916), FeAl (883), FeAl ₂ (866)
5	FeAl	Fe ₃ Al (187), Fe ₂ Si (285), Mn (883), FeAl ₂ (165)
6	Fe ₂ Al ₅	Mn (867), MnAl ₄ (408), Mn ₃ Si (792), Mn ₅ Si ₃ (757), FeAl ₃ (45), MnSi (727), Al (453), Mn ₁₁ Si ₁₉ (709), Si (867), FeAl ₂ (56), Fe ₂ Si (479), Fe ₅ Si ₃ (757), FeSi (727), FeSi ₂ (526)
7	FeAl ₃	Fe ₂ Al ₅ (45), MnAl ₄ (378), Mn ₅ Si ₃ (761), MnAl ₆ (357), Al (408), Si (871), Mn ₁₁ Si ₁₉ (714)

Продолжение таблицы 3.4

№	Соединение	Сосуществующие вещества и линейные расстояния 1000 (см. в скобках)
8	*Fe ₃ Al	Fe (139), Fe ₃ Si (142), Mn (938), Fe ₂ Si (178), FeAl (187)
9	*FeAl ₂	FeAl (165), Fe ₂ Si (428), Mn (866), Fe ₂ Al ₅ (56)
10	FeSi	Fe ₅ Si ₃ (103), Fe ₂ Al ₅ (727), MnSi (663), Mn ₁₁ Si ₁₉ (609), FeSi ₂ (599)
11	Fe ₅ Si ₃	Fe ₂ Si (783), Fe ₂ Al ₅ (757), MnSi (720), FeSi (103)
12	FeSi ₂	Fe ₂ Al ₅ (526), FeSi (599), Mn ₁₁ Si ₁₉ (516), Si (499)
13	Fe ₂ Si	Fe ₃ Al (178), Fe ₃ Si (57), Mn (916), FeAl (285), FeAl ₂ (428), Fe ₂ Al ₅ (479), Mn ₃ Si (828), Mn ₅ Si ₃ (783), MnSi (740), Fe ₅ Si ₃ (783)
14	*Fe ₃ Si	Fe (144), Fe ₃ Al (142), Mn (936), Fe ₂ Si (57)
15	MnAl ₆	MnAl ₄ (84), FeAl ₃ (357), Mn ₅ Si ₃ (662), Al (253)
16	MnAl ₄	Fe ₂ Al ₅ (408), Mn (663), Mn ₃ Si (603), Mn ₅ Si ₃ (582), FeAl ₃ (378), MnAl ₆ (84)
17	Mn ₃ Si	Fe ₂ Al ₅ (792), Mn (146), MnAl ₄ (603), Mn ₅ Si ₃ (89), Fe ₂ Si (828)
18	Mn ₅ Si ₃	Fe ₂ Al ₅ (757), MnAl ₄ (582), Mn ₃ Si (89), FeAl ₃ (761), MnAl ₆ (662), Al (906), MnSi (103), Fe ₂ Si (783)
19	MnSi	Fe ₂ Al ₅ (727), Al (881), Mn ₅ Si ₃ (103), Mn ₁₁ Si ₁₉ (131), Fe ₂ Si (740), Fe ₅ Si ₃ (720), FeSi (663)
20	*Mn ₁₁ Si ₁₉	Fe ₂ Al ₅ (709), Al (867), MnSi (131), FeAl ₃ (714), Si (531), FeSi (609), FeSi ₂ (516)

Простейший и доступный для ручного расчета метод выведения уравнений трансформации, выражающих любую вторичную систему через первичные компоненты базовой системы, изложен в известной работе [126].

Критериями месторасположения заданного состава расплавов в одну из квазисистем являются положительные величины *n*-го количества вторичных компонентов определенного политопа, рассчитанных по уравнению Хиза. С учетом вышеуказанного в таблицу 3.7 сведены коэффициенты, вычисленные нами по методике [126] для каждого вторичного компонента из 22 квазисистем базового тетраэдра.

Таблица 3.6 – Перечень элементарных тетраэдров в системе Fe-Si-Al-Mn и их объемы относительно общего объема исходной четверной системы, равного 1 в условных единицах

№ п/п	Тетраэдр	Объем элементарного тетраэдра, доли ед.
1	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Mn-MnAl}_4\text{-Mn}_3\text{Si}$	0,043701
2	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-MnAl}_4\text{-Mn}_3\text{Si-Mn}_5\text{Si}_3$	0,026755
3	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeAl}_3\text{-MnAl}_4\text{-Mn}_5\text{Si}_3$	0,003537
4	$\text{MnAl}_4\text{-FeAl}_3\text{-MnAl}_6\text{-Mn}_5\text{Si}_3$	0,008045
5	$\text{MnAl}_6\text{-FeAl}_3\text{-Al-Mn}_5\text{Si}_3$	0,024282
6	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-MnSi-Al-Mn}_5\text{Si}_3$	0,046901
7	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Al-MnSi-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,059175
8	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeAl}_3\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,023722
9	$\text{FeAl}_3\text{-Al-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,216811
10	$\text{Fe-Fe}_3\text{Al-Fe}_3\text{Si-Mn}$	0,019915
11	$\text{Fe}_3\text{Al-Fe}_3\text{Si-Fe}_2\text{Si-Mn}$	0,007956
12	$\text{Fe}_3\text{Al-Fe}_2\text{Si-FeAl-Mn}$	0,037584
13	$\text{FeAl-Fe}_2\text{Si-FeAl}_2\text{-Mn}$	0,033288
14	$\text{FeAl}_2\text{-Fe}_2\text{Si-Fe}_2\text{Al}_5\text{-Mn}$	0,011180
15	$\text{Fe}_2\text{Si-Fe}_2\text{Al}_5\text{-Mn-Mn}_3\text{Si}$	0,063649
16	$\text{Fe}_2\text{Si-Fe}_2\text{Al}_5\text{-Mn}_3\text{Si-Mn}_5\text{Si}_3$	0,038967
17	$\text{Fe}_2\text{Si-Fe}_2\text{Al}_5\text{-Mn}_5\text{Si}_3\text{-MnSi}$	0,045267
18	$\text{Fe}_2\text{Si-Fe}_5\text{Si}_3\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{-MnSi}$	0,011175
19	$\text{Fe}_5\text{Si}_3\text{-FeSi-Fe}_2\text{Al}_5\text{-MnSi}$	0,037221
20	$\text{FeSi-Fe}_2\text{Al}_5\text{-MnSi-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,047558
21	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi-FeSi}_2\text{-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,048469
22	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,144842
Сумма		1,000000

Таблица 3.7 – Перечень элементарных тетраэдров, их объемы и коэффициенты уравнений для расчета равновесных соотношений вторичных компонентов системы Fe-Si-Al-Mn

Исходные компоненты	Коэффициенты	Тетраэдр, их объемы и коэффициенты трансформации										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	MnAl ₄ -	MnAl ₆ -	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	FeAl ₃ -	Fe-	Fe ₃ Al-
		Mn-	MnAl ₄ -	FeAl ₃ -	FeAl ₃ -	FeAl ₃ -	MnSi-	Al-	FeAl ₃ -	Al-	Fe ₃ Al-	Fe ₃ Si-
		MnAl ₄ -	Mn ₃ Si-	MnAl ₄ -	MnAl ₆ -	Al-	Al-	MnSi-	Si-	Si-	Fe ₃ Si-	Fe ₂ Si-
Mn ₃ Si	Mn ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	Mn ₁₁ Si ₁₉	Mn ₁₁ Si ₁₉	Mn ₁₁ Si ₁₉	Mn	Mn	
Объемы	0,043701	0,026755	0,003537	0,008045	0,024282	0,046901	0,059175	0,023722	0,216811	0,019915	0,007956	
Fe	a ₁	2,20785	0	17,95489	8,89374	3,9468	2,20785	2,20785	13,24692	2,44942	1	0
	a ₂	0,61482	0	-19,91943	0	0	0	-1,20785	-12,24692	-1,44942	0	3,50296
	a ₃	-1,82267	2,63339	2,96454	-7,89374	-2,9468	-1,20785	0	0	0	0	-2,50296
	a ₄	0	-1,63339	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Si	b ₁	0	0	-58,53352	-28,99389	-12,86669	0	0	0	0	-5,96524	0
	b ₂	-5,86813	0	64,938	0	0	7,39025	0	0	0	0	-13,93079
	b ₃	0	-8,58492	-9,66451	25,73386	9,60665	0	-4,06475	1	1	6,96524	14,93079
	b ₄	6,86813	9,58492	4,26003	4,26003	4,26003	-6,39025	5,06475	0	0	0	0
Al	c ₁	0	0	-9,13947	-3,01811	0	0	0	-9,13947	0	-6,20929	7,20929
	c ₂	-0,50902	1,50902	10,13947	0	0	0	1	10,13947	1	7,20929	-21,7509
	c ₃	1,50902	-1,34046	0	4,01811	1	1	0	0	0	0	15,54162
	c ₄	0	0,83143	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	d ₁	0	2,20785	13,24693	4,3745	0	0	0	0	0	0	0
	d ₂	1	-1,82267	-12,24693	2,44942	2,44942	-2,26692	0	0	0	0	0
	d ₃	0	1,61907	0	-5,82392	-1,44942	0	3,58928	-0,88303	-0,88303	0	0
	d ₄	0	-1,00424	0	0	0	3,26692	-2,58928	1,88303	1,88303	1	1

продолжение таблицы 3.7

Исходные компоненты	Коэффициенты	Тетраэдры, их объемы и коэффициенты трансформации										
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
		Fe ₃ Al-	FeAl-	FeAl ₂ -	Fe ₂ Si-	Fe ₂ Si-	Fe ₂ Si-	Fe ₂ Si-	Fe ₅ Si ₃ -	FeSi-	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -
		Fe ₂ Si-	Fe ₂ Si-	Fe ₂ Si-	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₅ Si ₃ -	FeSi-	Fe ₂ Al ₅ -	FeSi-	FeSi ₂ -
		FeAl-	FeAl ₂ -	Fe ₂ Al ₅ -	Mn-	Mn ₃ Si-	Mn ₅ Si ₃ -	Fe ₂ Al ₅ -	Fe ₂ Al ₅ -	MnSi-	FeSi ₂ -	Si-
		Mn	Mn	Mn	Mn ₃ Si	Mn ₅ Si ₃	MnSi	MnSi	MnSi	Mn ₁₁ Si ₁₉	Mn ₁₁ Si ₁₉	Mn ₁₁ Si ₁₉
Объемы		0,037584	0,033288	0,01118	0,063649	0,038967	0,045267	0,011175	0,037221	0,047558	0,048469	0,144842
Fe	a ₁	1,74157	2,96632	9,83231	-1,0361	-1,0361	0	12,7221	3,30837	-1,24428	0	0
	a ₂	0	0	0	1,82792	1,82792	0	-13,23334	-3,8196	1,82792	2,63881	0
	a ₃	-0,74157	-1,96632	-8,83231	-1,22165	-1,78725	3,26692	0	0	-1,69241	-3,52184	-0,88303
	a ₄	0	0	0	1,42984	1,99543	-2,26692	1,51124	1,51124	2,10877	1,88303	1,88303
Si	b ₁	-6,92596	-11,79663	-39,10171	0	0	0	-24,88499	-6,47131	0	0	0
	b ₂	4,97686	4,97686	4,97686	0	0	0	25,885	7,47131	0	-2,98837	0
	b ₃	2,9491	7,81977	35,12486	-5,86813	-8,58492	-6,39025	0	0	-4,06475	3,98837	1
	b ₄	0	0	0	6,86813	9,58492	7,39025	0	0	5,06475	0	0
Al	c ₁	-3,6046	-3,06978	-8,14036	0	1,25145	-1,0361	-6,21677	-2,6944	1,5029	1,82792	1,82792
	c ₂	0	0	0	0	0	1,82792	5,38885	1,86648	0	-2,48852	-1,66066
	c ₃	4,6046	4,06978	9,14037	1	2,15872	-1,33035	1,82792	1,82792	2,04417	1,6606	0,83274
	c ₄	0	0	0	0	-2,41018	1,53853	0	0	-2,54707	0	0
Mn	d ₁	0	0	0	1,25145	0	1,25145	7,5089	3,25443	0	0	0
	d ₂	0	0	0	0	0	0	-6,50891	-2,25443	0	3,00575	2,00582
	d ₃	0	0	0	1,47557	2,63339	1,60686	0	0	3,58928	-2,00575	-1,00582
	d ₄	1	1	1	-1,72702	-1,63339	-1,85831	0	0	-2,58928	0	0

3.7. Определение тетраэдров, характеризующих составы алюмосилико-марганца различных марок

Практическое применение результатов ТДА к составам алюмосилико-марганца различных марок сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых ограничиваются их составы. Далее, ориентируясь на нормативное распределение первичных фаз между соединениями (вторичными фазами), находящимися на вершинах данного тетраэдра, можно дать металлургическую оценку расплавов.

Для определения технологичности образующихся сплавов в процессе плавки по разным технологиям пересчитали их средневзвешенные вещественные составы на четыре основных элемента системы Fe-Si-Al-Mn, которые приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Средневзвешенный химический состав алюмосилико-марганца, получаемого по различным технологиям, и перечень тетраэдров, в которых он располагается

Марка сплава	Fe	Si	Al	Mn	Тетраэдр	Объем
по технологии получения АМС						
АМС-1	18	47	14	21	Fe ₂ Al ₅ -FeSi ₂ -Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	0,144842
АМС-2	15	50	10	25	Fe ₂ Al ₅ -FeSi ₂ -Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	0,144842
АМС-3	14	40	5,5	40,5	Fe ₂ Al ₅ -FeSi-FeSi ₂ -Mn ₁₁ Si ₁₉	0,048469
по технологии получения алюмосилико-марганца						
AlSiMn-10	15	50	25	10	FeAl ₃ -Al-Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	0,216811
AlSiMn-20	20	45	15	20	Fe ₂ Al ₅ -FeSi ₂ -Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	0,144842
AlSiMn-30	20	40	10	30	Fe ₂ Al ₅ -FeSi ₂ -Si-Mn ₁₁ Si ₁₉	0,144842

Фазовый состав в каждом из приведенных в таблице 3.8 тетраэдров можно описать при подстановке соответствующих коэффициентов из таблицы 3.7 в уравнение [126]:

$$X_i = a_i\text{Fe} + b_i\text{Si} + c_i\text{Al} + d_i\text{Mn} \quad (3.3)$$

являющееся уравнением трансформации по Хизу, где X_i – количество образующейся вторичной фазы; a_i , b_i , c_i , и d_i – коэффициенты трансформации; Fe, Si, Al, Mn – количество первичных металлических компонентов в расплаве.

При анализе составов высокопроцентного алюмосиликомарганца, полученного из высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и высокозольного угля Карагандинского угольного бассейна с позиции полученных уравнений трансформации, установлено, что:

1) состав богатого алюминием сплава алюмосиликомарганца (Fe-15; Si-50; Al-25; Mn-10) моделируется тетраэдром №9 – $\text{FeAl}_3\text{-Al-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ (относительный объём $V=0,216811$) (рисунок 3.6), для которого уравнения трансформации для расчета равновесных соотношений вторичных компонентов через первичный компонент записываются в виде системы из четырех линейных выражений:

$$\text{FeAl}_3 = 2,44942 \cdot \text{Fe};$$

$$\text{Al} = -1,44942 \cdot \text{Fe} + 1,0 \cdot \text{Al};$$

$$\text{Si} = 1,0 \cdot \text{Si} - 0,88303 \cdot \text{Mn};$$

$$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = 1,88303 \cdot \text{Mn}.$$

Отсюда следует, что данный алюмосиликомарганец в области субсолидусного состояния включает в себя фазы, (в %): $\text{FeAl}_3=36,74$; $\text{Al}=3,26$; $\text{Si}=41,17$; $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}=18,83$.

2) составы низкопроцентного по алюминию алюмосиликомарганца (Fe-20; Si-40; Al-10; Mn-30), а также составы сплава АМС, полученного с применением углей Карагандинского и Экибастузского угольных бассейнов, соответственно, ограничиваются тетраэдром №22 – $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ (относительный объём $V=0,144842$). Расчет равновесных соотношений вторичных компонентов для сплавов, расположенных внутри него, осуществляется в соответствии с уравнениями трансформации (коэффициенты взяты из таблицы 3.7) в виде системы из четырех выражений:

$$\text{Fe}_2\text{Al}_5 = 1,82792 \cdot \text{Al};$$

$$\text{FeSi}_2 = -1,66066 \cdot \text{Al} + 2,00582 \cdot \text{Mn};$$

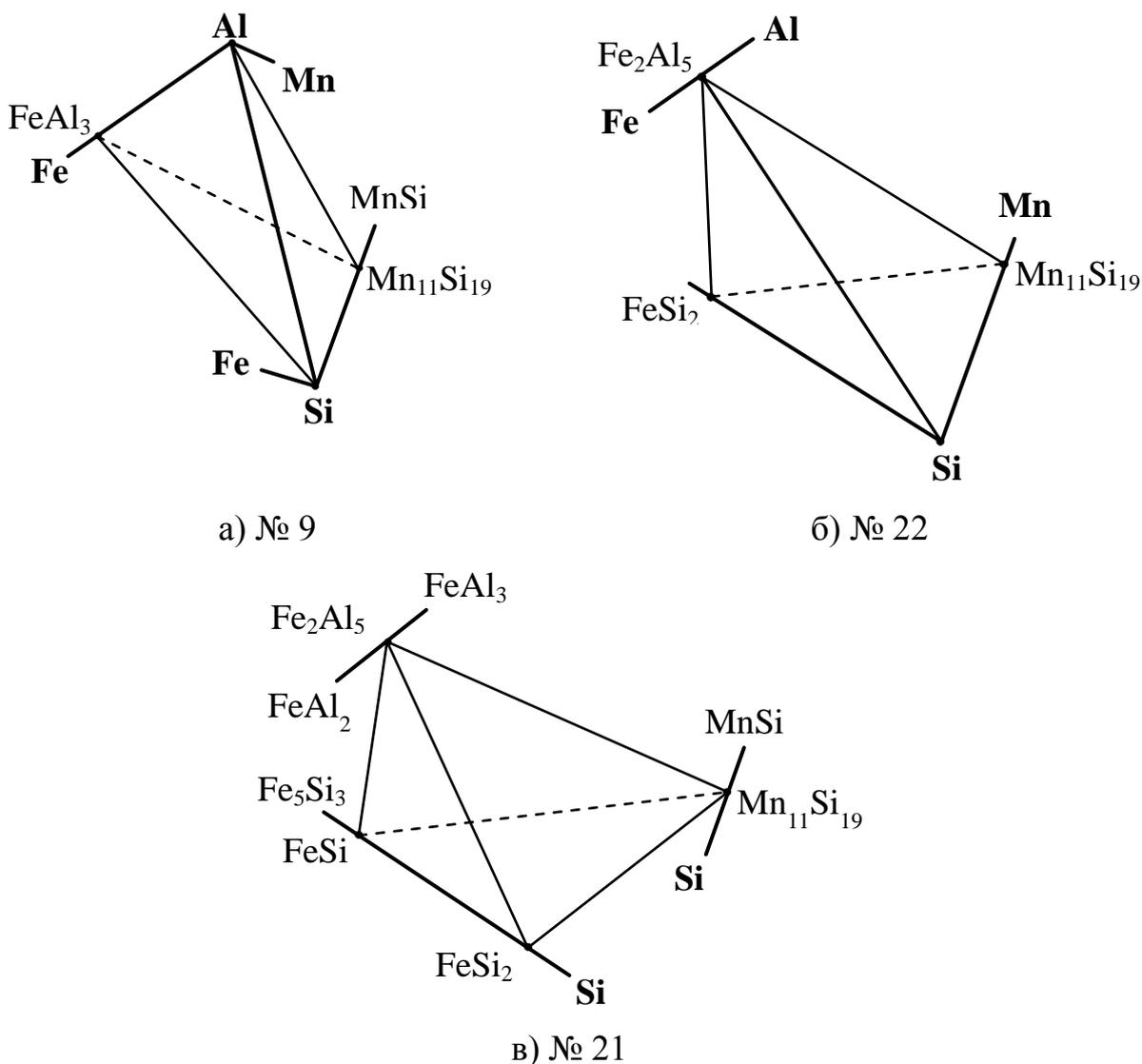
$$\text{Si} = -0,88303 \cdot \text{Fe} + 1,0 \cdot \text{Si} + 0,83274 \cdot \text{Al} - 1,00582 \cdot \text{Mn};$$

$$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = 1,88303 \cdot \text{Fe}.$$

Образующийся сплав в области температур ниже солидуса будет включать в себя фазы, (в %): $\text{Fe}_2\text{Al}_5=18,28$; $\text{FeSi}_2=43,57$; $\text{Si}=0,49$ и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}=37,66$.

Необходимо отметить, что составы ранее выплавлявшегося сплава

АМС с высоким (более 30%) содержанием марганца располагаются в области тетраэдра №21 – $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi-FeSi}_2\text{-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ с относительно малым объёмом $V=0,048469$. Перемещение относительных составов, начиная от высокопроцентного и заканчивая низкопроцентным алюмосиликомарганцем по содержанию в них алюминия, а также ранее выплавлявшегося сплава АМС проходят в тетраэдрах, приведенных в таблице 3.8.



где а – AlSiMn-10; б – AlSiMn-30 и АМС-1, 2; в – АМС-3.

Рисунок 3.6 – Тетраэдры, моделирующие составы продуктов плавки:

Учитывая вышесказанное, при выплавке сплавов надо стремиться попасть в тетраэдр, отвечающий наиболее благоприятным условиям осуществления процесса плавки и имеющий относительно большой объём, так как со-

ставы сплавов, моделирующие такими тетраэдрами, более устойчивы и технологически предсказуемы.

Из приведенных теоретических данных следует подтверждение того факта, что ТДА, при котором не используется сложный математический аппарат, позволяет с помощью диаграмм фазового строения многокомпонентных систем установить оптимальные области составов более технологичных сплавов. Далее с учетом данных о температурах плавления вторичных компонентов элементарного объема можно определять относительные температуры плавления полученных сплавов.

Выводы

1. На основе справочных данных и вычисленных во второй главе термодинамических данных для соединений с неизвестными термодинамическими данными построена четырехкомпонентная система Fe-Si-Al-Mn и создана математическая модель её фазовой структуры. В результате проведенной тетраэдрации анализируемой системы выяснилось, что она состоит из 22 элементарных тетраэдров. Для каждого из тетраэдров определены аналитические уравнения, с помощью которых можно установить месторасположение в факторном пространстве общей системы составы различных металлических расплавов с вычислением их нормативных фазовых составов. Разбивка общей системы осуществлена с учётом конгруэнтно плавящихся соединений и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры. Сумма относительных объёмов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность проведенной тетраэдрации.

2. Установлены квазиобъёмы в системе Fe-Si-Al-Mn, моделирующие составы образующихся металлических продуктов при выплавке различных марок алюмосиликомарганца в процессе восстановления марганца из марганцевой руды, а также кремния и алюминия из высокосолевого угля.

Установлено, что состав богатого алюминием сплава алюмосиликомарганца AlSiMn-10 (Fe-15; Si-50; Al-25; Mn-10) моделируется тетраэдром №9 – $FeAl_3-Al-Si-Mn_{11}Si_{19}$ с большим относительным объёмом $V=0,216811$.

Составы низкопроцентного по алюминию алюмосиликомарганца Al-SiMn-30 (Fe-20; Si-40; Al-10; Mn-30), а также составы сплава АМС получен-

ных с применением углей Карагандинского и Экибастузского угольных бассейнов, соответственно, ограничены тетраэдром №22 – $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi}_2\text{-Si-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ (относительный объём $V=0,144842$). Составы ранее выплавлявшегося сплава АМС с высоким (более 30%) содержанием марганца располагаются в области тетраэдра №21 – $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-FeSi-FeSi}_2\text{-Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ с относительно малым объёмом $V=0,048469$.

Необходимо отметить, что составы алюмосиликомарганца, получаемого из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от ранее выплавлявшегося из экибастузских углей сплава АМС стремятся в области тетраэдров с относительно большим объёмом. Составы сплавов, моделирующие такими тетраэдрами, более устойчивы и технологически предсказуемы.

4.1. Изучение возможности применения высокозольных углей и высококремнистой марганцевой руды для выплавки алюмосиликомарганца

Карботермические процессы восстановления кремния и алюминия сопровождаются образованием значительного количества субоксидов. Поэтому для предотвращения перехода в газовую фазу субоксидов кремния и алюминия и увеличения выхода металла в технологии выплавки комплексных сплавов необходимо уделить внимание физико-химическим свойствам шихты и процессам, протекающим в верхних горизонтах печи, то есть на колошнике.

Казахстан, располагая значительными запасами марганцевого сырья, представленного в основном в виде железомарганцевых разновидностей и окисленных труднообогатимых марганцевых руд, не может полностью покрывать динамично растущую потребность в качественном сырье. Увеличение производства сплавов марганца по принятым технологиям связано с вовлечением в металлургический передел марганцевых руд, требующих глубокого обогащения, что неизбежно приведет к повышению потерь марганца и удорожанию целевого продукта. Поэтому приобретает особую значимость и актуальность совершенствование существующих и разработка новых технологий выплавки марганцевых сплавов, обеспечивающих снижение потерь марганца, что возможно на базе исследований физико-химических свойств используемых сырьевых материалов.

Одним из способов, вызывающих интерес в плане снижения потерь марганца, является комплексная переработка марганецсодержащего сырья методом бесшлаковой плавки с расчетом полного восстановления всех металлов оксидов руды и золы восстановителя и получение сплавов комплексного состава.

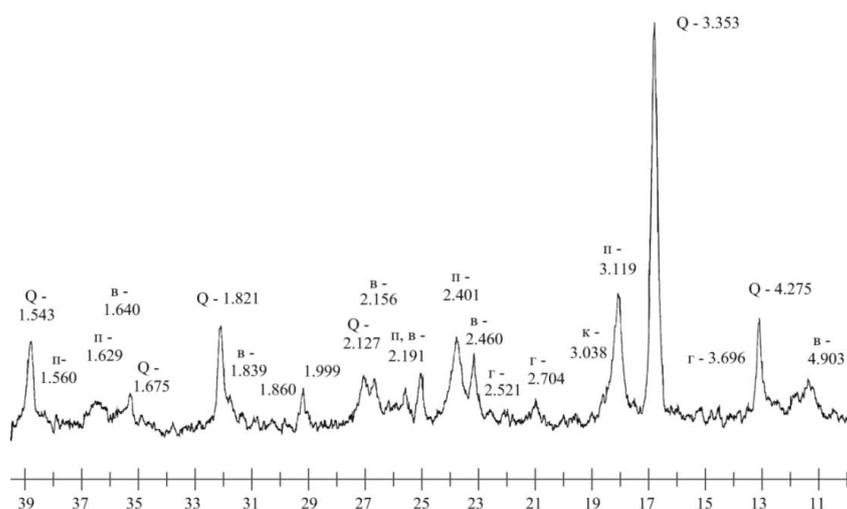
В этой связи для получения объективной картины комплексного использования сырья необходимо детальное изучение их вещественного состава и технологических свойств. Для установления пригодности применения высокозольных углей Карагандинского угольного бассейна, а также высококремнистых марганцевых руд месторождения Западный Камыс необходимо исходить из их физико-химических и технологических характеристик. В свя-

зи с этим исходные сырьевые материалы подвергались исследованиям с целью определения их основных физико-химических свойств.

Изучение минерального состава руд для решения технологических вопросов предусматривает идентификацию всех минералов пробы с количественной оценкой их соотношений и характеристикой взаимных сростаний комплексом методов [42, 127, 128].

Для минералого-петрографических исследований использовались представительные пробы каждого из исследуемых компонентов шихты. Предварительная подготовка каждой пробы включала операции усреднения, сокращения и отбора представительных проб на минералогический, полный химический и рентгенофазовый анализы.

В представительной пробе высококремнеземистой марганцевой руды месторождения Западный Камыс по данным рентгенофазового анализа, проведенного на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 (Fe K_{α} – излучение), обнаружены следующие минералы: пиролюзит (MnO_2), вернадит ($MnO_2 \cdot H_2O$), кварц, гематит ($\alpha - Fe_2O_3$), кальцит (рисунок 4.1).



п – пиролюзит, в – вернадит, Q – кварц, г – гематит, к – кальцит

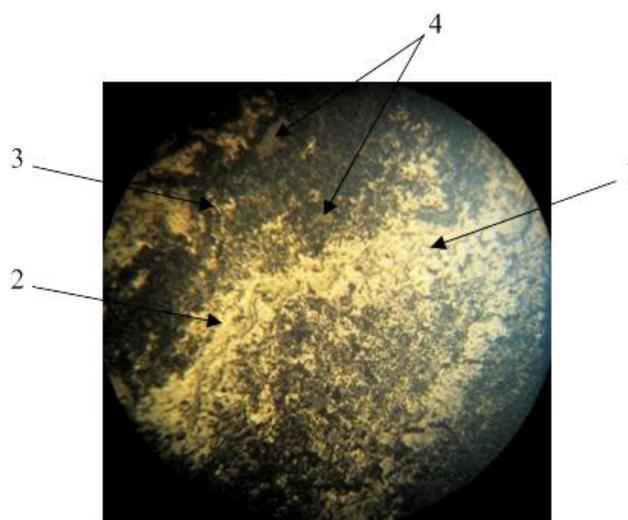
Рисунок 4.1 – Рентгенограмма высококремнистой марганцевой руды месторождения Западный Камыс

В ходе работ были изучены текстурно-структурные особенности минералогического состава рудных и нерудных составляющих. Минералого-петрографический анализ проведен с помощью микроскопа «Neophot-21». При анализе были использованы макро- и микроскопические исследования

проб высококремнистой марганцевой руды.

В результате макроскопического анализа исследуемой высококремнеземистой марганцевой руды установлено, что проба представлена в виде остроугольных обломков размером от 2 до 4 см. Текстура обломков неоднородная: от массивной до пористой, маркая. У некоторых образцов наблюдается неяснослоистая текстура. Цвет обломков от стально-серого до черного, местами от рыжего до коричневого. Блеск от металлического до полуметаллического. В некоторых обломках встречаются желваки (включения), заполненные кальцитом и кварцем. Микроструктура тонкозернистая, в отдельных участках скрыто-кристаллическая.

Для проведения микроскопических исследований из представительных проб были изготовлены полированные шлифы. Шлифы изучали в отраженном свете. Микроскопическими исследованиями установлено, что рудные минералы представлены вернадитом ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), колломорфным пиролюзитом (MnO_2) и гематитом ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Вернадит ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) представлен слабо раскристаллизованной массой в виде пятнистых скоплений, заполняющих промежутки между зернами кварца. Пиролюзит (MnO_2) в шлифе наблюдается в виде скрытокристаллических образований, чаще всего в сростании с вернадитом, образуя псевдоморфозы по нему. Гематит ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) представлен в виде скрытокристаллических зерен (рисунок 4.2).

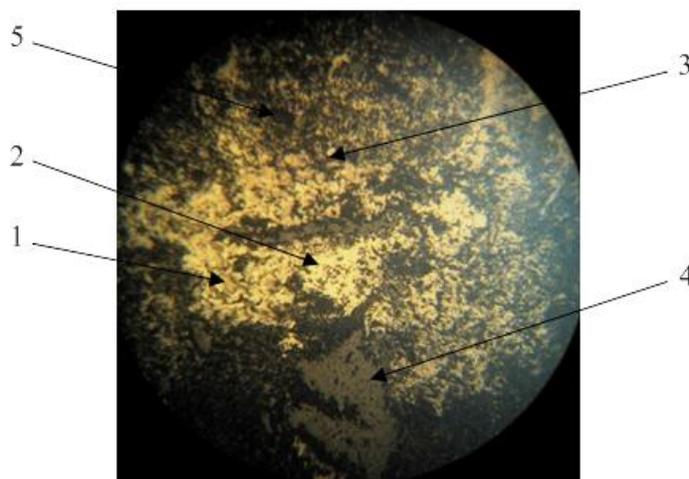


1 – вернадит, 2 – пиролюзит, 3 – гематит, 4 – кварц, x100

Рисунок 4.2 – Микроструктура железомарганцевой руды

Нерудные минералы в основном представлены кварцем ($\alpha - \text{SiO}_2$) и не-

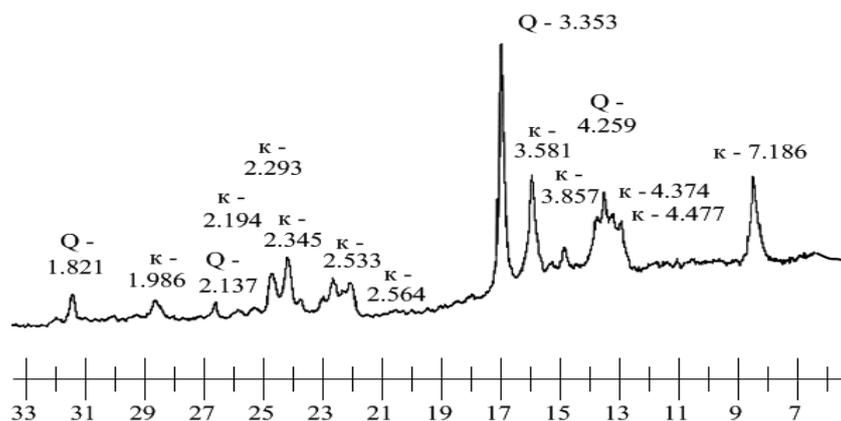
большим количеством кальцита (CaCO_3). Кварц наблюдается как в виде отдельных ксеноморфных зерен, так и в виде криптокристаллического кремнезема, распространенного между рудными агрегатами (рисунок 4.3).



1 – вернадит, 2 – пиролюзит, 3 – гематит,
4 – кремнистое вещество, 5 – поры, x100

Рисунок 4.3. – Фрагмент микроструктуры железомарганцевой руды

Детальному минералого-петрографическому исследованию были подвергнуты также представительные пробы высокозольного угля месторождения Борлы. По данным рентгенофазового анализа в представительной пробе высокозольного угля месторождения Борлы обнаружены следующие минералы: каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и кварц ($\alpha - \text{SiO}_2$) (рисунок 4.4).



к – каолинит, Q – кварц

Рисунок 4.4. – Рентгенограмма высокозольного угля месторождения Борлы

Сравнительный анализ свойств углистого сырья различных разрезов,

имеющих соответствующий химический состав золы для выплавки алюмосиликомарганца, показал, что наиболее привлекательными представляются высокозольные угли угольных разрезов Борлы и Сарыадыр Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов соответственно. Минералогическими петрографическими исследованиями были подвергнуты представительные пробы высокозольных углей разрезов Борлы и Сарыадыр. Высокозольный уголь месторождения «Борлы» относится к гумусовым углям, каменный ($K_{эн}$), (гумолиты – группа ископаемых углей, образовавшихся в результате преобразования остатков высших растений в болотных условиях). Цвет от серого до черного. Блеск от матового до зеркального.

Петрографический состав высокозольных разновидностей углей и углистых пород представлен в таблице 4.1. Петрографический состав углей разрезов Борлы и Сарыадыр показывает на 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. Вещественно-петрографический состав представлен значительным присутствием минеральных примесей, состоящих преимущественно из тонкодисперсных слюдино-глинистых материалов тесно взаимосвязанных с органической частью угля [129, 130].

Таким образом, проведенные минералогические и петрографические исследования шихтовых материалов показывают целесообразность использования их при выплавке комплексного сплава.

Таблица 4.1 – Петрографический состав углей месторождений Борлы и Сарыадыр

Наименование пробы	Общий состав угля, %							Состав угля с минералами, %					Состав чистого угля, %							Всего	Сумма спекающихся компонентов в чистом угле, %	Сумма отошающих компонентов в чистом угле, %	Показатель ограждения витринита	
	чистый уголь	минералы					всего	витринит	инертинит	липтинит	минералы	всего	витринит	Инертинит					липтинит					
		глинистые минералы	сульфиды железа	карбонаты	оксиды кремния	прочие								семифюзинит	макринит	фюзинит	склеротинит	инертодетринит						микринит
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Необогащенный уголь разреза Борлы	39	56	следы	-	5	-	100	6	31	2	61	100	15	35	6	24	-	13	2	5	100	20	80	0,95
Необогащенный уголь разреза Сарыадыр	59	36	следы	доли	5	-	100	21	32	6	41	100	36	22	6	21	-	5	следы	10	100	46	54	0,74

4.2. Дифференциально-термический анализ фазовых превращений и тепловых эффектов в шихте для выплавки алюмосиликомарганца при непрерывном нагреве

В процессе электроплавки шихтовые материалы (высокозольный уголь и марганцевая руда) подвергаются воздействию высоких температур, сопровождающегося рядом физико-химических превращений, существенно изменяющих их первоначальные свойства. Под воздействием высокой температуры происходит изменение их структуры и характера пористого строения, разложение органических соединений и удаление летучих веществ. Поскольку указанные процессы совмещены во времени с взаимодействием углерода с оксидами неуглеродной части шихты и в большой мере взаимосвязаны, общая картина физико-химических превращений весьма сложна и вследствие этого недостаточно изучена.

Одним из методов исследования процессов, последовательно протекающих при повышении температуры, получившим широкое распространение, является метод термического анализа [131-136]. Для экспериментальных исследований нами использован метод дифференциально-термического анализа (ДТА).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) шихтовых материалов проводили в атмосфере воздуха на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей (Q-1500). Данное оборудование позволяет фиксировать изменение массы (TG) и скорость изменения массы (DTG) образца, а также разность температур (ДТА) между исследуемым и инертным образцами при непрерывном нагреве с заданной скоростью.

Дериватограммы марганцевой руды и высокозольного угля (рисунки 4.5 и 4.6) показали наличие ряда эндо- и экзотермических эффектов диссоциации и окисления. Данные термические эффекты и связанные с ними физико-химические превращения стали предметом исследования. Запись температурной и дифференциальной кривых велась с применением платина-платинородиевой термодпары ПП-1. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. Чувствительность ДТА дериватографа составляла 1/10. Опыты по изучению термического поведения исследуемых материалов проводили в атмосфере воздуха. Образцы помещали в корундовый тигель диаметром 10 и

высотой 12 мм в порошкообразном виде и устанавливали на аналитические весы, расположенные в печи. Длительность экспериментов составляла 100 минут.

В ранее проведенных исследованиях в качестве углеродистого восстановителя при получении сплава АМС использовали высокозольный уголь Экибастузского месторождения, относящийся по исходному материалу к гумусовым каменным, и марганцевые руды месторождений Жезды и Западный Каражал [37, 38, 44]. В работе приведены результаты термических исследований поведения высокозольного борлинского угля, относящегося к каменным коксующимся, и его смеси с марганцевой рудой месторождения Западный Камыс при нагревании до 1000°C (рис. 4.6, *a* и *б*).

На дериватограмме марганцевой руды (рисунок 4.5) месторождения Западный Камыс зафиксировано пять эндотермических эффектов. Первый эндотермический эффект при температуре 120°C соответствует потере гигроскопической влаги. Удаление гидратной (конструкционной) влаги плавно протекает до 380°C и не имеет ярко выраженных пиков [42, 146, 147]. Суммарная потеря влаги (гидратной и гигроскопической) составила 44 мг (2,24%).

На кривой DTA при температуре 560°C имеется эндотермический эффект, соответствующий манганиту. При температуре 660°C проявляется эндотермический эффект (пиролюзитовый) образования β -Mn₂O₃ из β -пиролюзита (β -MnO₂) [42, 146, 147]. Незначительный эндотермический перегиб при 740°C подтверждает, что руда содержит некоторую примесь манганита.

Пятый (самый широкий пик) при температуре 860°C сопровождается уменьшением массы на 154,8 мг и соответствует разложению кальцита с образованием CaO. При 970°C регистрируется так называемый курнакитовый эффект образования β -гаусманита из β -Mn₂O₃ (β -курнакит). Потеря массы при пиролюзитовом эффекте (кривая TG) равна 104 мг (5,3%) от начальной массы, при кальцитовом – 154,8 мг (7,9%), а при курнакитовом эффекте 162,8 мг (8,4%). Общая потеря в массе составляет 166 мг (8,47%) при начальной массе пробы 1960 мг.

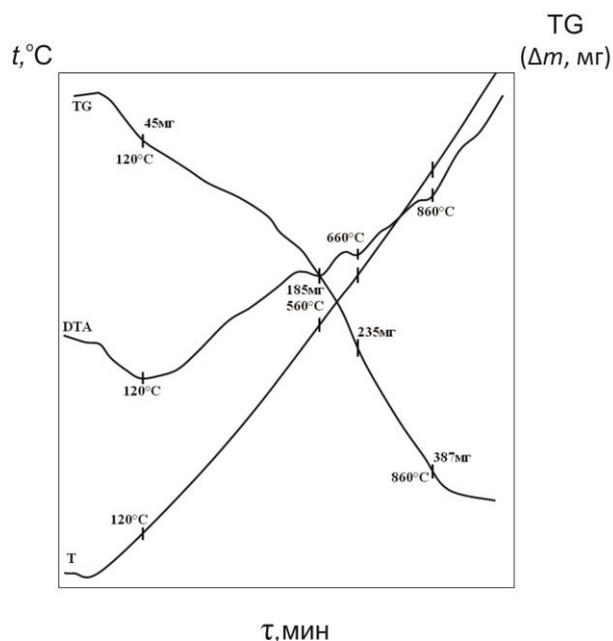
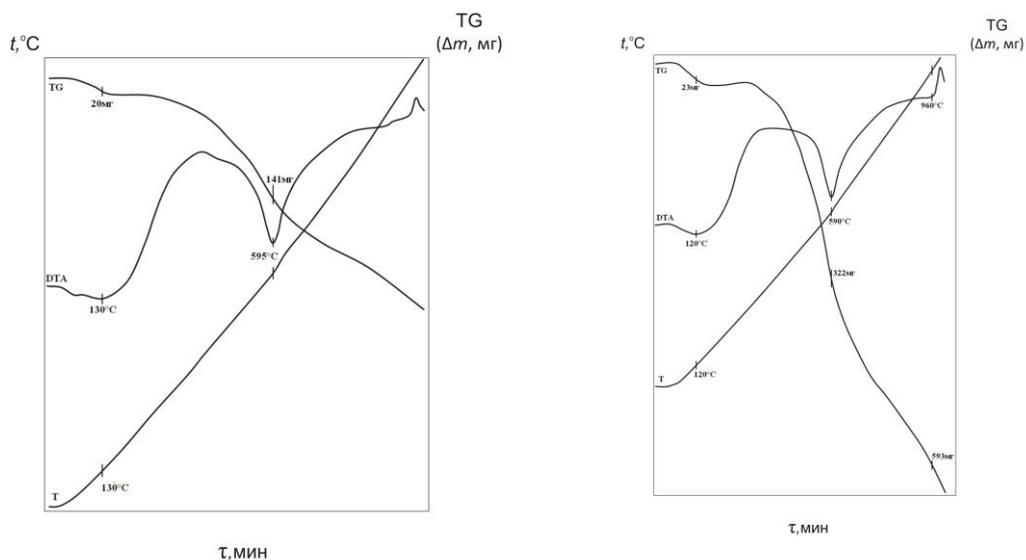


Рисунок 4.5 – Дериватограмма марганцевой руды месторождения Западный Камыс

На основании исследования процессов коксования, согласно Глущенко И.М. [148, 149], в начальной стадии термической деструкции ($240\text{-}320^\circ\text{C}$) углистых пород можно предположить, что диссимиляция идёт без образования летучих продуктов. При дальнейшем нагревании угля энергия колебания атомов в боковых цепях превышает энергию химических связей, в результате происходит разрыв последних. Разрушаются преимущественно кислородсодержащие группы, и длинные алифатические цепи. При температуре до $300\text{-}320^\circ\text{C}$ выделяются водород и метан. В интервале температур $500\text{-}700^\circ\text{C}$ протекают процессы поликонденсации, происходит рост углеродных сеток и упорядочение их пространственного положения (графитизация). Далее при температуре выше 700°C завершается структурная перестройка углеродных сеток. В результате электросопротивление угля резко уменьшается. По-видимому, упорядочением структурного положения углеродных сеток можно объяснить и эндотермический эффект при 590°C на термограмме борлинского угля (рисунок 4.6, а).

Известно, что в минералогии термический анализ (термографию) применяют для количественного анализа. Применение её в углехимии не получило ещё достаточного применения. Определение абсолютной величины теплового эффекта реакций деструкции угля пока ещё невозможно вслед-

ствии отсутствия целого ряда данных об изменении термических констант угля при нагреве.



a – углистой породы месторождения Борлы;
б – её смеси с марганцевой рудой месторождения Западный Камыс
 Рисунок 4.6 – Дериватограммы

Однако определение относительных величин тепловых эффектов реакций, протекающих при термической деструкции угля, по их термограммам вполне возможно.

Интерес к изучению тепловых эффектов реакций, протекающих при термической деструкции твердых горючих ископаемых, проявился ещё в начале XX столетия. Эта задача была выдвинута главным образом развитием коксования углей.

Тепловой эффект может быть определен следующими методами:

- 1) по разности теплот сгорания исходного топлива и продуктов его термической деструкции (согласно закону Гесса);
- 2) путём проведения процесса термической деструкции в калориметрической бомбе, где тепло к пробе угля подводится при помощи электрического тока с одновременным фиксированием количества тепла, отданного воде;
- 3) в адиабатическом калориметре – по количеству подведенного тепла.

Перечисленные методы определения тепловых эффектов реакций разложения твердых горючих ископаемых имеют ряд недостатков. Так, при помощи этих методов можно фиксировать лишь общее количество тепла, за-

трачиваемого на коксование угля, и невозможно установить количество тепла, приходящегося на долю отдельных стадий процесса коксования. Данные методы не позволяют также фиксировать тепловые эффекты реакций, протекающих в различных температурных интервалах процесса термической деструкции угля.

Как уже ранее отмечалось, для определения числовых величин тепловых эффектов реакций можно воспользоваться методом измерения площади, образуемой термограммой. Ягфаровым М. Щ. и Бергом Л. Г. [132] было установлено, что величина теплового эффекта разложения вещества пропорциональна площади, заключенной термограммой. Обычно измеряют площадь всего пика, но это правильно лишь для процесса разложения минералов или других неорганических веществ, когда единственным процессом является разложение.

Известно, что при термической деструкции каменных углей протекает комплекс сложных химических реакций как разложения, так и синтеза. Процесс термической деструкции угольного вещества складывается из нескольких последовательных стадий. Первой из них является начальное отщепление от макромолекул веществ углей более простых атомных группировок с образованием кислородсодержащих газов (CO_2 , H_2O), затем углеводородных газов и жидких продуктов, которые в парообразном состоянии покидают зону реакций и составляют компоненты первичной смолы, а часть более высокомолекулярных смолистых жидких продуктов остается в угольной загрузке и составляет жидкую часть угольной пластической массы. В результате этих процессов спекающийся уголь переходит в пластическое состояние. Термограммы показывают, что эта стадия сопровождается значительным поглощением тепла – эндотермический эффект при 590°C (рисунок 4.6, а). Накапливание образующихся активных остатков (радикалов) молекул при деструкции веществ угля приводит к началу реакций поликонденсации, продуктом которых является более сложное вещество полукокса [148]. Реакция поликонденсации сопровождается экзотермическим эффектом. Поэтому нисходящая часть термограммы, как представлено на рисунке 4.6 ($450\text{-}600^\circ\text{C}$), отражает эндотермический эффект первичного расщепления молекулы, в то время как резкий подъем кривой ($600\text{-}800^\circ\text{C}$) вызван экзотермическим эффектом поликонденсации осколков макромолекул вещества углей [148].

4.3. Определение кинетических параметров фазовых превращений в шихтовых материалах методом неизотермической кинетики

Появившийся как метод исследования физико-химических процессов дифференциально-термический анализ (ДТА) долгие годы оставался чисто эмпирическим методом, и только в последнее время теоретически доказана возможность его применения для изучения кинетики химических реакций разложения твердых веществ [131-133]. Одной из сложных задач химической кинетики является расчет энергии активации протекающих процессов. Подобные исследования весьма трудоемки и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для этих целей начинают все шире применять косвенные методы. В частности, для исследования кинетики восстановления используют термогравиметрический метод, осуществляемый в неизотермических условиях [142-144]. Основными преимуществами неизотермического метода в сравнении с изотермическим методом является то, что для расчета кинетических параметров необходимо меньше экспериментальных данных, кинетические параметры можно рассчитывать непосредственно для всего температурного интервала.

Одним из недостатков неизотермического метода является сложность аппаратного оформления, а также расчета кинетических параметров процесса. Кинетика химических реакций, протекающих при термической деструкции твердых горючих ископаемых, в течение многих лет является объектом многочисленных исследований. Большинство исследователей пришли к выводу, что процесс первичной термической деструкции твердых горючих ископаемых можно выразить уравнением мономолекулярной реакции. Для кинетических расчетов можно использовать уравнение реакции первого порядка.

Оптимизация технологических процессов производства комплексного кремний-алюминий-марганецсодержащего сплава требует знания кинетических параметров процесса взаимодействия шихтовых материалов при плавке, в частности, энергии активации.

Общей задачей при определении кинетических параметров является решение системы двух уравнений, связывающих константу скорости реакций k с температурой T и скорость реакции V со степенью превращения α :

$$k = A \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (4.1)$$

$$V = k \cdot f(\alpha), \quad (4.2)$$

где V – скорость химической реакции; $E_{акт}$ – энергия активации процесса; A – предэкспоненциальный множитель (не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале); R – газовая постоянная; k – константа скорости; T – температура.

Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением:

$$V = k(1 - \alpha)^n, \quad (4.3)$$

где n – порядок реакции.

Энергия активации $E_{акт}$ определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k = f(1/T)$, полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (4.1). Для определения константы скорости реакции k необходимо провести серию экспериментов при разных температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы.

В настоящее время получили развитие новые методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определение кажущейся энергии активации, в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы термического и термогравиметрического анализов широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации, восстановления, окисления, дегидратации и т.п., т.е. процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимуществом методов неизотермической кинетики является то, что по одному эксперименту (т.е. по дериватограммам) можно определить все кинетические константы: $E_{акт}$, A и n . Особенностью метода является то, что определение характеристик реакций и превращений становится проще чем классическим гравиметрическим методом, проводимым в изотермических условиях. Однако для надежности кинетического анализа при наличии дополнительной переменной (температуры) требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут играть существенную роль.

В работах авторов [137, 138] приведены результаты определения величины энергии активации эндотермических процессов методом неизотермической кинетики. По методикам, описанным в источниках [139, 140], можно

определять энергии активации процессов после обработки данных кривых (ТГ или ДТА) с дериватограмм. В основе большинства перечисленных методов лежит необходимость в подборе значений n и требуют трудоемких вычислений. Необходимо отметить, что при исследовании процессов, протекающих с участием химически не чистых веществ, например природных материалов сложного состава (руды, минералы и т.д.), порядок реакции определить невозможно.

С учётом возникающих сложностей Х.Е. Кисинжером [141] был предложен достаточно простой способ расчета, основанный на нахождении температуры максимума (T_{\max}) и индекса формы ДТА. Однако не всегда удается установить индекс формы кривой ДТА вследствие отклонения последней от нулевой линии. Этим же автором также был предложен метод определения $E_{\text{акт}}$, по которому термограммы одного и того же вещества записываются при разных скоростях нагрева и по ним строится график в координатах $\ln b/T_m^2 - 1/T$, где T_m – температура пика в К (рисунок 4.7). Угол наклона прямой пропорционален $E_{\text{акт}}/R$. Этот метод требует записи термограммы одного того же вещества или смеси веществ при нескольких скоростях нагрева.

В работе авторов [142] для изучения металлургических процессов, протекающих с потерей массы (разложение карбонатов, углетермическое восстановление металлов и т.д.), методами неизотермической кинетики было предложено проводить обработку дериватограмм, определяя степень превращения по убыли массы и изменение энтальпии по площади пика термического эффекта.

Однако применение данного метода ограничивается процессами, протекающими с потерей массы, и не распространяются на твердофазные реакции без потери массы.

Из литературных источников также известны работы авторов [143, 144], в которых изучены кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, который оценивается по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади обычно затруднено, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применять специальные приемы ограничения [145]. Такие приемы ограничения площади приводят к расхождениям в получаемых результатах, порой достигающих 20%, а это, как следствие, снижает точность в определе-

нии кажущейся энергии активации.

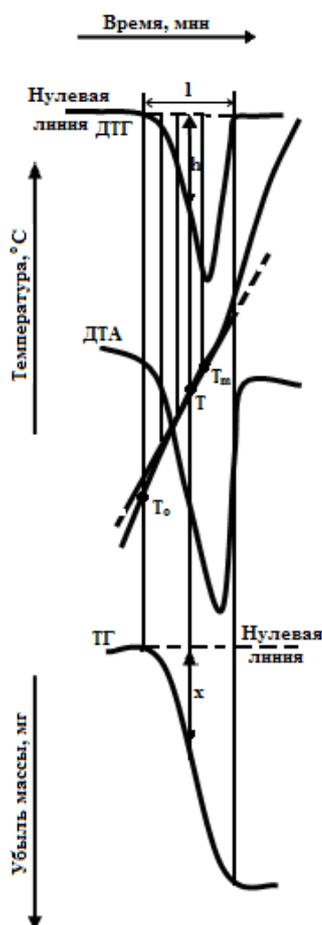


Рисунок 4.7 – Кривые ДТГ, ДТА, ТГ и Т с обозначением характерных величин, необходимых для расчета энергии активации

Данные аргументы явились причиной поиска метода определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой и порядка реакции. Кажущаяся энергия активации процессов диссоциации определялась по известной методике, предложенной Г.О. Пилояном [139].

Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид:

$$d\alpha / dT = (A / b)[f'(\alpha)]e^{-E/RT}; \quad f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) получено из формально-кинетического уравнения твердофазной реакции

$$d\alpha / d\tau = k(1 - \alpha)^n, \quad (4.5)$$

температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (4.6)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева

$$T = T_0 + b\tau, \quad dT/d\tau = b, \quad (4.7)$$

где α – степень превращения; n – порядок реакции; E – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; b – скорость нагрева.

Известно, что по мере развития реакции в образце термическая кривая все более и более отклоняется от заданного положения АС (рисунок 4.8). Величина этого отклонения Δt (ab , cd и т.д. на рисунке 4.8), как показывает теория [131], в первом приближении подчиняется формуле:

$$\Delta t \approx \Delta S \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (4.8)$$

где ΔS – площадь, заключенная под кривой ДТА при его отклонении от базовой линии и возвращении к ней (площадь АВС на рисунке 4.8).

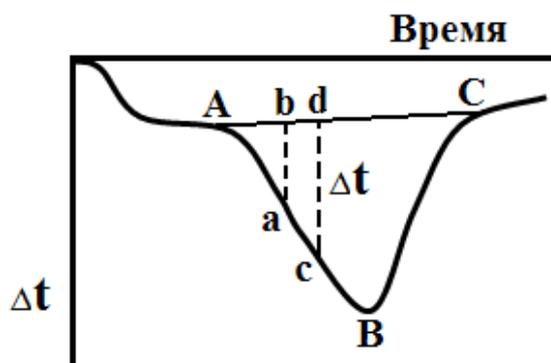


Рисунок 4.8 – Термический эффект и его характеристики [131, 139]

Действительно, на начальном участке превращения вещества отклонение кривой ДТА от заданного направления Δt при $dT/d\tau = b$ определяется только скоростью реакции.

Если прологарифмировать выражение (4.8) с учетом уравнения (4.4), то можно получить следующее выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_{\text{акт}}}{RT}, \quad (4.9)$$

где $C = \Delta S \cdot A/b$ - коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (4.4) и (4.8). Для малых значений α величиной $n \ln(1 - \alpha)$ можно пренебречь и уравнение (4.9) принимает вид:

$$\ln \Delta t = C - E_{\text{акт}} / RT. \quad (4.10)$$

Используя уравнение (4.10), связывающее величину отклонения дифференциальной записи от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно рассчитать величину $E_{\text{акт}}$ по тангенсу угла наклона прямой зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах $\ln \Delta t - 1/T$.

В основу этого метода положено предположение, что в условиях нагрева с постоянной скоростью значение степени поглощения тепла системой в области от фиксируемого начала и максимального развития процесса, пропорционально константе скорости превращения для каждого значения температуры в изотермических условиях. Действительно, как подчеркивают авторы [132], при анализе тепловых эффектов в экзотермических реакциях необходимо учитывать то, что точка максимума кривой ДТА совпадает с моментом завершения реакции, поэтому в практических расчетах необходимо брать не более 50% площади пика.

В свете этих представлений о процессах термической деструкции угля величину первичного расщепления макромолекул его органических веществ более правильно характеризовать не полной площадью эндотермической кривой, а частью её, заключенной между нисходящей ветвью кривой и перпендикуляром, восстановленным из минимума кривой.

Таким образом, предлагается использовать этот метод для расчета $E_{\text{акт}}$ процессов взаимодействия сплав – образующих оксидов с восстановителем при выплавке комплексного кремний-алюминий-марганецсодержащего сплава.

Для получения кривых ДТА использовали дериватограф марки Q-1500.

В представленном разделе приведены результаты расчетов по определению методом неизотермической кинетики кажущейся энергии активации фазовых превращений, последовательно протекающих в исходной шихте выплавки алюмосиликомарганца.

Распределение потерь массы в зависимости от температуры приведено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Распределение потерь массы в зависимости от температуры исследованных материалов

Марганцевая руда (первоначальная масса 1960 мг)					Mn руда + УП Борлы				УП Борлы (940 мг)			940
T, °C	убыль мас- сы, мг			1960	T, °C	убыль массы, мг			T, °C	убыль массы, мг		
20	10				20	0			20	0		
40	15	5	2,5	1,199	40	5	5	2,5	40	0	0	0
60	20	5	2,5	1,199	60	13	8	4	60	2	2	1
80	25	5	2,5	1,199	80	14	1	0,5	80	7	5	2,5
100	38	13	6,5	3,117	100	16	2	1	100	15	8	4
120	45	7	3,5	1,679	120	17	1	0,5	120	23	8	4
140	50	5	2,5	1,199	140	24	7	3,5	140	29	6	3
160	57	7	3,5	1,679	160	25	1	0,5	160	29	0	0
180	64	7	3,5	1,679	180	25	0	0	180	30	1	0,5
200	70	6	3	1,439	200	25	0	0	200	30	0	0
220	75	5	2,5	1,199	220	26	1	0,5	220	27	-3	-1,5
240	81	6	3	1,439	240	26	0	0	240	27	0	0
260	87	6	3	1,439	260	26	0	0	260	27	0	0
280	93	6	3	1,439	280	26	0	0	280	25	-2	-1
300	96	3	1,5	0,719	300	27	1	0,5	300	25	0	0
320	99	3	1,5	0,719	320	30	3	1,5	320	33	8	4
340	103	4	2	0,959	340	34	4	2	340	35	2	1
360	105	2	1	0,48	360	39	5	2,5	360	39	4	2
380	110	5	2,5	1,199	380	42	3	1,5	380	46	7	3,5
400	117	7	3,5	1,679	400	45	3	1,5	400	55	9	4,5
420	122	5	2,5	1,199	420	50	5	2,5	420	77	22	11
440	130	8	4	1,918	440	57	7	3,5	440	84	7	3,5
460	141	11	5,5	2,638	460	65	8	4	460	106	22	11
480	148	7	3,5	1,679	480	75	10	5	480	126	20	10
500	154	6	3	1,439	500	85	10	5	500	149	23	11,5
520	163	9	4,5	2,158	520	95	10	5	520	180	31	15,5
540	174	11	5,5	2,638	540	105	10	5	540	215	35	17,5
560	185	11	5,5	2,638	560	117	12	6	560	258	43	21,5
580	194	9	4,5	2,158	580	133	16	8	580	307	49	24,5
600	205	11	5,5	2,638	600	145	12	6	600	337	30	15

Продолжение таблицы 4.2

Марганцевая руда (первоначальная масса 1960 мг)					Mn руда + УП Борлы				УП Борлы (940 мг)			940
$T, ^\circ\text{C}$	убыль мас- сы, мг			1960	$T, ^\circ\text{C}$	убыль массы, мг			$T, ^\circ\text{C}$	убыль массы, мг		
620	215	10	5	2,398	620	155	10	5	620	363	26	13
640	235	20	10	4,796	640	160	5	2,5	640	382	19	9,5
660	260	25	12,5	5,995	660	171	11	5,5	660	405	23	11,5
680	275	15	7,5	3,597	680	175	4	2	680	420	15	7,5
700	290	15	7,5	3,597	700	182	7	3,5	700	435	15	7,5
720	304	14	7	3,357	720	190	8	4	720	445	10	5
740	315	11	5,5	2,638	740	195	5	2,5	740	460	15	7,5
760	328	13	6,5	3,117	760	198	3	1,5	760	470	10	5
780	340	12	6	2,878	780	202	4	2	780	480	10	5
800	350	10	5	2,398	800	205	3	1,5	800	490	10	5
820	365	15	7,5	3,597	820	210	5	2,5	820	505	15	7,5
840	375	10	5	2,398	840	215	5	2,5	840	515	10	5
860	387	12	6	2,878	860	218	3	1,5	860	525	10	5
880	400	13	6,5	3,117	880	222	4	2	880	539	14	7
900	405	5	2,5	1,199	900	230	8	4	900	550	11	5,5
920	406	1	0,5	0,24	920	234	4	2	920	565	15	7,5
940	407	1	0,5	0,24	940	240	6	3	940	575	10	5
960	412	5	2,5	1,199	960	247	7	3,5	960	593	18	9
980	415	3	1,5	0,719	980	253	6	3	980	606	13	6,5
1000	415	0	0	0	1000	260	7	3,5	1000	625	19	9,5

Результаты по определению площадей термических эффектов на основе ДТА по начальной части пика и их температурных интервалов протекания приведены в таблице 4.3.

Из химической кинетики известно, что тепловой эффект реакций равен разнице энергии активации прямой ($E_{\text{пр}}$) и обратной реакций ($E_{\text{обр}}$), т. е.:

$$Q = E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}. \quad (4.11)$$

Для мономолекулярной реакции, какой является деструкция макромолекул угля, перегруппировка боковых радикалов незначительна, поэтому энергия активации обратной реакции равна нулю. Следовательно, тепловой эффект термической деструкции угля равен энергии активации разорванных

химических связей групп атомов в боковых цепях. Очевидно, что величина эндотермического эффекта прямо пропорциональна количеству и качеству разрушенных химических связей.

Таблица 4.3 – Основные характеристики термических эффектов

Материалы	$T_{\text{нач}}$, °C	$T_{\text{кон}}$, °C	Масса нач, мг	Масса кон, мг	Убыль массы, мг	Площадь, см ²	Суммарный тепловой эффект, ккал
Марганцевая руда Западный Камыс (Навеска 1960 мг)	20	320	4	39,6	35,6	10,56	184,8
	520	620	65,2	86	20,8	0,63	11,025
	640	700	94	116	22	0,45	7,875
	820	920	146	186	40	1,17	20,475
Смесь марганцевой руды и УП Борлы (Навеска 997 мг)	20	200	0	10	10	1,57	27,475
	400	720	34	76	42	10	175
Углистая порода Борлы (Навеска 940 мг)	20	180	0	12	12	1,59	27,825
	460	720	42,4	174	131,6	8,72	152,6

В заключение следует отметить, что обычная методика термографического анализа ещё не может дать абсолютных значений величин тепловых эффектов. Величины тепловых эффектов термической деструкции углей наиболее точно определяют методом А.А. Агроскина и Е.И. Гончарова [150].

Тепловой эффект ΔH для реакций определяется площадью, ограниченной кривыми эффективной и истинной теплоемкостей. Согласно мнению Глущенко И.М. [148, 149], суммарный тепловой эффект реакции в интервале 0-900°C для каменных углей изменяется от +22,1 до -167 кДж/кг (от +5,3 до -40,0 кал/г). В интервале температур пластического состояния тепловой эффект реакций деструкции эндотермичен и величина его для различных углей изменяется в пределах 27,4 – 73,0 кДж/кг (6,57 – 17,50 кал/г).

На рисунке 4.9 сопоставлены кривые скоростей потерь массы марганцевой руды, борлинского угля и их смеси (полученных путем обработки кривых TG).

Динамика потери массы марганцевой руды месторождения Западный Камыс, высокозольного угля месторождения Борлы и их фактической и аддитивной смесей при непрерывном нагреве с заданной скоростью (10°C/мин) в окислительной атмосфере воздуха приведены на рисунке 4.10.

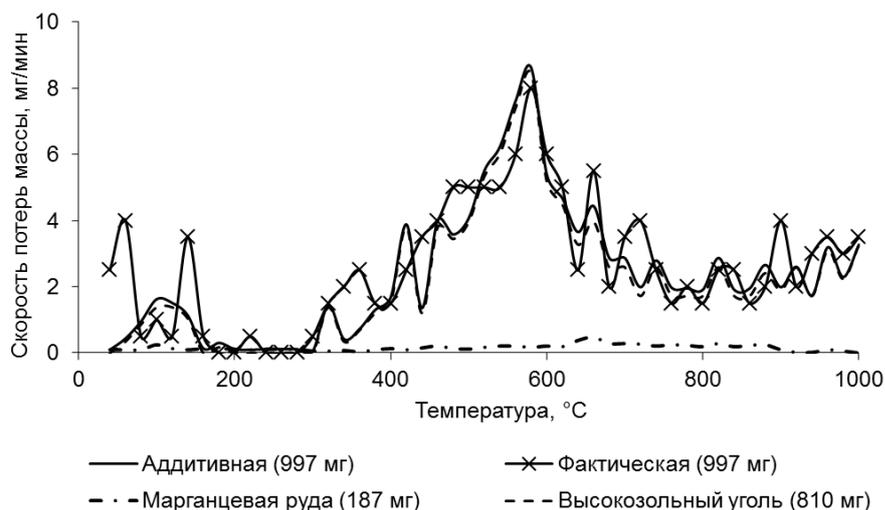


Рисунок 4.9 – Политермы разностей фактической скорости потерь массы от аддитивной при непрерывном нагреве с заданной скоростью ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) в атмосфере воздуха

Для определения кажущейся энергии активации процессов диссоциации применялась описанная выше методика, предложенная Г.О. Пилояном [131].

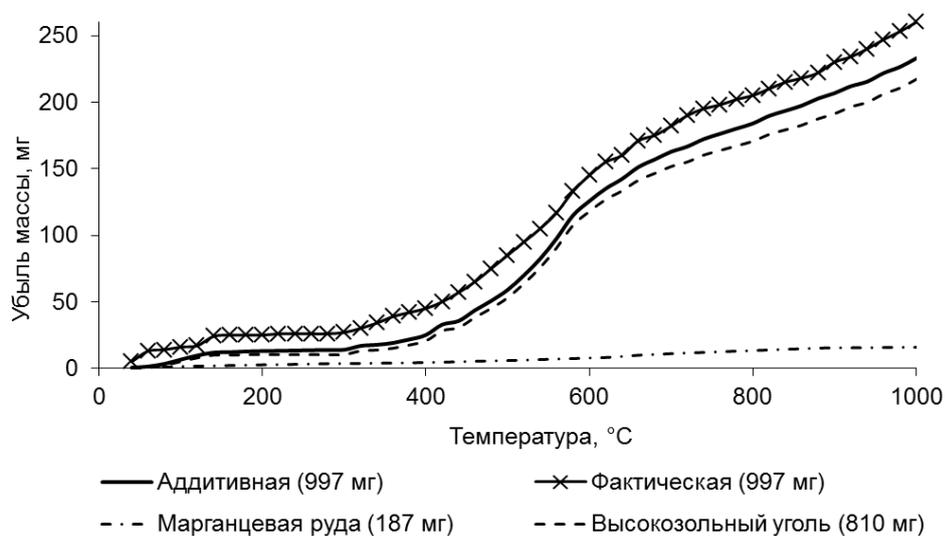


Рисунок 4.10 – Интегральные кривые убыли массы исследованных материалов и их смеси в неизотермических условиях

На рисунке 4.11 приведены линейные зависимости логарифма высоты пика от обратной температуры для фазовых превращений в марганцевой руде месторождения Западный Камыс.

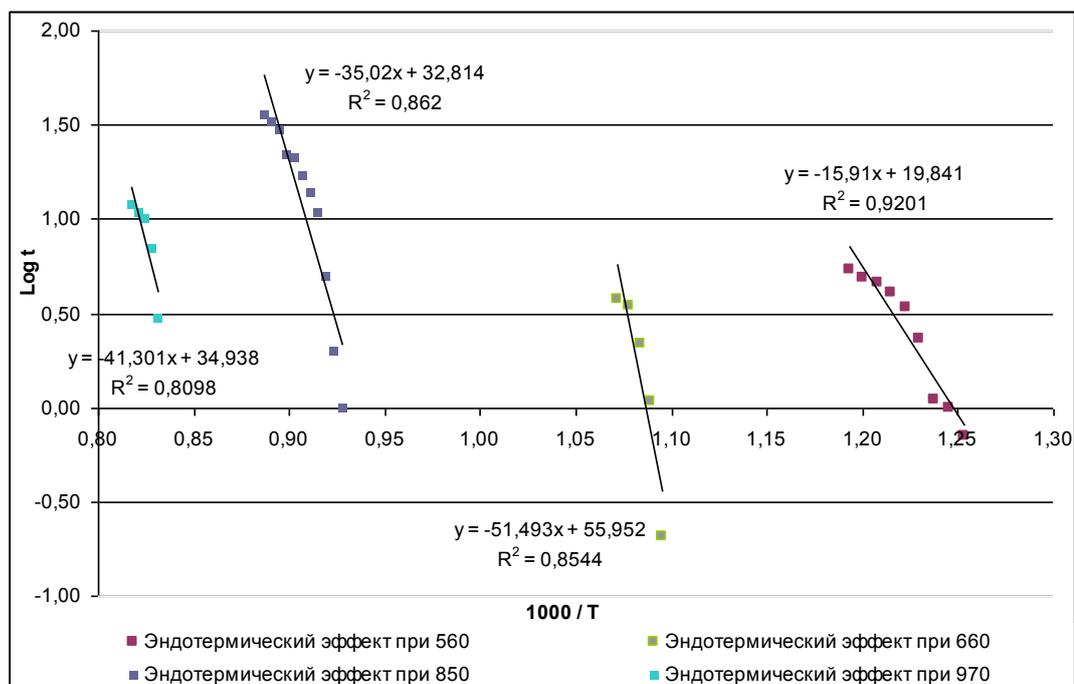


Рисунок 4.11 – График зависимости логарифма высоты пика от обратной температуры для фазовых превращений в марганцевой руде месторождения Западный Камыс

Значения кажущейся энергии активации рассчитанные по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \Delta t - 1/T$ приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значения кажущейся энергии активации фазовых превращений, рассчитанные по методике Пилояна

№ п/п	Материал	Уравнение	Коэфф. коррел., R	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
1	Высокозольный уголь	$Y_{120} = -1,0509X + 3,8275$	0,878	1,845
		$Y_{120-2} = -1,0569X + 4,4603$	0,925	1,855
		$Y_{590} = -8,8381X + 12,045$	0,976	15,51
		$Y_{590-2} = -9,534X + 13,333$	0,972	16,74
2	Марганцевая руда	$Y_{140} = -1,4427X + 5,2256$	0,859	2,532
		$Y_{560} = -15,91X + 19,841$	0,92	27,93
		$Y_{660} = -51,493X + 55,952$	0,854	90,39
		$Y_{850} = -35,02X + 32,814$	0,862	61,47
3	Смесь угля и руды	$Y_{120} = -0,5073X + 2,3104$	0,906	0,891
		$Y_{120-2} = -0,6935X + 3,561$	0,975	1,217
		$Y_{590} = -5,9493X + 8,5658$	0,939	10,44
		$Y_{590-2} = -4,9092X + 7,7145$	0,979	8,618
		$Y_{970} = -41,301X + 34,938$	0,81	72,5

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. Кажущаяся энергия активации процесса уже при 560-590°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.

Необходимо отметить, что выше приведенная интерпретация результатов ДТА и ТГ не является бесспорной и требует подтверждения другими методами физико-химического анализа, в особенности в изотермических условиях. Однако полученные данные проведенного дифференциально-термического анализа могут служить исходными для оптимизации технологических параметров выплавки комплексного сплава.

4.4. Результаты кинетических исследований методом изотермической кинетики и сопоставление их с данными неизотермической кинетики

Если температура эксперимента меняется по некоторой программе и представляет собой монотонную функцию времени, то получаемая ТА-кривая перекрывает целый интервал температур исследуемой реакции. На первый взгляд такой подход имеет очевидные преимущества, так как единственная ТА-кривая может заменить серию изотермических кривых.

Однако надо иметь в виду, что данные, полученные в неизотермическом эксперименте, согласуются с результатами изотермического эксперимента только в идеальном случае достижения максимальной плотности записи информации, не содержащей конечного числа действительных экспериментальных точек. Поэтому необходимо определить достоверность и значимость результатов, полученных в неизотермических условиях, и найти соотношения между кинетическими характеристиками изотермического и неизотермического экспериментов [132-136, 151, 152].

С этой целью была проведена серия опытов по изучению кинетики процессов, протекающих в шихтовых материалах при изотермических условиях. Изотермы убыли массы исследуемых материалов приведены на рисунках 4.12 – 4.14.

Описание процессов, происходящих в идеальных изотермических условиях, весьма удобны для математической интерпретации результатов (име-

ется ввиду, прежде всего использование константы скорости) и кажутся легко достижимыми экспериментально, даже если на это затрачивается значительное время. Одним из важных критериев применимости метода является экспериментальная осуществимость тех или иных температурных условий. Очевидно, что изотермические и неизотермические условия весьма приближены и дают значения температур, отличные от реальных.

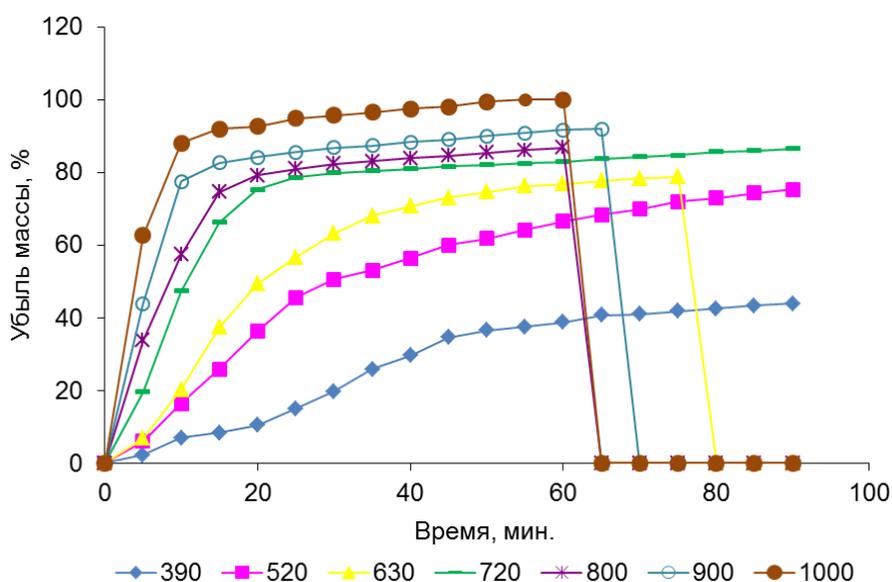


Рисунок 4.12 – Изотермы убыли массы при изотермических условиях высокозольного угля месторождения Борлы

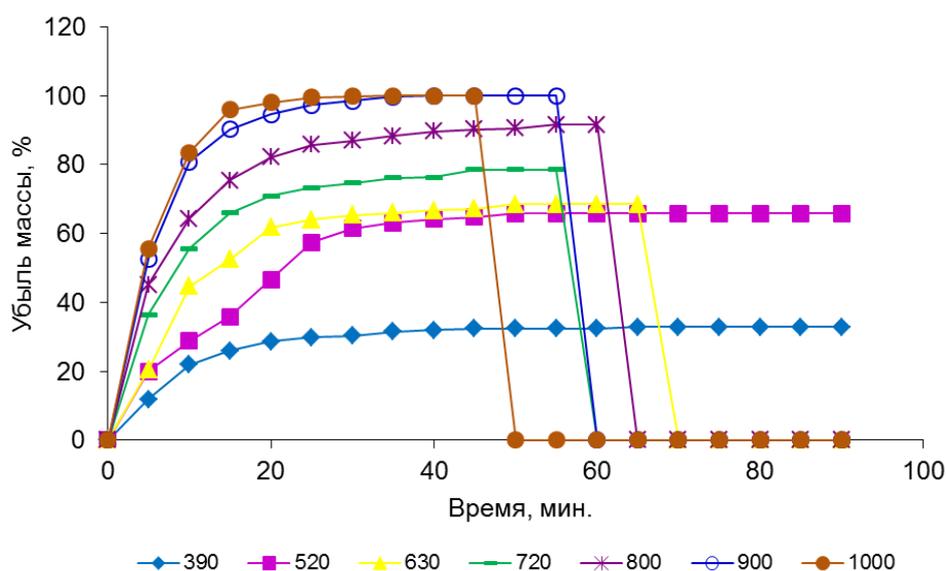


Рисунок 4.13 – Изотермы убыли массы при изотермических условиях марганцевой руды месторождения Западный Камыс

При проведении исследований непосредственно в изотермических условиях возникает неопределенность нахождения момента начала реакции, так как трудно установить достижения образцом требуемой рабочей температуры.

Однако конечные стадии процесса протекают при температурах, близких к равновесным. А при неизотермических измерениях температура образца всегда отлична от температуры окружающей среды, но при этом в образце возникает квазистационарное температурное поле, особенно в случае малых скоростей повышения температуры.

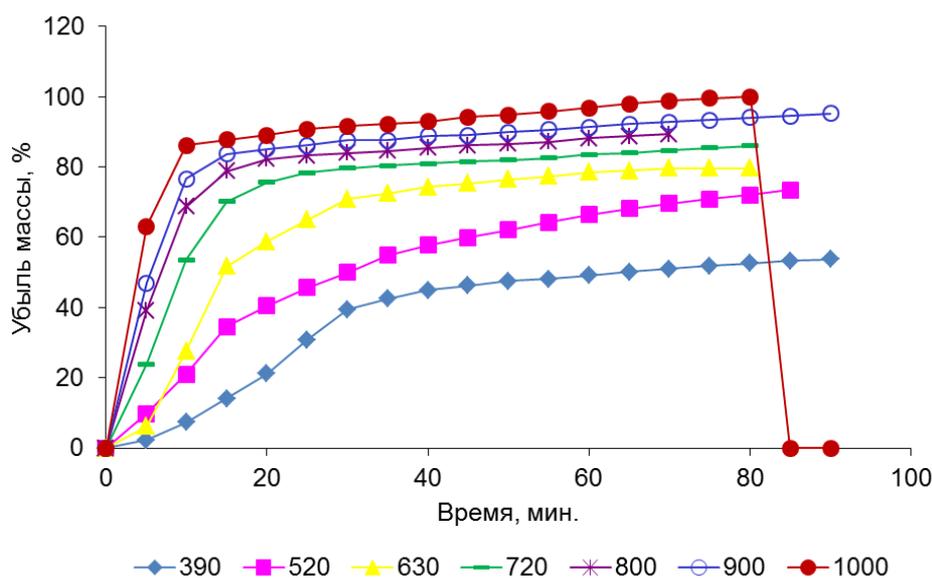


Рисунок 4.14 – Изотермы убыли массы при изотермических условиях смеси высокозольного угля с марганцевой рудой

По результатам эксперимента определяем температурный интервал протекания процесса. Следует также отметить, что отклонение действительной температуры образца (показаны штриховыми линиями) от ожидаемого значения (сплошные линии) в интервале температур протекания реакции ($T_{нач} - T_{кон}$) обусловлена процессами самоохлаждения или самонагревания исследуемого объекта. Изучение таких отклонений редко проводится с помощью изотермического эксперимента и, напротив, неизотермический метод (ДТА) дает непосредственную информацию о температурном поле образца.

Степень превращения, измеряемая в неизотермическом эксперименте, может отличаться от степени превращения, полученной в изотермических

условиях [153]. В таблице 4.5 показана тенденция изменения различия в степени превращения (%) исследуемых материалов и их смеси.

Таблица 4.5 – 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 $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(\tau)$ можно рассчитать константу скорости для каждой изотермы (рисунок 4.15).

Если рассчитанные значения константы скорости привести в координатах константа скорости – обратная температура, то получим график, изображенный на рисунке 4.16, 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.

Первая реакция имеет энергию активации около 7,59-12,28 ккал/моль, а вторая 105,8-115,8 ккал/моль. Величиной энергии активации частично объяс-

няют природу химических реакций.

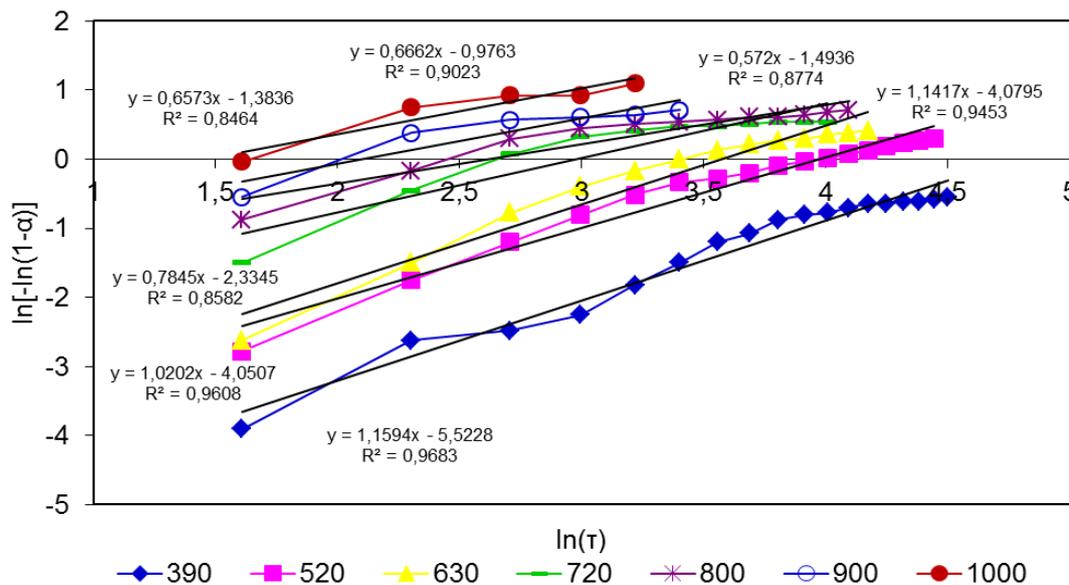


Рисунок 4.15 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(\tau)$

Малая энергия активации процессов до 600-630°C указывает на то, что имеет место не процесс разложения, а десорбция адсорбированных на поверхности частичек угля газов, удерживающихся ван-дер-ваальсовыми силами.

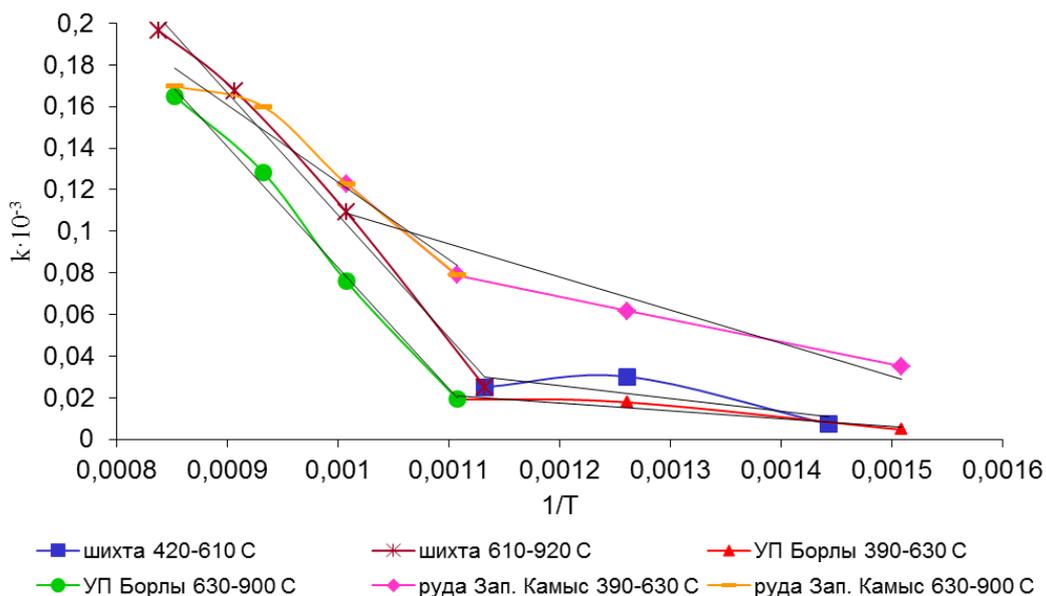


Рисунок 4.16 – Зависимость изменения константы скорости от обратной температуры

Истинное разложение угля и разрушение валентных связей начинается

при более высоких температурах. 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.

4.5 Исследования металлургических свойств шихты для выплавки алюмосиликомарганца

Из литературных источников известно, что при непрерывной плавке сплава АМС из экибастузских углей были трудности, вызванные зарастанием реакционного тигля и полной остановкой печи. Несмотря на то, что в золе содержится более 40% диоксида кремния и выше 25% оксида алюминия при непрерывном ведении процесса колошник имел склонность к спеканию, приводимому к расстройству хода плавки. Это являлось следствием состава угольной массы, где преобладали компоненты витринитовой и лейптинитовой группы, и имелась каолинитовая вмещающая порода в зольной части.

Также из практики выплавки высококремнистых сплавов известно, что скорость процесса плавления или оплавления сырьевых материалов не должна опережать скорость восстановительных реакций. В противном случае процесс восстановления элементов нарушается с явным образованием трудно восстановимых шлаков, как в случае выплавки сплава АМС.

При электроплавке комплексных сплавов важную роль играет подбор восстановителя, обладающего повышенным электросопротивлением, а также глубина посадки электродов в шихте. Последнее зависит от температуры плавления и электросопротивления слоя шихты, из которого главным является электросопротивление восстановителя [154, 155]. Так как шихта при вы-

плавке комплексного сплава на 60% и более состоит из углистого сырья, содержащего определенное количество углерода, то важным является знание удельного электросопротивления шихты.

В этой связи возникает необходимость проведения исследований по изучению электросопротивления шихтовых материалов для выплавки алюмосиликомарганца. При оценке углистого сырья угольного бассейна Центрального Казахстана внимание уделялось химическому составу золы, а также мощности залежей. Предварительные лабораторные исследования высокозольных разновидностей углей различных угольных разрезов показали, что по физико-химическим свойствам и промышленной мощности интересными являются угли разрезов Борлы и Сарыадыр Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов.

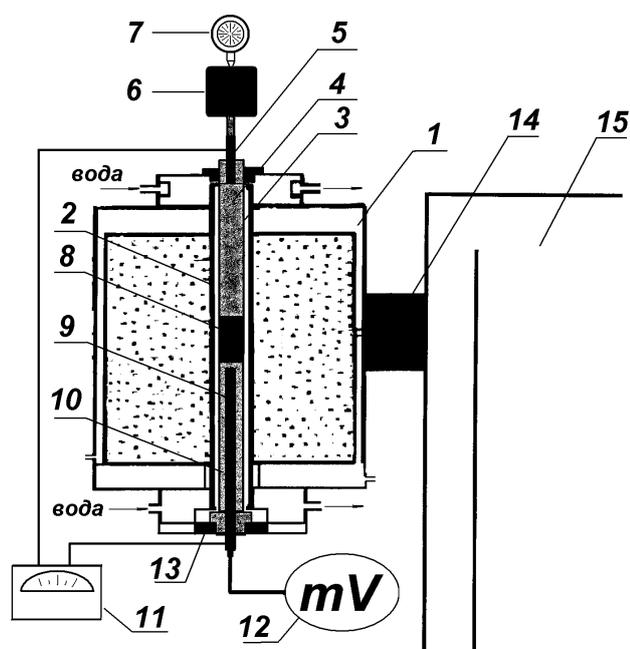
С целью моделирования процесса, приближенного к реальному процессу, в экспериментах измерению электросопротивления подвергали два состава шихт для получения алюмосиликомарганца.

Для сравнения были взяты традиционные шихтовые смеси, используемые при выплавке силикомарганца и ферросиликоалюминия одинаковой фракции – 3-5 мм.

Определение электросопротивления различных шихтовых смесей проводили по известной методике Института металлургии Уральского отделения РАН [156, 157], которая позволяет измерять электросопротивление материалов и шихт при температурах до 1800°С в насыпном слое с одновременной фиксацией степени их размягчения (усадки). Давление на материал составляло 0,02-0,04 МПа, скорость нагрева 20-25°С в минуту, внутренний диаметр алундовой трубки 0,03 м, высота слоя материала 0,025 м (рисунок 4.17) [158, 159]. Исследуемые шихтовые смеси различных вариантов составляли из высокозольного угля месторождения Борлы и марганцевой руды месторождения Западный Камыс.

Технический состав угля, химический состав золы угля и марганцевой руды приведены в таблице 4.6.

В первом варианте шихтовой смеси соотношение компонентов составляло до 37% марганцевой руды и 63% высокозольного угля, а во втором – 22,5% и 77,5%, соответственно.



1-печь сопротивления; 2-графитовая трубка; 3-алундовая трубка; 4-верхний графитовый электрод; 5-медный наконечник электрода; 6-груз; 7-индикатор; 8-шихта; 9-термопара; 10-нижний графитовый электрод; 11-омметр; 12-потенциометр (ПП-63); 13-асбестовая плитка; 14-медные шины; 15-печной трансформатор.

Рисунок 4.17 – Установка для измерения электросопротивления материалов

На рисунке 4.18 изображены температурные зависимости удельного электросопротивления ($UЭС$) исследованных шихтовых смесей. Из данного рисунка видно, что электросопротивление шихт двух вариантов в определенной степени зависит от количественного состава марганцевой руды и высокозольного угля, особенно при высоких температурах.

Таблица 4.6 – Химические и технические составы шихтовых материалов, масс. %

Материал	A^c	V^c	W	$Mn_{общ}$	SiO_2	Al_2O_3	$Fe_{общ}$	CaO	MgO	$P_{общ}$
Марганцевая руда	–	–	2,0	26,8	31,6	1,7	1,24	2,3	0,6	0,03
Высокозольный уголь	48,7	15	2,1	–	58,5	34,2	2,45	2,5	1,5	0,01

Установлено, что до температуры $300^{\circ}C$ удельные электросопротивления шихты обоих вариантов алюмосиликомарганца и шихтовой смеси для выплавки силикомарганца примерно одинаковы. Шихта для выплавки ферросиликоалюминия по сравнению с остальными до $700^{\circ}C$ 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.

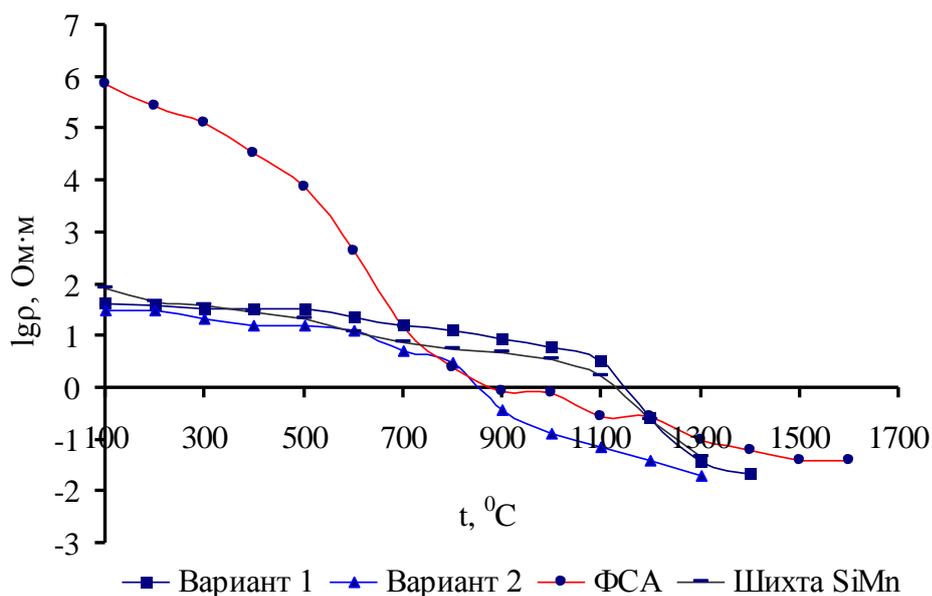


Рисунок 4.18 – Сравнительные УЭС различных шихтовых смесей

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. Как видно из графика зависимости удельного электросопротивления от температуры, традиционная шихта для выплавки силикомарганца по сравнению с шихтой первого варианта смеси имеет меньшее удельное электросопротивление. Кроме того, при высоких температурах проявляется влияние размягчения руд на их электросопротивление, выражающееся в резком уменьшении последнего (рисунок 4.19).

Из исследованных вариантов шихтовых смесей более высокое значение температурного порога размягчения имеет шихта первого варианта выплавки

алюмосиликомарганца.

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.

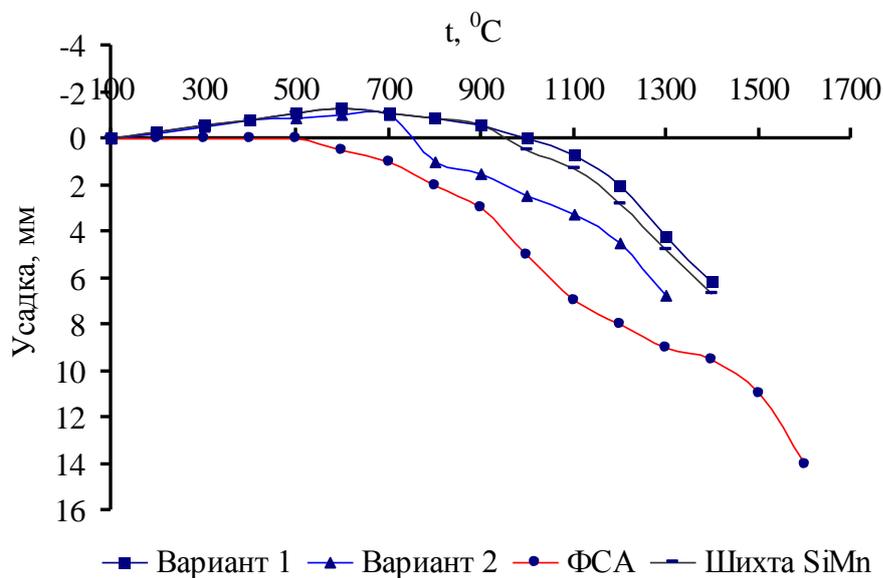


Рисунок 4.19 – Кривые размягчения исследуемых шихтовых смесей

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. Такие параметры шихты в руднотермической печи обеспечивают низкую долю шихтовой проводимости и, тем самым, способствуют выделению основной доли энергии в реакционной зоне печи, где формируется металл.

Выводы

1. Изучены физико-химические свойства высокозольных углей разрезов Борлы и Сарыадыр а также высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» с целью определения возможности получения

из них алюмосиликомарганца.

2. Определено, что петрографический состав высокозольных разновидностей углей разрезов Борлы и Сарыадыр показывает на 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. Вещественно-петрографический состав представлен значительным присутствием минеральных примесей, состоящих преимущественно из тонкодисперсных слюдисто-глинистых материалов, тесно взаимосвязанных с органической частью угля.

3. На основании дифференциально-термического анализа 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. 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. Кажущаяся энергия активации процесса уже при 560-590°C достигает $E_{\text{акт}} = 10,44$ кДж/моль для смеси марганцевой руды и угля, для марганцевой руды без добавок угля значение $E_{\text{акт}} = 27,93$ 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. Проведены исследования по изучению электросопротивления шихтовых смесей на основе марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и высокозольного угля разреза Борлы.

6. Получены зависимости удельного электросопротивления и размягчения шихт от температуры. Для шихтовой смеси из марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и высокозольного угля разреза Борлы установлено повышенное сопротивление при температуре 900°C, равное 1 Ом·м, в отличие от традиционных шихт выплавки силикомарганца, что является положительным фактором при выплавке комплексного ферросплава бесшлаковым процессом. 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.

7. Осуществленные исследования и полученные результаты являются базовыми и основополагающими для проведения крупнолабораторных испытаний в руднотермических печах малой мощности.

Глава 5. ОПРОБОВАНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ В РУДНОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ МОЩНОСТЬЮ 0,2 МВ·А

Исходя из полученных результатов лабораторных исследований шихтовых материалов и теоретических расчетов, проведены несколько серий крупнолабораторных испытаний. Испытания по выплавке алюмосиликомарганца проводили на техническом участке при Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева (г. Караганда, Казахстан).

Основной задачей исследований был поиск соотношений компонентов шихты, обеспечивающих наиболее полное восстановление металлов из всех её оксидов, а также отработка стабильного и легко регулируемого бесшлакового процесса.

В качестве восстановителя и основного источника кремния и алюминия использованы высокозольные угли угольных бассейнов Экибастузского, Карагандинского (Борлы), а также Тениз-Коржункольского (Сарыадыр). Также была исследована возможность применения длиннопламенного угля месторождения Шубарколь. Источником марганца служила высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс. Для регулировки технологического процесса плавки использовался кварцит месторождения Тектурмас.

Технологические исследования процесса получения алюмосиликомарганца руднотермическим способом проводили в крупнолабораторной дуговой однофазной с графитовой проводящей подиной электропечи мощностью трансформатора 0,2 МВ·А. Электропечь двухэлектродная, причем один электрод закоксован в подине подовой массой, то есть электропечь имеет строение, подобное электропечи типа «Миге» [160, 161].

Трансформатор запитан напряжением 380 В. Питание электропечи осуществлялось от трансформатора ОСУ-100/0,5х2. Температура дугового разряда 2500-4500°С обеспечивалась графитовым электродом диаметром 150 мм. Печь была футерована шамотным кирпичом.

Ванна печи выполнялась в виде эллипса с осями 50-60 см, вытянутого в сторону летки. Расстояние от электрода до леточного блока 17-18 см, до задней стенки печи 27-28 см. Глубина ванны 37-45 см. Подина печи выполнена из набивной подовой массы, подвергшейся коксованию в течение 8 часов под током с периодическим отключением печи.

Трансформатор печи имеет четыре ступени напряжения: 18,4 В; 24,5 В; 36,8 В и 49,0 В. Электрические характеристики печного трансформатора мощностью 0,2 МВ·А представлены в таблице 5.1.

В период проведения экспериментов работали на ступенях напряжения 24,4, 36,6 и 49,0 В. Разогрев электропечи производили для каждой кампании в течение 12 часов на коксовой подушке в качестве проводника электрического тока и сохранения подины. По завершении периода разогрева электропечь полностью очищали от остатков коксовой подушки.

Таблица 5.1 – Номинальные электрические характеристики трансформатора ОСУ – 100/0,5х2 общей мощностью 200 кВ·А

Мощность, кВА	Сторона высокого напряжения				Сторона низкого напряжения			
	Выводы	U, В	I, А	Соединения	Выводы	U, В	I, А	Соединения
200	АХ	380	526	х-а ₁ , х-а	х ₃ -а	49,0	4070	-
150	АХ	380	395	х-а, х ₂ -а	х ₃ -а	36,8	4070	а ₃ -х ₄
100	АХ	380	263	а ₁ -х ₁	х ₃ -а	24,5	4070	х ₁ -а ₂
75	АХ	380	197,6	а ₂ -х ₂	х ₃ -а	18,4	4070	а ₄ -х ₂

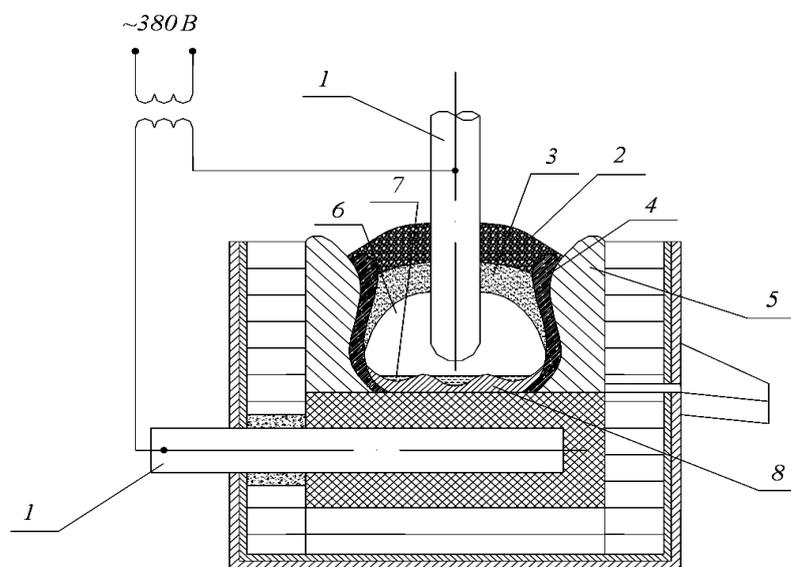
Электрический режим периода разогрева: вторичное напряжение 24,6 В, сила тока 150-200 А с высокой стороны. Схематическое строение ванны печи приведено на рисунке 5.1.

На стадии металлургического опробования технологии выплавки комплексного сплава алюмосиликомарганца были проведены шесть кампании в зависимости от используемого шихтового материала и их соотношения. В каждой кампании были опробованы по 3-4 варианта состава шихты в следующем порядке:

1 – выплавка алюмосиликомарганца с использованием марганцевой руды месторождения Западный Камыс и высокозольного Экибастузского угля в двух вариантах;

2 – во второй кампании использовалась углистая порода месторожде-

ния Борлы, уголь месторождения Шубарколь, а также высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс в двух вариантах;



1 – электроды; 2 – исходная шихта; 3 – зона размягченной шихты;
4 – переходная зона; 5 – пристенный гарнисаж; 6 – реакционная зона;
7 – расплав; 8 – металлокарбидная настель.

Рисунок 5.1 - Строение ванны руднотермическая печь
с трансформатором мощностью 200 кВ·А

3 – в третьей кампании использовались та же высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс, углистая порода месторождения Борлы и кварцит в различных их соотношениях, соответствующих трем периодам плавки с увеличением навески марганцевой руды и снижением навески кварцита;

4 – в четвертой кампании использовали те же шихтовые материалы, что и в предыдущей кампании, а выплавку комплексного сплава проводили в три варианта с уменьшением навески марганцевой руды и кварцита.

5 – в пятой кампании использовали те же шихтовые материалы, что и в предыдущих кампаниях, а технологический процесс выплавки алюмосиликомарганца проводили в четыре варианта с уменьшением навески марганцевой руды и с углистой породой различной зольности без добавок кварцита.

6 – в шестой кампании использовали высокозольный уголь месторождения Сарыадыр и высококремнистую марганцевую руду месторождения Западный Камыс, что и в предыдущих кампаниях в различных соотношениях.

Процесс выплавки вели непрерывным способом с загрузкой шихты не-

большими порциями по мере усадки колошника с периодическим выпуском металла через каждые 2 часа в чугунные изложницы. Открытие летки производили железным прутом либо электропрожигом. Металл и шлак каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробы на химический анализ.

Для проведения исследований опытная партия марганцевой руды и различных видов углеродистых восстановителей были подвергнуты техническим операциям по отбору проб для технологических и научных исследований. Пробы для экспериментальных плавов, использовавшиеся для выплавки алюмосиликомарганца, были отобраны путем применения трехразового квартования и перемешивания.

Плавку алюмосиликомарганца проводили по разработанной технологии коллективом учёных Химико-металлургического института им. Ж. Абишева [37].

5.1. Крупнолабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из экибастузских углей в электропечи мощностью 0,2 МВ·А

Условия проведения крупнолабораторных испытаний стремились максимально приблизить к опытно-промышленным условиям. В качестве углеродсодержащего сырья, а также источника кремния и алюминия использовали Экибастузский уголь. Источником марганца служила высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс. По своим фракционным характеристикам марганцевая руда соответствовала фракций +8-16 мм, а уголь фракций +10-50 мм.

Отбор и обработку проб сырьевых материалов проводили по ГОСТу 4682-84 и ГОСТу 10742-71. Химический анализ рудных материалов определяли по ГОСТам: ГОСТ 16598-80, ГОСТ 22772.1-96, ГОСТ 22772.4-96, ГОСТ 22772.5-90, ГОСТ 22772.6-96, ГОСТ 22772.7-96, ГОСТ 4682-84, ГОСТ 2642.3-86, ГОСТ 22552.3-77, ГОСТ 2642.10-86. Технический анализ и химический состав остатка золы УП определяли по ГОСТ 6382-2001, ГОСТ 11014-81, ГОСТ 11022-75 и ГОСТ 10538-87. Технический анализ и химический состав исходных шихтовых материалов представлен в таблице 5.2.

Для плавки использовали уголь зольностью 47-49% как наиболее распространенный по угольному разрезу. Плавку вели непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника, сплав

выпускали в чугунные изложницы, расположенные каскадом.

Таблица 5.2 – Технические и химические составы шихтовых материалов

Наименование	Содержание, масс. %									
	A ^a	V ^a	W ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe _{общ}	Mn _{общ}	P _{общ}
Марганцевая руда	—	—	—	23,81	2,21	3,1	0,9	6,2	33,86	0,04
Экибастузский уголь	47,17	18,25	3,2	—	—	—	—	—	—	—
Зола угля	—	—	—	58,68	28,94	3	1	—	—	0,13
Высокозольный уголь Борлы	48,9	18,49	1,31	—	—	—	—	—	—	—
Зола борлинского угля	—	—	—	43,89	35,06	8,64	0,44	0,43	—	0,03

В зависимости от состава навески шихты кампанию условно можно разделить на три периода. Навеска шихтовых материалов в первом периоде состояла из 10 кг марганцевой руды и 7,65 кг экибастузского угля. На протяжении первого периода плавок работали на ступени напряжения 36,8 В. Работа печи на данной навеске характеризовалась стабильностью процесса плавки, средней посадкой электрода, разделка леточного отверстия не вызывала затруднений, колошник немного спекался, что способствовало образованию так называемых «свищей» (местных прорывов газов). Спекание колошника связано с микрокомпонентным составом и температурой плавления золы угля, что изложено в четвертой главе данной работы. Для корректировки процесса плавки были вынуждены переходить на более низкую ступень напряжения (24,5 В). При такой ступени напряжения токовая нагрузка заметно стабилизировалась с показателями 160-180 А.

Во втором периоде колоша шихты составлялась из 12 кг марганцевой руды и 20 кг экибастузского угля. Общие показатели работы печи характеризовались достаточной стабильностью процесса плавки. К концу периода наблюдалась дестабилизация процесса в виде промежуточных местных прорывов технических газов (свищей) и появлением на колошнике вязкого расплава.

В третьем периоде в навеске шихты содержание руды уменьшили до 5 кг, содержание угля оставили также 20 кг. К концу периода 5 кг экибастузского угля в навеске шихты заменили на уголь высокозольный месторождения Борлы. Посадка электрода была средней, разделка леточного от-

верстия не вызывала каких либо трудностей.

В целом за период плавки израсходовано 155 кг марганцевой руды, 211 кг экибастузского угля и 55 кг угля высокозольного месторождения Борлы. Расход электроэнергии за кампанию составил – 1808 кВт час. Получено 94 кг сплава, поплавоочный химический состав которого приведен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Поплавоочный химический состав сплава по периодам

№ п/п	Содержание компонентов, масс. %						
	Si	Fe	Al	Mn	P	Ca	C
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8
I- период							
1	16,39	10	0,25	69,66	0,161	2,25	1,7
2	22,48	9,52	0,12	67,05	0,191	1,8	1,01
3	25,32	8,78	0,25	63,15	0,183	2,48	0,62
II - период							
4	33,51	8,66	1	53,62	0,1	1,8	0,33
5	32,62	8,42	1,38	45,22	0,095	0,9	0,37
6	32,86	16,59	6,88	42,52	0,096	0,9	0,62
7	27,18	10,74	2,38	50,24	0,152	1,13	0,33
8	24,58	8,91	2,62	52,13	0,132	2,25	0,38
III - период							
9	29,78	9,64	1,75	52,21	0,168	1,35	0,6
10	33,43	13,3	1	50,13	0,129	2,03	0,42
11	38,38	11,1	2	45,57	0,11	3,15	0,41
12	38,87	15,25	2	39,71	0,111	0,45	0,45
13	38,5	9,46	1,62	34,33	0,146	0,45	0,33

Средневзвешенный химический состав сплава за кампанию составил (масс. %): кремния 29,38; алюминия 1,68; марганца 52,23; углерода 0,60 и остальное железо. Извлечение основных элементов в состав сплава составило (в %): кремния – 66-68; алюминия – 8-12 и марганца – 65,6-67,5. Удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии на 1 тонну сплава составил: экибастузского угля – 2250 кг; марганцевой руды – 1300 кг; электроэнергии – 16300 кВт·ч.

Необходимо отметить, что выплавленный сплав в течение 3-4 суток после остывания постепенно рассыпался до порошкообразного состояния. Спустя сутки после выпуска металла наблюдалось растрескивание слитка на большие куски, а затем рассыпание на мелкие острые гранулы. Процесс рас-

сыпания сплава в мелкий порошок завершался через трое-четверо суток.

Из литературы известно, что склонностью к рассыпанию обладают также высокопроцентный ферромарганец, ферроалюминий, ферросилиций. Причиной рассыпаемости ферромарганца [162] является неустойчивость карбидов марганца. По мнению других авторов [163] разложению ферромарганца способствует присутствие алюминия в сплаве. При углетермической плавке ферроалюминия сплав при хранении на воздухе рассыпается с выделением метана [164]. Авторы работы [37] утверждают, что рассыпаемость ферросилиция является причиной выделения механически запутанных газов (независимо от содержания примесей и кремния). По мнению авторов [165] причинами, приводящими сплавы к рассыпаемости, считаются объемные изменения в кристаллической решетке сплава при его перекристаллизации.

Необходимо отметить, что спустя трое суток после выпуска все слитки сплава за первую кампанию подверглись саморассыпанию, превратившись в порошкообразное состояние. Это объясняется тем, что при рассыпании сплава его газонасыщенность уменьшается вследствие раскрытия системы микропор с замкнутым объемом, т.е. наряду с увеличением удельной поверхности (способствующей его лучшему усвоению при раскислении стали) при рассыпании сплава достигается его дегазация. Рассыпание сплава объясняется тем, что фосфор, наиболее сконцентрированный по границам зерен сплава выделяется, взаимодействуя с парами воды, образуя при этом фосфин (PH_3) по химической реакции:



Наблюдения показали, что пробы сплава, отобранные после рассыпания слитка, содержат в своем составе на порядок меньше фосфора по сравнению с начальным его содержанием.

5.2. Крупно-лабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из высокосолевых углей Карагандинского угольного бассейна в электропечи мощностью 0,2 МВ·А

Анализируя полученные результаты в первой кампании, для стабилизаций сплава от рассыпания необходимо было использовать угли с заведомо низким содержанием фосфора. Такому критерию соответствовали угли Карагандинского угольного бассейна, отличающиеся низким содержанием фос-

фора. Вторую кампанию по выплавке алюмосиликомарганца проводили после выплавки ферросиликоалюминия из углистых пород месторождений Ташкомыр и Минкуш (Республика Кыргызстан). Длительность кампании составило двое суток. На основе химического анализа предварительно были рассчитаны составы колош для каждого периода.

В качестве углеродсодержащего сырья, а также источника кремния и алюминия была использована углистая порода зольностью 48,9% Карагандинского угольного бассейна (месторождение Борлы) и уголь месторождения Шубарколь, а также марганцевая руда месторождения Западный Камыс. Технический анализ и химический состав шихтовых материалов приведен в таблице 5.4.

Гранулометрические составы использованных шихтовых материалов были следующими: углистая порода +30-70 мм, марганцевая руда +10-25 мм, уголь шубаркольский +10-40 мм.

Таблица 5.4 – Химический состав и технический анализ шихтовых материалов

Наименование	Содержание, масс. %									
	A ^a	V ^a	W ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe _{общ}	Mn _{общ}	P _{общ}
Марганцевая руда	–	–	3	39,52	2,08	0,74	0,39	1,88	26,23	0,034
Углистая порода «Борлы»	48,9	18,49	1,5	–	–	–	–	–	–	–
Зола углистой породы	–	–	–	62	32	1,5	0,5	1,4	–	0,013
Уголь Шубаркольский	2,77	36,44	10,7	–	–	–	–	–	–	–
Зола угля	–	–	–	57	21	2,8	1,9	6,3	–	0,02

Кампания была разделена условно на два периода в зависимости от состава навески шихтовых материалов. Навеска шихты для первого периода составлялась из расчета 20 кг углистой породы и 8,8 кг руды марганцевой. В целях прогрева подины печи работали на ступени напряжения 24,5 В, затем перешли на ступень напряжения 36,8 В. К концу смены состояние колошника резко ухудшилось, что наблюдалось в его частичном спекании. Количество свищей по поверхности колошника увеличилось с появлением шлака. При этом посадка электрода была глубокой, токовая нагрузка достаточно стабильной 140-160 А. В виду того, что наблюдения показывали на некоторый недостаток углерода было принято решение о добавке углерода в навеску

шихты.

С целью апробации нового восстановителя при выплавке алюмосиликомарганца в навеску шихты добавили шубаркольский уголь. Одним из интересных моментов длиннопламенного угля является то, что при низких показателях зольности он имеет относительно высокое значение удельного электросопротивления. Отличительной особенностью длиннопламенного угля является его способность образовывать трещины в куске и раскрываться в виде кедровой «шишки», что улучшает газопроницаемость шихты в верхних слоях [166].

Во втором периоде колоша состояла из 18 кг борлинского угля, 1,6 кг шубаркольского угля и 8,8 кг марганцевой руды. Весь период проработали на ступени напряжения 36,8 В при значений токовой нагрузки 170-180 А. Корректировка навески привело к уменьшению количества свищей. В целом процесс плавки на данной навеске шихты характеризовался горячим ходом печи за исключением отдельных моментов образования шлакового расплава.

За кампанию было израсходовано 345 кг углистой породы месторождения Борлы, 157 кг руды марганцевой и 12,5 кг шубаркольского угля.

Получено 74 кг сплава со средневзвешенным химическим составом для первого и второго периодов (масс. %): кремния 36 и 40, алюминия 1 и 9, марганца 45 и 35, остальное железо. Степень извлечения основных элементов для первого и второго периодов составило: кремния 26,6 и 65,1%, алюминия 1,6 и 36,7%, марганца 46,7 и 70,3% и железа 96%. Расход электроэнергии за кампанию составил - 776 кВт·час.

Проведенные крупнолабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца с использованием в шихте борлинского угля с шубаркольским показало неплохие результаты.

Для получения алюмосиликомарганца с высоким содержанием основных элементов необходимо вести плавку при высоких вторичных напряжениях и с закрытым колошником. С этой целью было решено провести третью кампанию по выплавке алюмосиликомарганца с добавкой в шихту кварцита.

Расчёт состава шихтовых материалов провели с условием получения стандартных марок ферросиликоалюминия (ФС45А15 и ФС55А15) и с содержанием марганца в пределах 10-30%.

Предварительно были рассчитаны составы навесок для каждого перио-

да плавки. Технический анализ и химический состав шихтовых материалов приведен в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Химический состав и технический анализ шихтовых материалов

Материал	Содержание, масс. %										
	A ^c	V ^c	W	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂
Руда марганцевая	–	–	3	26,2	1,8	39,5	2,1	0,7	0,4	0,07	–
Углистая порода	48,9	18,5	1,5	–	1,4	62,0	32,0	1,5	0,5	0,03	0,5
Кварцит	–	–	0,1	–	0,4	97,0	0,7	0,8	0,02	0,03	–

Состав навески для первого периода: 20 кг высокозольного борлинского угля, 9,35 кг марганцевой руды месторождения Западный Камыс и 3,35 кг кварцита месторождения Тектурмас. По первому варианту навески шихтовых материалов плавку вели две смены. Работа на данной навеске шихты характеризовалась неплохими технологическими показателями, в частности, горячим ходом процесса, стабильной токовой нагрузкой 150-160 А без каких-либо скачков напряжения, устойчивой посадкой электрода, широким тиглем. Колошник держался всегда рыхлым, опиковка осуществлялась с периодичностью в 1 час до и после выпуска сплава, лётное отверстие открывалась легко, металл выходил активно одной порцией. С учётом работы печи навеску шихты для второго периода составляли из 20 кг углистой породы, 11,65 кг марганцевой руды и 1,81 кг кварцита.

Процесс плавки характеризовался устойчивым электрическим режимом (180-200 А), но с некоторым зарастанием реакционного тигля, что отмечалось по низкой посадке электрода. За 20-25 минут до выпуска нагрузку выдерживали при 260-280 А, что способствовало более активному выходу металла. В третьем периоде в целях апробаций возможности плавки без добавок кварцита было решено полностью его убрать из навески. Навеска состояла из 20 кг углистой породы и 13 кг марганцевой руды.

В целом процесс плавки характеризовался активным выходом металла и горячим ходом печи за исключением отдельных моментов при образовании шлака. Образование шлака объяснялось отклонением от оптимального состава шихты (недостатком восстановителя), которое устранялось снижением навески марганцевой руды в колоше. Однако эти отклонения от нормального хода процесса не приводили к полному расстройству технологии [167].

С целью изучения строения (структуры) ванны печи производили зондирование ванны печи погружением до подины ванны стальной штанги диаметром 17–20 мм. Систематическим зондированием ванны на всю её глубину (от колошника до подины печи) установлено, что на подине под электродом существует полурасплавленный вязкий слой, так называемая «ложная подина», толщина которой в зависимости от состава шихты меняется от 30 до 90 мм. При оптимальном составе шихты толщина «ложной подины» минимальна, примерно 20-40 мм, при недостатке восстановителя она увеличивается до 60-90 мм, при избытке восстановителя она уменьшается, но при этом наблюдается увеличение доли карбидов кремния и алюминия в ней. Величину этого слоя определили высотой расплава, намороженного на стальной штанге.

За третью кампанию было израсходовано порядка 540 кг угля, 318 кг высококремнистой марганцевой руды и примерно 40 кг кварцита. Получено порядка 150 кг комплексного сплава со средним содержанием основных элементов (масс. %): кремния 41, алюминия 7,4, марганца 32,1, фосфора 0,05, остальное железо. Общий расход электроэнергии за кампанию составил примерно 1260 кВт·ч. Удельный расход шихтовых материалов на 1 т сплава составил: марганцевой руды - 2160 кг, углистой породы - 3680 кг, кварцита - 270 кг и электроэнергии 8500 кВт·ч.

Анализируя полученные результаты и наблюдения, можно прийти к выводу, что при выплавке алюмосиликомарганца с высоким содержанием основных элементов необходимо четко соблюдать навеску шихты. Избыток восстановителя приводит к зарастанию реакционного тигля с образованием карбидов, а недостаток приводит к шлакованию. Каждый случай устраняли технологическими приемами: подачей марганцевой руды и кварцита или их уменьшением в навеске шихтовых материалов. Необходимо отметить, что полной стабилизации, как в электрическом, так и в технологическом плане не было до конца отработано. Данное обстоятельство указывает на необходимость отработки технологии получения алюмосиликомарганца с более высоким переходом основных элементов в состав сплава.

На основании наблюдений и достигнутых результатов в предыдущих испытаниях была проведена четвертая серия крупно-лабораторных испытаний по отработке технологии получения комплексного сплава алюмосиликомарганца на базе ХМИ им. Ж. Абишева. Предварительно были рассчитаны

составы шихт для каждого периода плавки.

С целью изучения электрического режима плавки было решено работать на одной ступени напряжения 24,5 В во всех периодах данной кампании.

В качестве восстановителя применяли углистую породу месторождения Борлы породной прослойки угольного пласта Н1, расположенного в восточной части месторождения с более высоким содержанием золы (A^c – 50,38%). Источником марганца, как и в предыдущих кампаниях, являлась высококремнистая марганцевая руда месторождения Западный Камыс. Для корректировки в первом периоде использовали кварцит. Технический анализ и химический состав шихтовых материалов приведен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Химический состав и технический анализ шихтовых материалов

Материал	Содержание, масс. %										
	A^c	V^c	W	$Mn_{общ}$	$Fe_{общ}$	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	$P_{общ}$	TiO_2
Руда марганцевая	–	–	3	26,7	2,8	45,6	3,5	0,9	0,7	0,02	–
Углистая порода	50,4	17,9	0,7	–	0,3	64,1	32,3	0,9	0,5	0,05	0,5
Кварцит	–	–	0,1	–	0,4	97,1	0,7	0,8	0,02	0,03	–

По своему гранулометрическому составу марганцевая руда и кварцит были идентичными и соответствовали фракции +8-16 мм, а углистая порода соответствовала фракции +20-40 мм.

Навеска шихты в первом периоде состояла из 20 кг угля, с 7 кг марганцевой руды со снижением ее до 3,5 кг и с 2,2 до 1 кг кварцита. В начале периода на электроде появился слабый шлаковый пояс, в колошу добавили 3,6 кг углистой породы. Металл выходил порциями, летка открывалась с трудом, скачков (замыканий) не было, но за токовой нагрузкой (160-200 А) приходилось следить. К концу периода токовая нагрузка стабилизировалась в интервале 180-200 А. Газовыделения по всей поверхности колошника были равномерными, свищей не наблюдали. Шихта сходила самосходом. Посадка электрода была глубокой, металл выходил активно, иногда перегретый, что говорило о горячем ходе процесса. При работе на данной навеске шихты серьезных отклонений от нормального хода не наблюдали.

С целью исследования возможности работы на избытке восстановителя в шихте было принято решение по уменьшению в навеске содержания руды.

Поэтому во втором периоде навеска состояла из 20 кг углистой породы и 4,5 кг руды без добавок кварцита. Процесс плавки был стабильным, металл

выходил активно. Спеканий колошника не наблюдали, посадка электрода была глубокой. При шуровке леточного отверстия конец прутка разъедался металлом и был слегка заостренным, что свидетельствовало о возможном увеличении содержания кремния и алюминия в металле.

Навеска шихты в третьем периоде состояла из 20 кг углистой породы и марганцевой руды, навеску руды уменьшали с 2,5 кг до 1 кг [168, 169]. После первых трех выпусков в третьем периоде в целях искусственного увеличения содержания алюминия и марганца в сплаве в состав колоши начали добавлять брикеты, состоящие из отсева марганцевой руды и глинозема. Брикеты изготавливали на крупно-лабораторной пресс-установке модели ПГ–1671М, крупность отсева марганцевой руды – 0-5 мм и глинозема – 0-0,1 мм. Шихтовые материалы для брикетирования были взяты в следующем соотношении: марганцевой руды и глинозема в соотношениях 50:50 и 70:30 соответственно. Глинозем состоял из 99% Al_2O_3 , а марганцевая руда, %: 17,8 $Mn_{общ}$; 5,16 $Fe_{общ}$; 41,3 SiO_2 ; 1,46 CaO ; 1,25 MgO ; 5,92 Al_2O_3 ; 0,034 $P_{общ}$; 0,025 $S_{общ}$; 9,70 п.п.п.; 3,45 Mn/Fe .

Для проведения эффективного процесса брикетирования с наработкой опытной партии первоначальной задачей являлось определение оптимального содержания глинозема, так как в качестве связующего вещества использовалась пустая порода марганцевой руды. Так, для брикетирования марганцевой руды были проведены исследования в двух вариантах, где количество глинозема составила 50% в первом случае и 30% во втором случае.

Полученные в результате брикетирования смесей с двумя вариантами содержания глинозема брикеты были исследованы на механическую прочность. Прочность брикетов на сбрасывание определялась по ГОСТ 25471-82, на сжатие по ГОСТ 24765-81, на истирание по ГОСТ 15137-77. Сравнительные технологические параметры и качество брикетов показаны в таблице 5.7.

Сырые брикеты подвергли сушке в естественных условиях в течение 2-3 суток для определения прочностных свойств. Изучение условий сушки брикетов проводили на образцах, изготовленных при оптимальных условиях брикетирования. Лабораторными исследованиями установлено, что крупность руды в шихте до 5 мм не ухудшила свойства брикетов.

Из приведенных результатов видно, что наиболее прочными и транспортабельными являются брикеты с 30% глинозема, когда прочность сырых

и готовых брикетов вполне удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым в промышленных условиях.

При оптимальных параметрах брикетирования (шихта состояла из смеси руды 70% и глинозема 30% и 8% влаги от массы концентратов при оптимальном удельном давлении 50-60 кг/см²), проведены укрупненные испытания с наработкой опытной партии. Подготовка шихты не вызывала затруднений. Однородность по ситовому составу марганцевого концентрата позволила получать равномерное перемешивание.

Таблица 5.7 – Технологические параметры и качество брикетов смеси марганцевой руды и глинозема

Параметры и показатели	Единицы измерения	Количество глинозема, %	
		50	30
1. Сырые брикеты:			
- температура брикетирования	°С	20-25	20-25
- сопротивление раздавливанию	кг/брикет	13-15	11-12
- расход глинозема от веса брикетируемой шихты	%	50	30
2. Сушка брикетов:			
- время сушки при 20-25°С	сутки	2-3	2-3
3. Готовые брикеты:			
- прочность на сжатие по ГОСТ 24765-81 высушенные при 20-25°С	кг/брикет		
- прочность на сбрасывание по ГОСТ 25471-82 высушенные при 20-25°С	%	30-40	45-55
- прочность на истирание (0-0,5 мм) по ГОСТ 15137-77 высушенные при 20-25°С	%	40-45	50-55
	%	25-30	20-25

В смесителе шихту тщательно перемешивали и брикетировали на брикет-прессе. Форма брикетов цилиндрическая (в среднем 80x65 мм) и массой по 0,4-0,5 кг. Средний химический состав брикетов приведен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Химический состав глиноземсодержащих брикетов

Материал	Содержание, масс. %								
	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P _{общ}	S	п.п.п.
Средний состав брикетов	9,8	2,86	22,85	58,05	0,81	0,69	0,019	0,014	4,86

Наблюдения за ходом процесса показали стабильный ход печи, что

наблюдалось по глубокой и стабильной посадке электрода, стабильным напряжением 160-180 А и своевременным активным выходом металла. Шихта сходилась самосходом.

За период проведения кампании было израсходовано 485 кг углистой породы, 92 кг марганцевой руды и 13 кг кварцита. Общий расход электроэнергии за кампанию составил 1312 кВт·ч. Получено 203 кг сплава.

Средний химический состав сплава за кампанию (в %): кремния 38,5, алюминия 19,8, марганца 19,0, фосфора 0,03 и железа 20,5.

Общий удельный расход шихтовых материалов на 1 тонну сплава составил 2390 кг углистой породы, 450 кг марганцевой руды, 65 кг кварцита (для первого периода). При этом степень извлечения основных элементов в сплав составило, %: марганца 90; кремния 85; алюминия 82; железо 97; фосфора 67; кальция 37.

Технико-экономические показатели выплавки алюмосиликомарганца за кампанию приведены в таблице 5.9.

Проведенные испытания выявили принципиальную возможность стабильного ведения плавки алюмосиликомарганца с повышенным содержанием алюминия и полной стабилизацией сплава от рассыпания.

Несмотря на достигнутые показатели плавки, необходимо проведение серий плавки для отработки технологий получения алюмосиликомарганца с ещё более высоким коэффициентом извлечения основных элементов.

С этой целью была проведена пятая кампания по отработке технологии получения алюмосиликомарганца с использованием различных породных прослоек высокозольного угля месторождения Борлы.

Крупно-лабораторные испытания проводили на той же электропечи что и в других кампаниях. Предварительно были рассчитаны составы сырьевых материалов для каждого периода плавки. Коэффициенты распределения элементов между продуктами плавки были поставлены с учетом результатов предыдущих кампаний (таблица 5.10).

Данная кампания по выплавке алюмосиликомарганца проводилась в четырех вариантах при рабочем напряжении во всех вариантах 24,5 В на шихте, составленной из углистых пород месторождения Борлы разной зольности, марганцевой руды месторождения Западный Камыс без добавок в шихту кварцита.

Таблица 5.9 – Техничко-экономические показатели выплавки алюмосилико-марганца (в крупнолабораторной 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 плавов, 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

Марганцевая руда по гранулометрическому составу соответствовала фракции +8-16 мм, а углистая порода +20-40 мм.

Таблица 5.10 – Коэффициенты распределения элементов между продуктами плавки

Продукты плавки	Элемент						
	Mn	Si	Al	Fe	Ca	Mg	P
Сплав	90	90	80	99,5	20	10	90
Шлак	–	–	–	–	–	–	–
Улёт	10	10	20	0,5	80	90	10

Технический анализ и химический состав шихтовых материалов приведен в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Химический состав и технический анализ шихты

Материал	Содержание, масс. %									
	A ^c	V ^c	W	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P _{общ}
Высокозольный уголь 1	53,43	17,93	0,44	–	1,17	49,1	39,28	7,15	1,11	0,03
Высокозольный уголь 2	51,38	16,99	0,73	–	1,7	61,87	34,53	1,78	0,54	0,02
Марганцевая руда	–	–	2,8	26,78	7,37	30,44	3,19	0,07	0,012	0,024

Навеска шихты в первом варианте составлялась из 20 кг углистой породы и 4,5 кг марганцевой руды. Технологический процесс выплавки в первом периоде характеризовался относительно беспокойным режимом, металл выходил порциями после прошуровки леточного отверстия железным прутом. По всей площади колошника периодически появлялись свищи, наблюдения показали на избыток восстановителя.

Неполноценный выход печи на оптимальный температурный режим привел к нестабильности хода плавки. Для ухода от явно карбидного режима в навеску добавили 2 кг марганцевой руды. С учётом хода процесса плавки навеску во втором периоде составили из 5,5 кг руды и 20 кг углистой породы. Процесс плавки был стабилен, скачков токовой нагрузки не наблюдалось, металл начал выходить активно, одной порцией.

Для отработки технологии выплавки с избытком углерода в третьем периоде в навеске шихты снизили содержание руды до 3,5 кг и перешли на углистую породу с зольностью 51%. Наблюдения за ходом технологического процесса показали стабильный ход печи, характеризовавшейся глубокой посадкой электрода, стабильной токовой нагрузкой 200-210 А и своевременным активным выходом металла. Шихта сходила самосходом, спеканий колошника не наблюдали.

В целях искусственного уменьшения содержания марганца в сплаве в четвертом периоде уменьшили в навеске содержание руды до 2,5 кг. В целом ход процесса был стабильным и удовлетворительным. Посадка электрода была глубокой, металл выходил активно.

За период проведения данной кампании по выплавке алюмосиликомарганца из различных породных прослоек угля было израсходовано 738 кг углистой породы и 194 кг марганцевой руды и получено 184 кг сплава.

Общий расход электроэнергии составил 1900 кВт·час. Средневзвешенный химический состав сплава за кампанию составил (масс. %): кремния 42,03, алюминия 19, марганца 21,5, фосфора 0,05, железа 10,6. Поплавочный химический состав сплава за кампанию приведен в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Поплавочный химический состав сплава

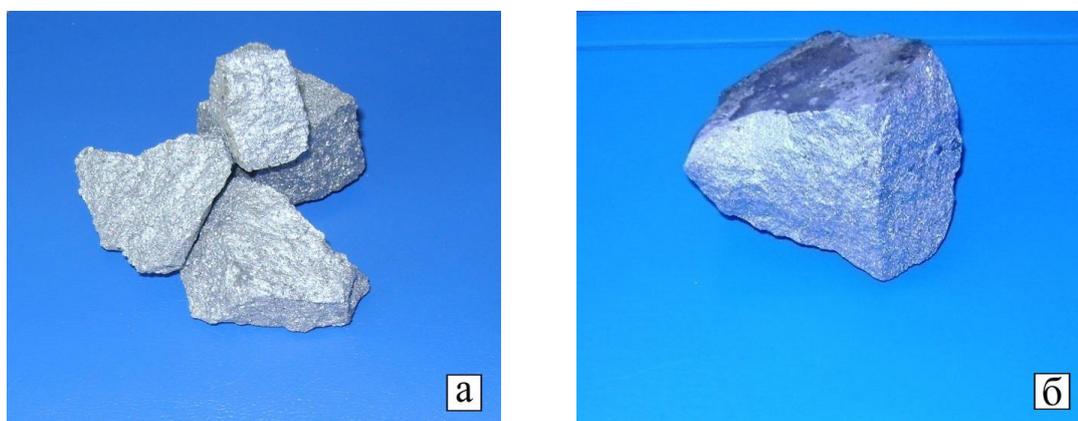
№ выпуска	Содержание компонентов, масс. %							
	Si	Al	Mn	Fe	Ca	P	S	C
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
1	27,95	14,38	25,99	26,88	н.о	0,063	0,023	0,61
2	27,47	20,16	33,45	13	-	0,071	0,018	0,47
3	33,88	16,54	33,9	6,5	-	0,048	0,013	0,27
4	31,74	16,58	33,9	6,63	1,1	0,053	0,014	0,26
5	34,73	17,98	32,54	5	-	0,054	0,02	0,22
6	35,43	19,26	31,03	5,5	-	0,069	0,018	0,24
7	35,49	17,61	27,13	7,75	2,09	0,053	0,017	0,27
8	35,75	17,78	27,5	6,88	-	0,041	0,013	0,3
9	36,72	16,46	26,66	4,38	-	0,05	0,012	0,39
10	34,59	18,72	26,22	8,25	1,54	0,043	0,019	0,29
11	36,07	16,62	24,91	9,5	-	0,051	0,02	0,34
12	39,93	15,24	23,16	8,13	-	0,068	0,023	0,36
13	46,15	14,06	22,59	7,5	0,76	0,049	0,013	0,31
14	49,79	18,37	23,04	8,13	-	0,058	0,013	0,32
15	45,22	12,9	22,59	19,13	-	0,059	0,011	0,34
16	44,49	16,06	25,47	11,9	1,23	0,061	0,01	0,35
17	53	17,86	23,17	6,25	-	0,063	0,012	0,3
18	45,84	22,13	20,16	7,75	-	0,061	0,014	0,27
19	53,98	22,81	17,05	5,5	0,87	0,071	0,013	0,29
20	47,71	20,85	22,81	8,13	-	0,064	0,012	0,32
21	44,19	19,18	19,49	16,9	-	0,067	0,011	0,32
22	45,84	21,7	19,71	10,63	1,17	0,058	0,012	0,33
23	37,96	23,84	22,81	8,75	-	0,059	0,014	0,26
24	51,24	23,54	18,83	6,13	-	0,059	0,012	0,22
25	41,92	21,43	17,28	15,13	0,72	0,056	0,012	0,9
26	39,68	19,85	20,49	7,63	-	0,051	0,016	0,61
27	39,96	20,66	19,72	9,63	-	0,049	0,015	0,54
28	36,94	19,97	18,65	15,13	0,29	0,043	0,013	0,52
29	36,82	20,74	14,18	12,38	-	0,044	0,011	0,53
30	41,66	15,61	14,62	8,38	-	0,054	0,014	0,39
31	39,23	19,24	18,91	15	0,34	0,050	0,015	0,36
32	44,21	17,46	14,83	8,13	-	0,039	0,01	0,41
33	50,9	20,88	14,83	11,6	0,98	0,0059	0,009	0,8

Продолжение таблицы 5.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	53,89	20,24	12,61	12,5	-	0,0053	0,011	0,76
35	55,53	22,39	12,25	9,4	0,33	0,0048	0,015	0,98
36	51,82	15,32	12,14	16,7	-	0,0049	0,016	0,91
37	48,21	20,54	11,68	17,95	0,72	0,0046	0,013	0,88
38	41,06	26,72	10,39	17,7	0,6	0,0430	0,009	0,23

В результате проведения испытаний по выплавке комплексного сплава – алюмосиликомарганца был получен высококачественный сплав, не подверженный явлению саморассыпания.

Алюмосиликомарганец с содержанием в составе сплава алюминия 22% и 37% показан на рисунке 5.2 а и б, соответственно.



а) с содержанием 22% алюминия, б) с содержанием 37% алюминия
Рисунок 5.2 – Алюмосиликомарганец

Технико-экономические показатели выплавки алюмосиликомарганца за кампанию представлены в таблице 5.13. Результаты исследований представлены в наших работах [170-175].

Для изучения механизма образования сплава алюмосиликомарганца нами было изучено строение ванны в ходе проведения испытаний.

Строение ванны изучали по ходу процесса методом вертикального зондирования и отбора проб из различных участков ванны. После остановки печи, без проплавления ванны, спустя двое суток застывшую ванну разобрали, а образцы проб проанализировали. Разбор ванны печи показал, что верхний уровень колошника находился примерно на высоте 650-800 мм от подины печи.

Таблица 5.13 – Техничко-экономические показатели выплавки алюмосилико-марганца в крупно-лабораторной электропечи мощностью трансформатора 0,2 МВ·А

№ п/п	Показатели	Периоды			
		1	2	3	4
1	Время работы, сут.	0,75	0,58	1	0,83
2	Количество плавов, шт.	9	7	12	10
3	Задано шихты, кг:				
	Марганцевая руда (Западный Камыс)	72,5	31,5	48,4	41,5
	Высокозольный уголь (Борлы)	248	100	200	190
4	Получено металла, физ. кг	22,3	30,1	58,85	72,2
5	Химический состав металла, %				
	Mn	30,23	24	20,01	13,64
	Si	33,24	42,32	44,86	46,33
	Al	17,42	16	21,15	19,91
	Fe	9,17	10,36	9,8	12,97
	P	0,06	0,06	0,05	0,03
	C	0,34	0,33	0,41	0,63
6	Производительность, кг/сут.	29,73	51,90	58,85	86,99
7	Средний вес плавки, кг	2,48	4,3	4,9	7,22
8	Извлечение, %				
	Mn	34,53	85,89	90,39	90,87
	Si	17,76	72,97	71,13	83,53
	Al	13,29	42,92	64,32	76,57
9	Расход электроэнергии, кВт·ч/т	24896,8	11322,3	9651,6	6038,8

Осмотр показал существование пяти зон, расположенных в следующем порядке сверху вниз: I – зона рыхлой шихты, присутствие корольков металла не обнаружено; II – плавания шихтовых материалов (присутствуют сажи-стые выделения перемешенные с зеленым налетом); III – зона интенсивного протекания реакций (зонд покрыт тонкой коркой жидкого шлака с запутанными в нем корольками металла); IV – зона непосредственно металла и высоких температур, а также V – зона подового гарнисажа. В зоне – IV погруженный зонд оплавлялся, образуя шейку, и был покрыт пленкой металла. Перед выпуском данный слой наиболее протяженный. Такое разделение по зонам характерно для нормального процесса плавки.

Во второй зоне начинается плавление руды, следовательно, она является зоной начала шлакообразования. На рисунке 5.3 приведено строение ван-

ны печи при выплавке алюмосиликомарганца.

На приведенной схеме можно проследить путь продвижения шихты по мере её проплавления. На основании наблюдений сделали вывод о том, что рыхлая шихта находилась только в зоне I, а в зоне II шихта находилась в расплавленном состоянии. Во время всей плавки наиболее активный сход шихты наблюдали в зоне I вокруг электрода, а в зоне II сход шихты был замедленным. Для более полного изучения ванны были отобраны пробы.

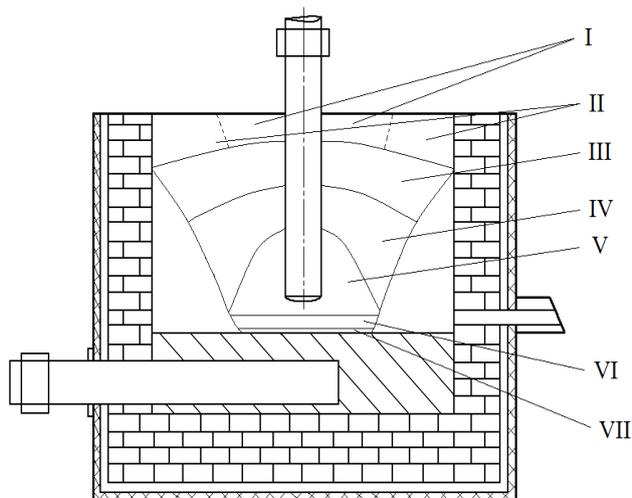


Рисунок 5.3 – Строение ванны при выплавке сплава алюмосиликомарганца

При разборке остывшей ванны видны три области: 1 – гарнисаж, 2 – расплав, 3 – общий тигель с небольшим количеством карбидов и, в основном, металла. Пробы из застывшей ванны отбирали по высоте ванны с каждой зоны по порядку. Металл и рудношлаковые фазы для анализа разделяли.

Пробы 1-4 отбирали с поверхности колошника из зоны I активного схода шихты, а пробы 5-7 – из зоны II медленного схода шихты. Технический анализ отобранных проб представлен в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Технический анализ проб из зон I и II

№ пробы	A ^c	V ^c	C _{ТВ}
1	98,86	0,45	8,2
2	92,87	0,84	11,51
3	57,14	2,85	40,99
4	72,66	3,28	23,67
5	63,14	3,59	32,4
6	77,43	1,1	22,76
7	65,79	2	31,35

Пробы 8 и 9 были отобраны из зоны III по высоте слоя, проба 10 из зоны IV, пробы 11, 12, 13 непосредственно из зоны накопления металла – VI, а проба 14 из зоны – VII. Химический состав рудношлаковых проб приведен в таблице 5.15.

Пробы зоны I представляют собой конгломерат руды и угля, сцементированных черно-бурым шлаком с большим количеством газовых полостей с мелкими корольками сплава.

Таблица 5.15 – Химический анализ проб

№ пробы	Содержание, масс. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Mn _{общ}	Fe _{общ}	C _{ТВ}
8	51,49	15,4	1,5	0,38	0,087	н.о.	0,51	29,85
9	70,49	20,54	1,04	0,13	0,044	н.о.	1,06	11,38
10	68,54	36,5	5,2	0,92	0,034	3,7	0,84	–
14	56,63	40,51	1,3	0,36	0,073	3,28	2,48	–

Существование корольков металла можно объяснить восстановлением железа и последующим растворением в нем марганца. Корольки металла расположены в непосредственной близости к кускам углистой породы. Данное обстоятельство указывает на решающую роль поверхности кусков углистой породы в возникновении корольков металла. Под микроскопом видно, что капля металла находится среди включений углистой породы.

Из схематического строения ванны при выплавке алюмосиликомарганца видны следующие зоны (рисунок 5.3): зоны I и II - активного и замедленного схода шихты (слой рыхлой шихты), зона III - плавления шихтовых материалов (оксидного расплава), IV – зона интенсивного протекания реакций, зона V – металлокарбидного тигля (в виде газовой полости), VI – накопления образовавшегося сплава, VII – «буферный» слой оксидного расплава на подине. Химический состав проб 11-13 отобранных непосредственно в зоне VI накопления сплава представлен в таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Химический анализ проб металла

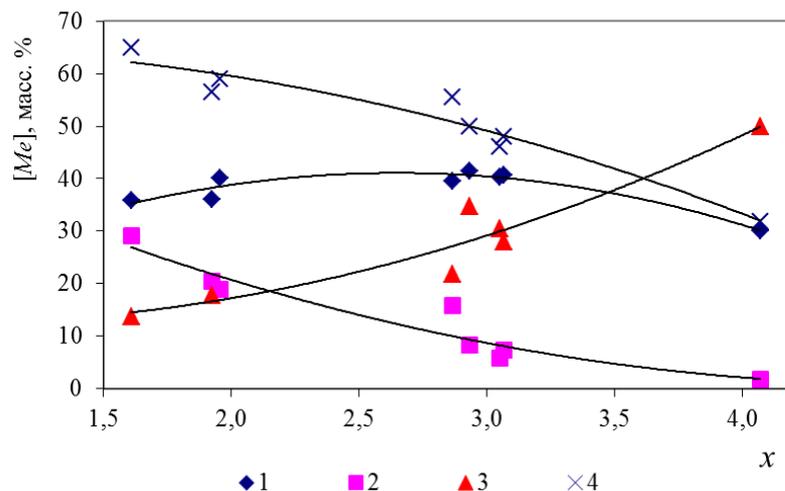
№ пробы	Содержание, масс. %						
	Mn	Si	Al	Fe	P	S	C
11	5,46	39,71	13,50	6,7	0,033	0,008	4,32
12	5,57	39,56	11,71	7,11	0,029	0,009	4,27
13	5,80	38,61	7,82	8,90	0,029	0,009	4,13

Пробы с горизонтов III и IV представлены в виде плотных кусков шлакового расплава серо-зеленого цвета, содержащие включения металла. Химический анализ проб 6 и 7 с горизонта IV показывает, что содержание Al_2O_3 в этих пробах наибольшее, что указывает на то, что именно здесь происходит насыщение алюминием. В пробах 8-10, отобранных по высоте слоя сплава, в горизонте VI четко прослеживается закономерность уменьшения содержания алюминия по высоте слоя. Концентрация алюминия в верхнем слое образовавшегося металла больше, чем в нижнем слое, а для марганца – наоборот.

Таким образом, общая картина восстановления при плавке сплава алюмосиликомарганца в руднотермической печи с трансформатором мощностью 0,2 МВ·А можно представить следующим образом. В верхних слоях шихты при температурах 900-1200°C в первую очередь восстанавливаются железо и марганец. Образовавшиеся корольки металла насыщаются кремнием, переходящим в сплав. Основное восстановление кремния происходит на нижних горизонтах, причем здесь главную роль играет по-видимому, карборунд, образовавшийся значительно раньше. Окончательное формирование сплава происходит в зонах IV и V за счет переработки силикатно-глиноземистого расплава и карборунда. Лимитирующей стадией плавки являются процессы переработки расплава в зоне IV и газификации в зонах V и VI. Расплав, расположенный в зоне VII является «буферным», который при недостатке восстановителя вбирает в себя избыток невосстановленного силикатно-глиноземистого расплава, а при избытке восстановителя, наоборот, начинает постепенно срабатываться. При нормальном ходе процесса плавки данная зона регенерируется. Образовавшийся сплав накапливается в зоне VI.

Анализ результатов ранее проведенных испытаний по выплавке сплава АМС и пяти кампаний сплава алюмосиликомарганец позволило выявить зависимость содержания основных элементов в сплаве от соотношения суммы восстанавливаемых элементов к твердому углероду в исходной шихте (рисунки 5.4 и 5.5) $(Mn+Fe+SiO_2+Al_2O_3)/C_{ТВ}$ и $Mn/(Mn+Fe+SiO_2+Al_2O_3)$.

Из приведенного графика зависимости содержания кремния, марганца и алюминия в сплаве от соотношения $(Mn+Fe+SiO_2+Al_2O_3)/C_{ТВ}$ в шихте видно, что при выплавке сплава АМС работали в диапазоне 3,0 – 4,0. При выплавке алюмосиликомарганца наиболее благоприятным является диапазон 1,6 – 2,8.

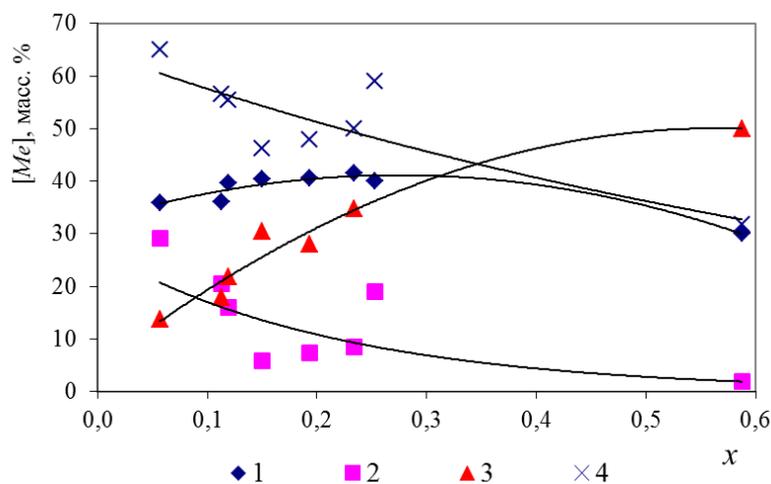


Содержание в масс. % в сплаве: 1-кремния, 2-алюминия, 3-марганца, 4-сумма алюминия и кремния

Рисунок 5.4 – Содержание кремния, марганца и алюминия в сплаве в зависимости от величины соотношения

$$x = (\text{Mn} + \text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / C_{\text{ТВ}} \text{ в шихте}$$

По графику зависимости содержания кремния, марганца и алюминия в сплаве от соотношения $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ в шихте при выплавке алюмосиликомарганца наиболее оптимальным интервалом является 0,05 – 0,15.



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

Рисунок 5.5 – Содержание кремния, марганца и алюминия в сплаве в зависимости от величины соотношения

$$x = \text{Mn} / (\text{Mn} + \text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \text{ в шихте}$$

Полученные зависимости с высокой степенью корреляции описывают-

ся полученными полиномиальными и экспоненциальными уравнениями, представленными в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Полиномиальные и экспоненциальные уравнения зависимости содержания кремния, марганца и алюминия в конечном сплаве от соотношения $(\text{Mn}+\text{Fe}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) / C_{\text{ТВ}}$ и $\text{Mn} / (\text{Mn}+\text{Fe}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ в исходной шихте

Уравнения	R
$Y_{\text{Si}} = -5,405 x_1^2 + 28,62 x_1 + 3,195$	0,904
$Y_{\text{Al}} = 2,713 x_1^2 + -25,576 x_1 + 61,029$	0,907
$Y_{\text{Mn}} = 3,5918 x_1^2 + -6,0204 x_1 + 14,914$	0,910
$Y_{\text{Si+Al}} = 2,69 x_1^2 + 3,047 x_1 + 64,22$	0,931
X_1 – Соотношение $(\text{Mn}+\text{Fe}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) / C_{\text{ТВ}}$	
$Y_{\text{Si}} = -113,74 x_2^2 + 62,396 x_2 + 32,558$	0,918
$Y_{\text{Al}} = 26,786 e^{-4,5394 x_2}$	0,693
$Y_{\text{Mn}} = -142,58 x_2^2 + 160,92 x_2 + 4,6555$	0,953
$Y_{\text{Si+Al}} = 64,62 e^{-1,1585 x_2}$	0,763
X_2 – Соотношение $\text{Mn} / (\text{Mn}+\text{Fe}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$	

Данные уравнения получены и 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 содержания глинозема в золе 20-35% высокозольного угля.

5.3. Крупно-лабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из высокозольных углей Тениз-Коржункольского угольного бассейна в электропечи мощностью 0,2 МВ·А

Проведенный сравнительный анализ в четвертой главе свойств углестого сырья различных угольных месторождений, имеющих соответствующий химический состав золы, для выплавки алюмосиликомарганца показал, что наиболее технологичными являются высокозольные угли угольных разрезов «Борлы» и «Сарыадыр» Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов. Углистые породы этих месторождений обладают высокой температурой плавления золы, пониженной склонностью к спеканию и сравнительно низким значением электропроводности [157, 158]. Технологичность использования высокозольных углей месторождения Борлы показана проведенными испытаниями. Что касается высокозольных углей месторож-

дения Сарыадыр, то они отличаются более высокими значениями пористости, что положительно может отразиться на газопроницаемости шихты.

Вещественно-петрографический состав характеризуется значительным присутствием минеральных примесей, которые представлены преимущественно тонкодисперсным слюдисто-глинистым материалом, тесно взаимосвязанным с органической частью угля [130].

С целью установления принципиальной возможности получения алюмосиликомарганца из низкофосфористых углей месторождения Сарыадыр были проведены крупнолабораторные испытания.

В качестве шихтовых материалов использовали высокозольный уголь месторождения Сарыадыр (Акмолинская обл., Казахстан), который малоприменим в энергетических целях, и высококремнистую марганцевую руду месторождения Западный Камыс. Химический состав и технический анализ шихтовых материалов представлен в таблице 5.18.

По гранулометрическому составу высокозольный уголь соответствовал фракциям +30-40 мм, а марганцевая руда +20-30 мм. Такой относительно однородный фракционный состав компонентов шихты обусловил возможность удовлетворительного их смешения.

Опытные испытания были разбиты на 5 периодов при рабочем напряжении 24,5 и 36,8 В. В каждом периоде изменяли навеску добавок марганцевой руды. Работа печи в целом характеризовалась равномерной газопроницаемостью шихты на колошнике по всей поверхности, глубокой посадкой электрода и относительно устойчивым электрическим режимом. Шихта сходила самосходом, что подтверждало наличие под электродом газовой полости. Разделка леточного отверстия не вызывала затруднений, металл выходил активно.

Таблица 5.18 – Химический состав и результаты технического анализа шихтовых материалов

Материал	Состав, масс. %										
	A ^c	V ^c	W	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P _{общ}	TiO ₂
Высокозольный уголь	44,2	20,7	1,8	–	4,6	61,3	28,7	1,4	1,0	0,02	0,5
Руда марганцевая	–	–	0,7	25,5	9,5	29,8	1,8	8,1	0,4	0,07	–

Технико-экономические показатели выплавки алюмосиликомарганца с использованием сарыадырских углей представлены в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Технико-экономические показатели выплавки алюмосиликомарганца

Показатели	Варианты плавков				
	1	2	3	4	5
	балансовый период				
Количество выпусков	6	7	7	5	7
Задано шихты, кг					
уголь высокозольный	102,5	140	120	120	100
руда марганцевая	60	64	45	42	37
Получено сплава, кг	48,2	52,9	36,8	37,1	34,4
Средняя масса выпуска, кг	8,0	7,6	5,3	7,4	4,9
Средний состав (масс. %) сплава					
Si	33,2	33,1	31,1	34,6	37,3
Al	10,6	14,5	15,1	15,0	15,8
Mn	27,4	26,4	23,1	23,3	17,7
Fe	22,7	20,6	26,6	18,2	21,6
P	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Ca	0,13	0,61	1,12	1,77	1,74
C	0,02	0,19	0,09	0,17	0,07
S	0,001	0,006	0,003	0,005	0,004
Расход материалов на 1 т сплава, т:					
уголь высокозольный	2,13	2,65	3,26	3,23	2,91
руда марганцевая	1,24	1,21	1,22	1,13	1,08
Электроэнергии, МВт·ч/т	5,81	6,96	9,13	7,55	9,77
Извлечение в сплав, %:					
Si	75,2	84,9	77,0	86,1	87,5
Al	71,0	81,9	69,1	78,2	80,0
Mn	86,0	87,4	74,5	88,5	88,2
Fe	97,5	98,0	98,4	98,1	95,7
P	39,7	50,4	42,3	54,2	57,3
Ca	1,7	7,5	13,2	22,2	23,2

Таким образом, плавка алюмосиликомарганца характеризуется полным восстановлением всех основных элементов руды и золы угля, высокой степенью их извлечения в сплав при низком расходе шихтовых материалов на 1 т сплава.

Процесс выплавки алюмосиликомарганца бесшлаковый, однако при

неправильной дозировке шихты (при недостатке углерода) незначительное количество шлака (до 5% от массы металла) появляется в виде налёта 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.

Во втором варианте плавки (периоде) относительно низкий выход сплава объясняется ухудшением хода печи, связанного с неполадкой оборудования и некоторым уходом в карбидный режим. Необходимо отметить, что специфичность технологии выплавки данного комплексного сплава не позволяет выходить с первых выпусков в стабильный легко регулируемый режим. Поэтому в балансовом периоде не учитывались первые выпуски.

При этом средний химический состав отобранного металла с козла после остановки печи имел следующий состав в %: кремния-45,4; алюминия-5,8; марганца-8,1; углерода-4,0; серы-0,1; фосфора-0,01 остальное железо.

Средний химический состав остывшего расплава показал следующие результаты в %: SiO_2 -63,5; Al_2O_3 -24,1; CaO -14,5; MgO -1,0; P_2O_5 -0,2; $\text{Mn}_{\text{общ}}$ -4,8; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ -1,5; $\text{C}_{\text{общ}}$ -11,5; $\text{S}_{\text{общ}}$ -0,6. Относительно невысокие показатели, достигнутые в первом и третьем периодах, объясняются аварийными остановками печи вследствие технических неполадок оборудования.

При анализе и обработке данных пяти периодов по выплавке алюмосиликомарганца выявлена зависимость содержания алюминия, кремния и марганца в конечном продукте от соотношения содержаний $(\text{Mn}_x\text{O}_y + \text{Fe}_x\text{O}_y + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{C}_{\text{ТВ}}$ в исходной шихте (рисунок 5.6).

Из графика зависимости содержания кремния, марганца и алюминия в сплаве от соотношения содержаний $(\text{Mn}_x\text{O}_y + \text{Fe}_x\text{O}_y + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{C}_{\text{ТВ}}$ в шихте следует, что при выплавке алюмосиликомарганца из углей месторождения Сарыадыр наиболее благоприятным является диапазон x 1,9-2,15.

Полученные уравнения коррелируют для шихтовых материалов с содержанием в марганцевой руде 20-27% Mn, 25-35% SiO_2 и при зольности угля 40-50% с содержанием в золе угля глинозема в пределах 20-35%.

При изучении электрического режима выплавки во всех периодах работа печи характеризовалась относительно устойчивым электрическим режимом без явных нарушений хода процесса выплавки.

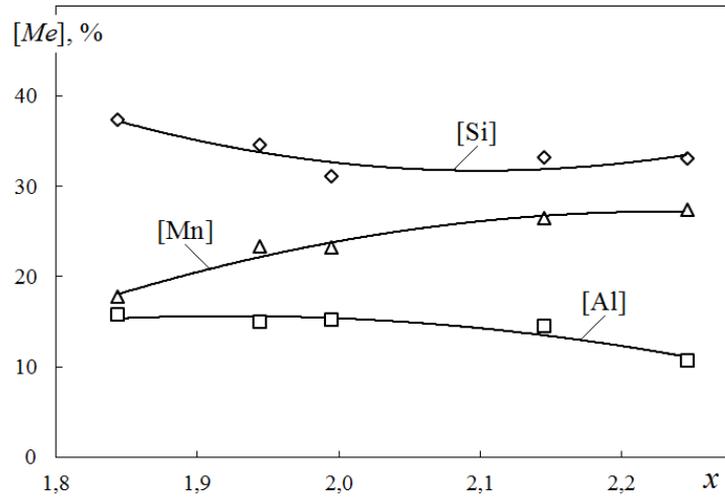


Рисунок 5.6 – Содержание кремния, марганца и алюминия в сплаве в зависимости от величины отношения $x = (\text{Mn}_x\text{O}_y + \text{Fe}_x\text{O}_y + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / C_{\text{ТВ}}$ в шихте: $y_{\text{Si}} = 70,15x^2 - 298,42x + 349,64$ (R-0,699); $y_{\text{Al}} = -22,867x^2 + 83,685x - 60,997$ (R-0,741); $y_{\text{Mn}} = -64,676x^2 + 289,9x - 297,64$ (R-0,967), где R - коэффициент корреляции

Степень извлечения компонентов шихты в сплав зависит также от электрического режима плавки, в частности, от глубины посадки электрода, определяемой соотношением силы тока и напряжения (рисунок 5.7).

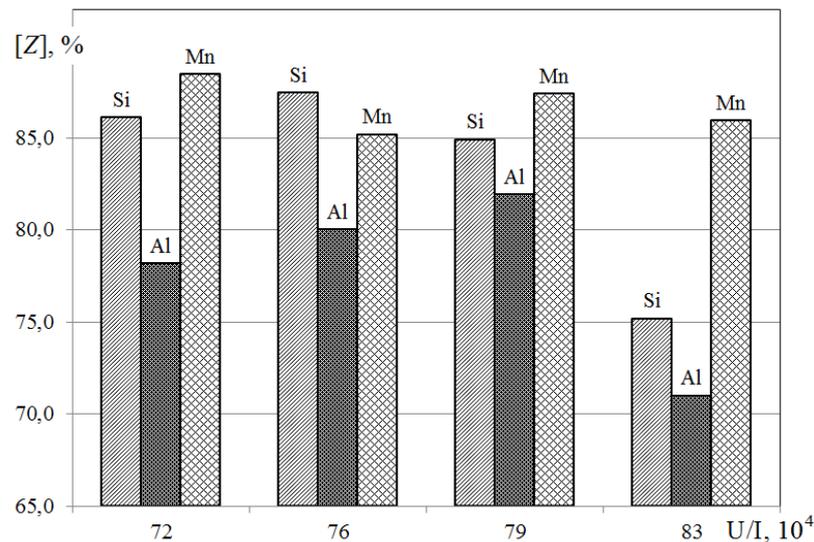


Рисунок 5.7 – Зависимость степени извлечения [Z] основных элементов в сплав от отношения рабочего напряжения к силе тока

По зависимости извлечения основных элементов в сплав Z от отношения рабочего напряжения к силе тока выявлен оптимальный интервал этой

величины в пределах 72×10^4 - 80×10^4 . В этом интервале отношения рабочего напряжения к силе тока достигаются наиболее высокие технико-экономические показатели выплавки сплава.

Установлено, что соотношение минеральной составляющей шихты к твердому углероду в интервале 1,9-2,15 и отношение рабочего напряжения к силе тока 72×10^4 - 80×10^4 являются оптимальными для технологии выплавки алюмосиликомарганца из угля месторождения Сарыадыр зольностью 43-45%.

Таким образом, проведением крупно-лабораторных испытаний установлена принципиальная возможность получения алюмосиликомарганца с высокими технико-экономическими показателями выплавки из отвальных низкофосфористых углей месторождения Сарыадыр и некондиционной марганцевой руды месторождения Западный Камыс [176, 177].

5.4. Металлографическая и рентгенофазовая оценка сплава алюмосиликомарганец

Как известно [82], традиционно раскисление стали производят механической смесью ферросилиция, ферросиликомарганца, ферромарганца и алюминия, при котором в значительных количествах расходуется чушковый алюминий и происходит высокий угар кремния и марганца. По своей структуре плотный (кусковой) алюмосиликомарганец, проникая в объем жидкой стали, реагирует только с растворенным в ней кислородом. Отсюда у этого нового сплава наряду с его дешевизной проявляется способность обеспечивать низкий угар алюминия и кремния и более глубокую очистку стали от неметаллических включений. Помимо этого сплав обладает модифицирующим эффектом, что не только способствует удалению серы, фосфора и других вредных примесей при относительно небольших затратах, но и изменяет природу и характер распределения неметаллических включений (оксидов и сульфидов), улучшает структуру металла.

С целью изучения микроструктуры и фазового состава опытного сплава алюмосиликомарганца была проведена металлографическая и рентгенофазовая оценки.

Объектом исследования были представительные пробы опытного сплава со структурой, сформированной при обычных скоростях охлаждения (естественное охлаждение).

Отобранные пробы были залиты в эпоксидную смолу для изготовления микрошлифов. Шлифы изучали на оптических и на сканирующем электронном микроскопе JEOL – 7001F, оборудованной волновым и энергодисперсионными анализаторами. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом. Параллельно исходные пробы сплава подвергали рентгенофазному исследованию на дифрактометре ДРОН – 4 – 07, снабженного аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений.

Макроскопически образцы опытного сплава идентичны промышленному высокомарочному ферросиликоалюминию марок ФС45А20, ФС55А25. При анализе были использованы макро- и микроскопические исследования проб сплава алюмосиликомарганец и данные химического и рентгенофазового анализов. Предварительно изготовленные микрошлифы изучались в отраженном свете на микроскопе Neophot-21. Химический состав использованных образцов сплава представлен в таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Химический состав опытных образцов алюмосиликомарганца

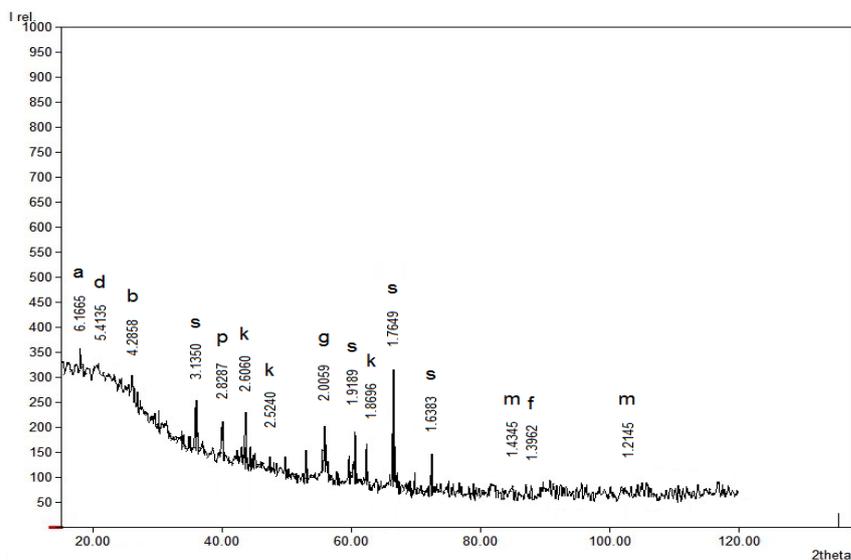
Номер пробы	Химический состав, масс. %								
	Si	Al	Mn	Fe	Ca	Mg	C	S	P
AlSiMn – 1	45,45	23,85	14,98	6,59	0,59	0,36	0,564	0,001	0,069
AlSiMn – 2	40,73	13,52	23,71	12,27	0,99	0,05	0,130	0,003	0,050
AlSiMn – 3	42,03	12,79	17,06	20,93	0,20	0,23	0,096	0,003	0,052

На изломе образцы сплава имеют цвет от серебристо-серого до серебристо светло-серого тона, структура мелкозернистая однородная. С повышением в них содержания кремния проявляются крупнокристаллические зерна в виде пластин, что свойственно кремнистым сплавам алюмосиликомарганца. Для выявления присутствующих фаз в исследуемых образцах алюмосиликомарганца были сняты дифрактограммы.

Фазовый анализ провели путём сравнения экспериментальных и теоретических (оцениваемых и табличных) значений интенсивности линий. Совпадения опытных табличных значений d/n межплоскостных расстояний относительной интенсивности интерференционных линий позволило однозначно идентифицировать присутствующие в образцах фазы (рисунки 5.8 и 5.9).

Наиболее ярко выраженными фазами являются чистый кремний (структурно-свободный кремний) и фазы, в которых присутствуют алюминий, кремний и железо в соотношениях, соответствующих формулам –

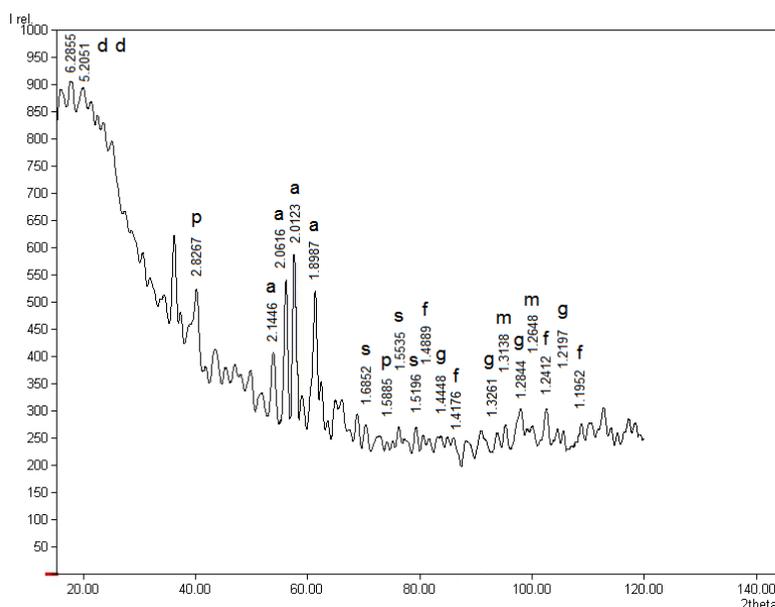
$Al_2Fe_3Si_4$, $Al_{2.7}FeSi_{2.3}$, Fe_2Si , $MnSi$ и $FeSi$ (алюмосилициды и силициды марганца и железа).



a – $Al_2Fe_3Si_4$; d – SiO_2 ; b – $Al_{2.7}FeSi_{2.3}$; s – Si; p – MnP; k – FeO_3Si ;
g – Fe_2Si ; m – MnSi; f – FeSi

Рисунок 5.8 – График, характеризующий отношение интенсивности к углу $2\theta(\theta)$ интерференционных линий (сплав №1)

В образце сплава состава №1 выявлено присутствие алюмосилицидов железа в двух модификациях – $Al_2Fe_3Si_4$ и $Al_{2.7}FeSi_{2.3}$, и структурно-свободного кремния, что объясняется высоким содержанием кремния и алюминия в составе сплава.



a – $Al_2Fe_3Si_4$; d – SiO_2 ; s – Si; p – MnP; g – Fe_2Si ; m – MnSi; f – FeSi

Рисунок 5.9 – График, характеризующий отношение интенсивности к углу $2\theta(\theta)$ интерференционных линий (сплав №3)

Микроструктура алюмосиликомарганца состава №1 приведена на рисунке 5.10 и в таблице 5.21. Из данных таблицы 5.21 следует, что в общей площади микрошлифа в значительных количествах содержатся кремний, алюминий, углерод и присутствует также марганец и железо.

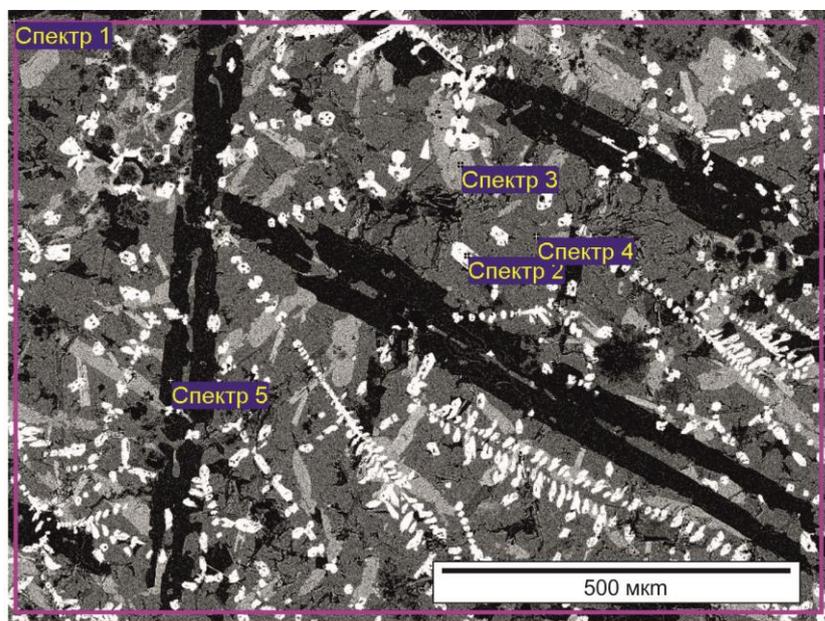


Рисунок 5.10 – Микроструктура сплава №1

Таблица 5.21 – Химический состав фаз (в атомных %) в точках анализа (рис. 5.10)

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

В незначительном количестве присутствует кальций (точки анализа 1, 2, 3). В спектре 3 наблюдается высокое содержание кремния, алюминия, марганца и железа, объясняющаяся скоплением алюмосилицидов и силицидов марганца и железа. В спектре 5 наблюдается явно выраженное присутствие карбидов кремния, объясняемое лёгкой закарбиженностью сплава, что в свою очередь показывает возможность получения данного сплава при некотором избытке восстановителя в навеске шихтовых материалов.

На рисунке 5.11 и в таблице 5.22 представлена микроструктура алюмосиликомарганца состава №3.

В точке анализа 1 (спектр 1) в значительном количестве присутствуют кремний, углерод, алюминий, марганец и железо, а также в незначительном количестве кальций. Из данных таблицы 5.22 также следует, что при конечном формировании состава комплексного сплава в нем присутствуют в том или ином количестве карбиды кремния.

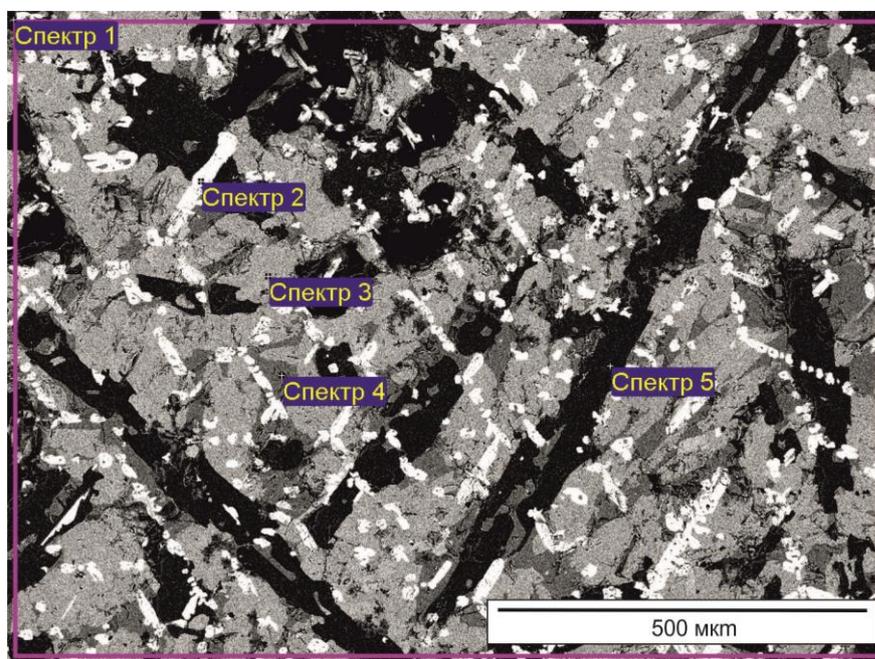


Рисунок 5.11 – Микроструктура сплава №3

Таблица 5.22 – Химический состав фаз (в атомных %) в точках анализа (рис. 5.11)

Спектры	C	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	34,8	8,9	44,3	0,2	7,2	4,5
Спектр 2	69,5	7,6	22,2	0,1	0,4	0,2
Спектр 3	69,2	2,4	16,3	0	8,6	3,4
Спектр 4	62,8	14,7	15,7	0	3,5	3,3
Спектр 5	50,5	0,1	49,4	0	0	0

Необходимо отметить, что из-за специфики проведения экспериментов и оборудования в полученных результатах на сканирующем электронном микроскопе содержание углерода во всех пробах было завышенным [178].

Таким образом, 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 по рентгеноструктурным данным: 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).

5.5. Сравнительный металлографический анализ стали рядовых марок, раскисленной комплексным сплавом и традиционными ферросплавами

Полученный сплав алюмосиликомарганец был использован при раскислении стали марки 3сп. Опыты по раскислению проводили в лабораторных условиях в печи Таммана. Химические составы алюмосиликомарганца, использованного при раскислении, приведены в таблице 5.23.

Таблица 5.23 – Химический состав алюмосиликомарганца, масс. %

Проба	Mn	Si	Al	Fe	Ca	P	Mg	C	S
AlSiMn-1	23,71	40,73	13,52	17,87	0,99	0,05	0,05	0,13	0,003
AlSiMn-2	17,06	42,03	12,79	24,75	0,20	0,05	0,02	0,09	0,003

Результаты химического анализа проб конструкционной стали марки 3сп по различным вариантам раскисления представлены в таблице 5.24.

Таблица 5.24 – Химические составы сравнительного и опытного металла

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

Исследование образца литой стали 3сп (проба №1) из конвертера

Для проведения металлографического исследования стали марки 3сп текущего производства были отобраны пробы в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ) АО «АрселорМиттал Темиртау» после обработки металла на установке ковш-печь и подготовлены образцы сечением 25x15 мм.

Для микроскопических исследований были подготовлены образцы по стандартной методике приготовления шлифов с применением автоматического шлифовально-полировального станка «EcoMet 250/300», включающей следующие операции:

- 1) механическое шлифование стали на абразивных полотнах с абразив-

ными зернами размерами от 100 мкм до 5 мкм;

2) полирование на алмазных пастах зернистостью 20/14,10/7,7/5, 5/3, 2/1;

3) полирование на войлоке с добавлением водной суспензии оксида хрома Cr_2O_3 .

Металлографические исследования проведены на микроскопе «Olympus BX51 TRF» методами световой микроскопии при увеличении $\times 200$ и $\times 500$. Изучение неметаллических включений (НВ) опытных образцов конструкционной стали 3сп проводили на слитках, охлажденных в печи. Общий вид неметаллических включений представлен на рисунке 5.12.



Рисунок 5.12 – Общий вид неметаллических включений, $\times 200$

При общем просмотре шлифа при увеличении $\times 500$ наблюдаются глобулярные неметаллические включения, распределенные как скоплениями, так и единичными глобулами (вюститита) представленными на рисунке 5.13.

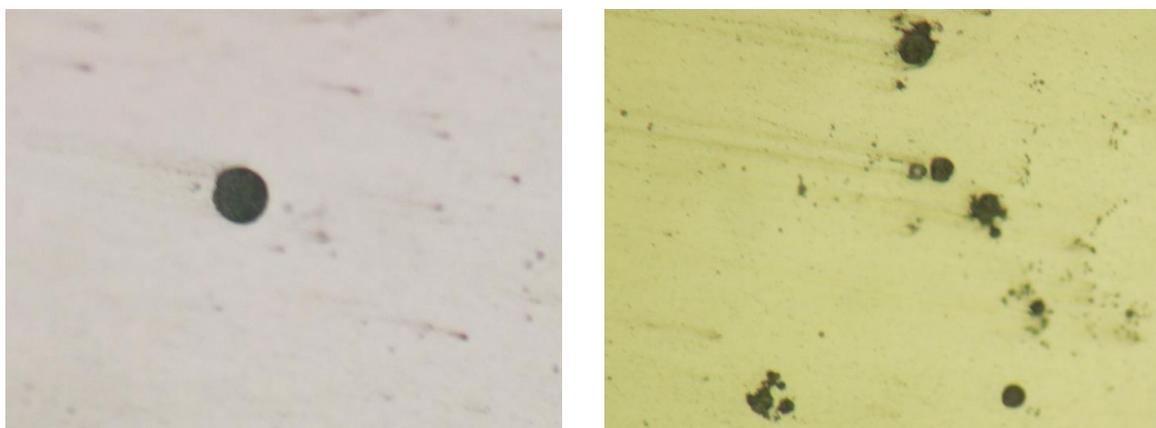


Рисунок 5.13 – Глобулярные включения, $\times 500$

При наблюдении в темном поле включения востита непрозрачны, окаймлены тонкой светящей линией. Наблюдаются небольшие группы глобулярных силикатных стекол темно-серого цвета с кольцевым отсветом и блестящей точкой в центре в виде сростков, а также в виде отдельных глобул, распределенных разрозненно друг от друга, рисунок 5.14 а.

Общая загрязненность неметаллическими включениями составляет 2,5 балла. Структуру стали определяли по ГОСТ 5638-82 (методы выявления и определения величины зерна) травлением образца в 4 %-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

В результате металлографического исследования образца литой стали получена крупнозернистая дендритная структура, рисунок 5.14 б.

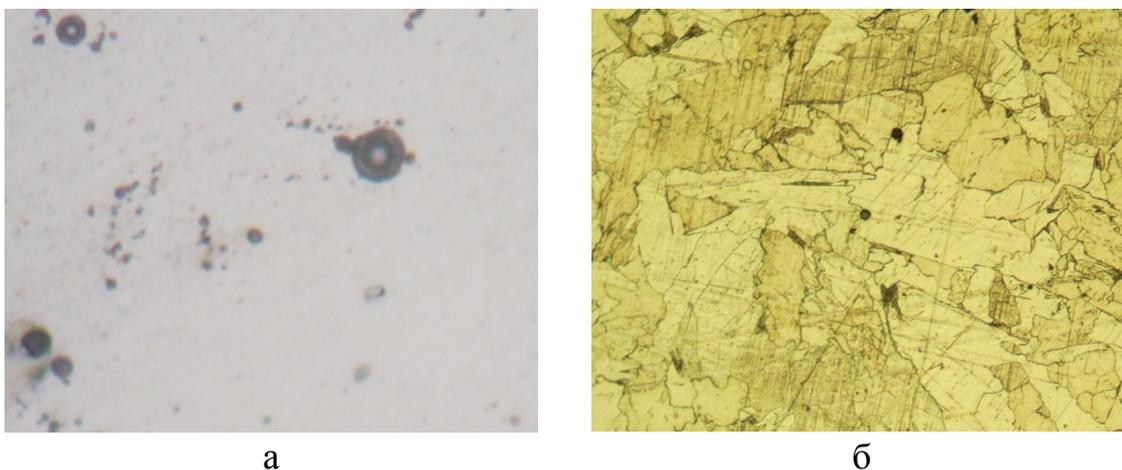


Рисунок 5.14 – а) Силикатные включения, х500; б) Дендритная структура, х200

Исследование образца опытной литой стали Зсп (проба №2), раскисленной алюмосиликомарганцем

Изучение неметаллических включений опытной стали марки Зсп проводили на слитках, охлажденных в печи. На рисунке 5.15 представлен общий вид неметаллических включений при увеличений х200.

При металлографическом исследовании шлифа под микроскопом в отраженном свете обнаружены кристаллы корунда, неправильной формы и шестиугольников, распределенных в виде единичных дезориентированных зерен и мелких не сомкнутых между собой кристаллов, рисунок 5.16.

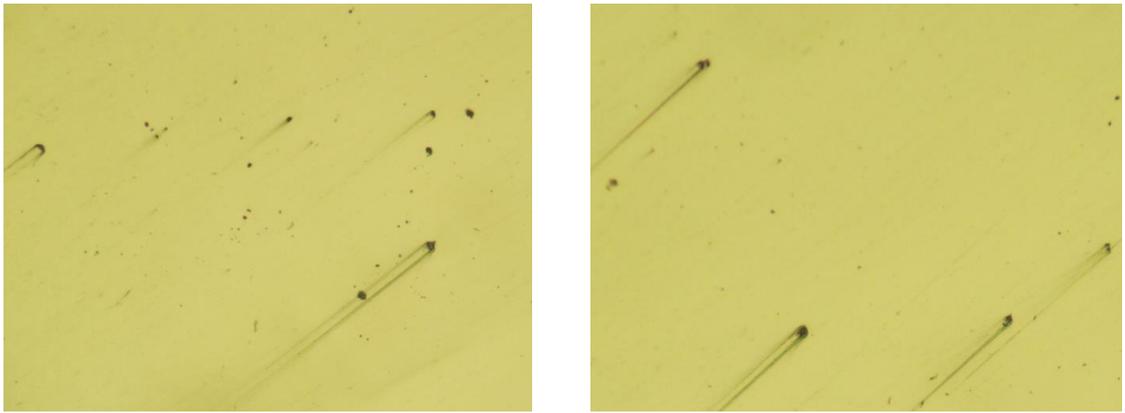


Рисунок 5.15 – Общий вид включений корунда, x200

Кроме корунда в стали имеются единичные включения железной шпинели – герцинита ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) в виде прямоугольных кристаллов правильной кубической формы, а также сульфидов.

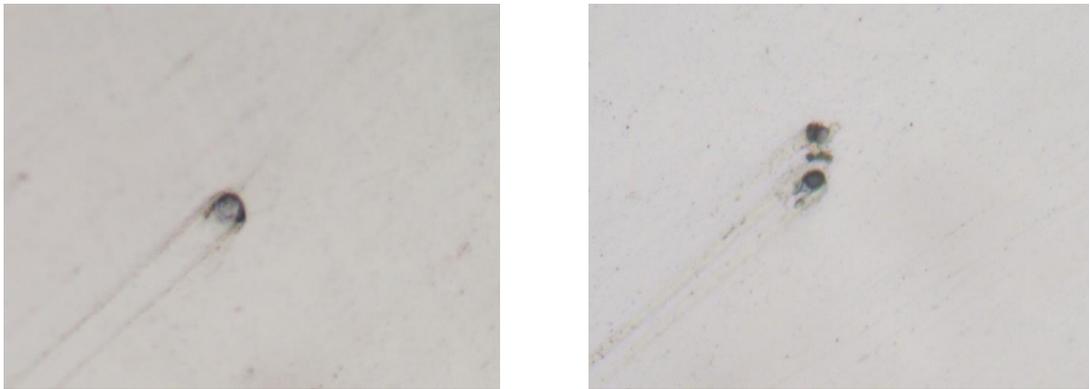


Рисунок 5.16 – Включения корунда (Al_2O_3), x500

Общий балл загрязненности неметаллическими включениями составил 2 балла. Структура стали представлена дендритным строением, рисунок 5.17.

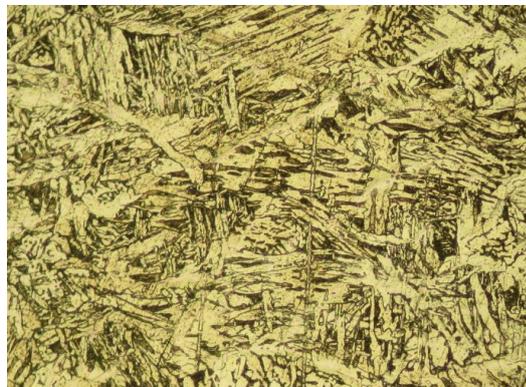


Рисунок 5.17 – Дендритная структура, x200

Исследование образца опытной литой стали 3сп (проба №3) раскисленной алюмосиликомарганцем

На рисунке 5.18 представлен общий вид неметаллических включений при увеличении $\times 200$.

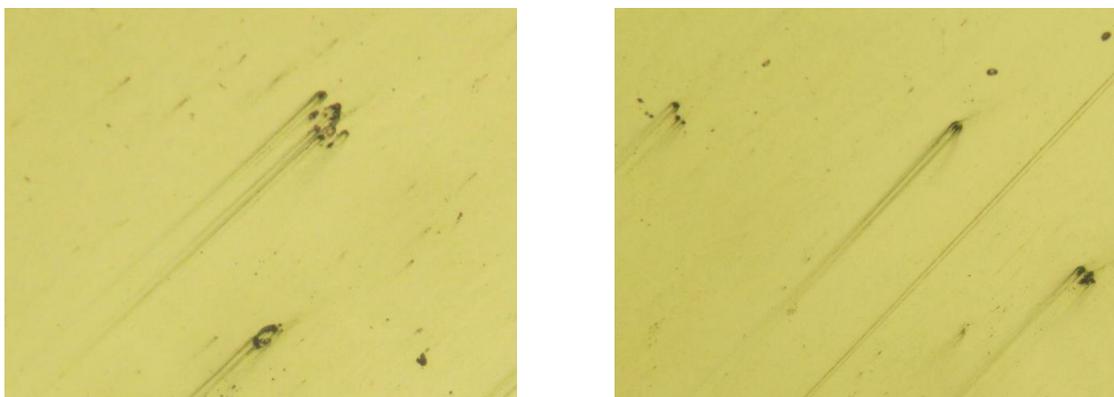


Рисунок 5.18 – Общий вид скоплений корунда, $\times 200$

Микроскопическое исследование неметаллических включений в опытной стали 3сп (проба №3) показало, что в литой стали неметаллические включения состоят из остроугольных продуктов раскисления алюминием – корунда Al_2O_3 , распределенных в стали скоплениями, рисунок 5.19 а), а также мелких включений силикатных стекол б).

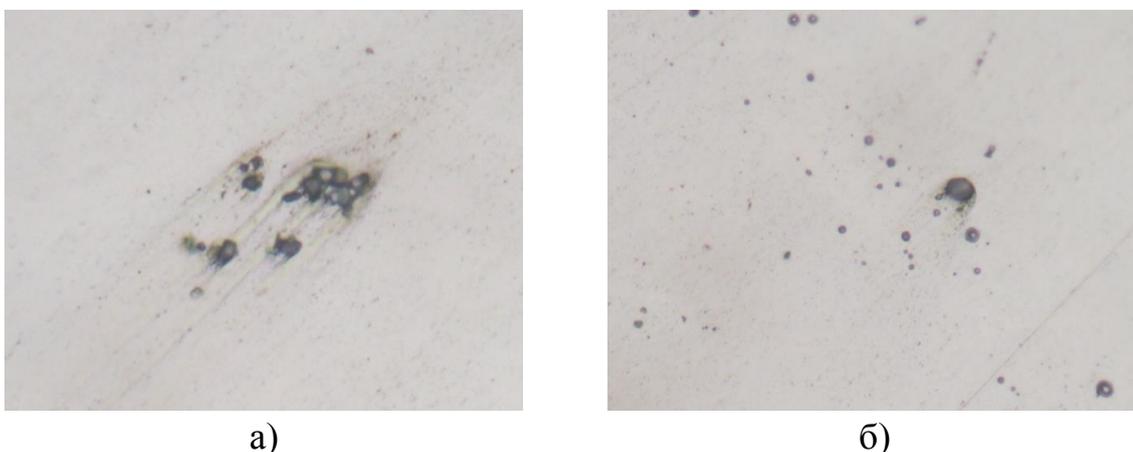


Рисунок 5.19 – а) Зерна корунда, $\times 500$; б) Скопление силикатных стекол, $\times 500$

Общий балл загрязненности неметаллическими включениями составил 2 балла. Структура стали представлена дендритным строением, рисунок 5.20.

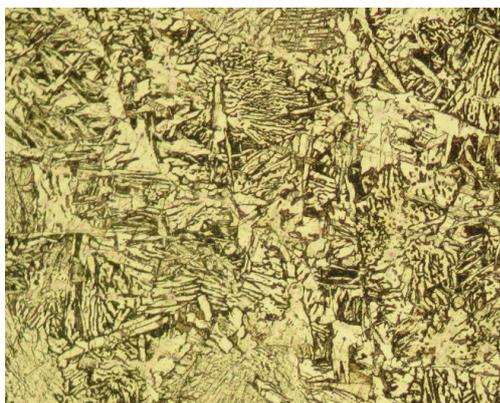


Рисунок 5.20 – Дендритная структура, x500

Таким образом, проведенное металлографическое исследование образцов показало, что опытная сталь, раскисленная комплексным ферросплавом – алюмосиликомарганцем, отличается меньшим количеством неметаллических включений. Микроструктура стали дендритная, характерная для литой стали. Результаты исследований изложены в нашей работе [179].

Выводы

В результате проведенных серий крупнолабораторных испытаний с использованием различных высокозольных углей Центрального Казахстана выявлены следующие положительные особенности разработанной технологии:

1. Впервые в отечественной практике в крупно-лабораторном масштабе отработана по разработанной технологии в Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева технология выплавки нового комплексного ферросплава алюмосиликомарганца с использованием высокозольных углей Карагандинского и Тениз-Коржункольского угольных бассейнов.

2. В качестве восстановителя и основного источника кремния и алюминия используются отвальные низкофосфористые высокозольные угли, мало пригодные в качестве топлива в народном хозяйстве, но обладающие высоким электросопротивлением, позволяющим повысить производительность печи за счет повышения активного сопротивления шихты в ванне печи.

3. Низкосортные высококремнеземистые марганцевые руды, непригодные для производства стандартных марок марганцевых ферросплавов, таких, как ферромарганец, силикомарганец по существующим технологическим схемам, могут быть использованы для выплавки сплава алюмосиликомарганец без дополнительных стадий их обогащения.

4. При производстве сплава алюмосиликомарганца достигается высокий переход основных элементов шихты в сплав (кроме потерь за счет улетучивания) кремния-87%, алюминия-85% и марганца-92%.

5. 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 по рентгеноструктурным данным: 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).

6. 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, составило 2,0 балла, а образца раскисленного традиционным способом составило 2,5 баллов. Микроструктура стали, раскисленной алюмосиликомарганцем, дендритная, характерная для литой стали.

Таким образом, в крупнолабораторных условиях установлена принципиальная возможность получения алюмосиликомарганца, по химическому составу отличающегося высоким содержанием алюминия в сравнении с аналоговыми работами. Себестоимость сплава ниже за счет использования дешевых отвальных углей и низкосортной марганцевой руды. В алюмосиликомарганце совмещены три элемента, используемые в массовом производстве стали для раскисления и легирования. Этот сплав может найти применение при производстве стали, а также для получения рафинированных сортов ферромарганца. Акт о проведении крупно-лабораторных испытаний по выплавке алюмосиликомарганца представлен в приложении.

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

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 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Дж/моль: $\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Si} = -81966,27$; $\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = -940668,95$;

- стандартная энтропия бинарных соединений FeAl , Fe_2Al_5 , FeAl_3 , Fe_3Al , FeAl_2 , MnAl_4 , MnAl_6 , Fe_2Si и $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Дж/(моль·К): $S_{298,15}^0 \text{FeAl} = 56,7$; $S_{298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Al}_5 = 197,5$; $S_{298,15}^0 \text{FeAl}_3 = 110,9$; $S_{298,15}^0 \text{Fe}_3\text{Al} = 134,2$; $S_{298,15}^0 \text{FeAl}_2 = 83,4$; $S_{298,15}^0 \text{MnAl}_4 = 146,3$; $S_{298,15}^0 \text{MnAl}_6 = 194,6$; $S_{298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Si} = 78,1$; $S_{298,15}^0 \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = 612,7$;

- выведены уравнения температурной зависимости теплоёмкости в интервале температур от $298,15^\circ\text{K}$ до температуры плавления для соединений в системе Fe-Al, MnAl_4 , MnAl_6 , Fe_2Si , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ в твёрдом состоянии;

- определены значения теплоёмкости в жидком состоянии для соединений, входящих в четверную систему Fe-Si-Al-Mn, Дж/(моль·К): $C_{p, \text{FeAl}}^{\text{жк}} = 72,0$; $C_{p, \text{Fe}_2\text{Al}_5}^{\text{жк}} = 236,8$; $C_{p, \text{FeAl}_3}^{\text{жк}} = 133,9$; $C_{p, \text{Fe}_2\text{Si}}^{\text{жк}} = 111,7$; $C_{p, \text{Fe}_5\text{Si}_3}^{\text{жк}} = 294,1$; $C_{p, \text{FeSi}}^{\text{жк}} = 70,7$; $C_{p, \text{FeSi}_2}^{\text{жк}} = 100,4$; $C_{p, \text{MnAl}_4}^{\text{жк}} = 169,9$; $C_{p, \text{MnAl}_6}^{\text{жк}} = 231,8$; $C_{p, \text{MnSi}}^{\text{жк}} = 75,7$; $C_{p, \text{Mn}_5\text{Si}_3}^{\text{жк}} = 319,2$; $C_{p, \text{Mn}_3\text{Si}}^{\text{жк}} = 167,8$; $C_{p, \text{Fe}_3\text{Al}}^{\text{жк}} = 154,0$; $C_{p, \text{Fe}_3\text{Si}}^{\text{жк}} = 152,7$; $C_{p, \text{FeAl}_2}^{\text{жк}} = 102,9$; $C_{p, \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}}^{\text{жк}} = 1070,7$;

- определена энтальпия и энтропия плавления соединений четырехкомпонентной системы 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 AlSiMn-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 $560\dots 590^\circ\text{C}$ 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 $600\dots 800^\circ\text{C}$. 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 определяющим 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 сырье 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 положительными результатами крупнолабораторных испытаний технологии выплавки алюмосиликомарганца бесшлаковым способом и получением двух инновационных патентов РК по теме диссертации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Грум-Гржимайло В.Е. Производство стали.- М., ОНТИ НКТП СССР, 1931. с. 408.
2. Кон И. и др. Производство качественных сталей в мартеновских печах на основном подду. М. – Л., Госмашметиздат, 1932. с. 157.
3. Гостев К.М. Практика производства электростали.- М. – Л., Госмашметиздат, 1934. с. 234.
4. Голубев С.Н. Влияние метода производства и состава комплексного раскислителя на свойства стали. – В.кн.: Производство стали. - М., Metallurgizdat, 1956. с. 153.
5. Гершгорн М., Славиковский П. Выплавка комплексных раскислителей АМС бессемеровским способом. - №Известия вузов. Черная металлургия», 1961, №5. С. 17-20.
6. Медведев Г.В., Сवादковская Е.Ф. Получение сплава АМС из джездинской марганцевой руды с использованием экибастузского угля. – «Сталь», 1962, №2. С. 23-25.
7. Медведев Г.В. и др. Сплав для раскисления стали. Авт. Свид. СССР №229573 с приоритетом от 28. II. 1967, МКИ С 21 с; - «Бюлл. изобр.», 1968, №33.
8. Медведев Г.В. и др. Комплексное использование марганцевых руд Центрального Казахстана для выплавки марганцевых сплавов. – В кн.: Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. Тбилиси, Изд-во ИНТИП, 1963. С. 57-60.
9. Медведев Г.В., Волков С.С., Букетов Е.А. и др. Получение сплава АМС из бедной марганцевой руды и высокозольного угля и его применение для раскисления стали. // Сталь. 1968. №10. С. 907-908.
10. Медведев Г.В. и др. О сырьевой базе и технологии Ермаковского завода ферросплавов. - «Вестник АН КазССР», 1968, №4. С. 47-49.
11. Медведев Г.В., Волков С.С., Лаппо С.И., Такенов Т.Д., Букетов Е.А.

и др. Возможность производства сплава АМС из низкосортного сырья и использование его в металлургии. // Сталь. 1970. №7. С. 616-618.

12. Медведев Г.В. и др. Промышленные плавки комплексного сплава АМС в мощной рудотермической печи 16500 кВ·А. – «Труды ХМИ АН КазССР», 1973, т. XXIV. С. 13-16.

13. Букетов Е.А. и др. Раскисление стали сплавом АМС, выплавленных из джездинских бедных марганцевых руд. - «Труды ХМИ АН КазССР», 1969, т VI. С.34-36.

14. Медведев Г.В., Лаппо С.И., Букетов Е.А. и др. Полупромышленные опытные плавки сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) на джездинской и каражальской марганцевых руд и экибастузского угля. // Труды Химико-металлургического института АН КазССР. Алма-Ата: Наука. 1969. т. 10. С. 144-151.

15. Волков С.С. и др. Использование электротермического сплава АМС для раскисления стали при выплавке ее в большегрузных мартеновских печах. – «Труды ХМИ АН КазССР», 1970, т. XIV.

16. Букетов Е.А. и др. Комплексное использование марганцевых руд. – «Бюлл. ЦНИИЧМ», 1969, №25. С. 57-61.

17. Курнаков Н.С. Электрометаллургия стали, чугуна и ферросплавов. Л., Металлургиздат, 1934. с. 257.

18. Беляев А. М., Рапопорт М. Б., Фирсанова Л. А. Электрометаллургия алюминия М., Металлургиздат, 1953. с. 720.

19. Мчедлишвили В.А. и др. Исследование влияния раскисления комплексными сплавами на качество трубной стали. Тбилиси, Изд-во ИНТИП, 1966.

20. Cervinka Milos. Производство комплексных раскислителей Fe-Mn-Si-Al. Martinik – «Hutnik» (CSSR). 1965, т. 15, №11; Реф. Журн. «Металлургия», 1966, №3.

21. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали. М., Изд-во АН СССР, 1956. с. 161.

22. Гоань-ань-минь, Мчедлишвили В.А., Самарин А.М. Процесс раскисления стали комплексными сплавами кремния, марганца и алюминия. – «Известия АН СССР. ОТН, Metallургия и топливо», 1962, №4. С. 31-39.

23. Казачков И. П. и др. Комплексный раскислитель стали. - «Бюлл. Центрального научно-исслед. ин-та информации и технико-экономических исследований черной металлургии», 1966, №17. С. 17-21.

24. Исупов В.Ф., Фадеев И.Г. //Сталь. 1965. №7. С. 615.

25. Михайлов Э. Н., Якушев А. М., Кудрин В. А. Исследования раскислительной способности комплексных раскислителей. - «Известия вузов. Черная металлургия», 1979, №5. С. 47-50.

26. Микиашвили Ш. М. К вопросу оптимального состава раскислительного сплава типа АМС. - «Сообщения АН ГрузССР», 1960, т. XXV, №1. С. 56-58.

27. Морозов А. Н., Строганов А. И. Раскисление мартеновской стали. М., Metallургиздат, 1955. 256 с.

28. Шульте Ю. А. Неметаллические включения в электростали. М., «Metallургиздат», 1964. с. 207.

29. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М., Metallургиздат, 1963. с. 820.

30. Андерсон Д. Удаление включений, образующихся при комплексном раскислении марганцем, кремнием и алюминием. – «Экспресс-информация ЧМ», 1971, №10. С. 23-25.

31. Поволоцкий Д.Я. // Теория и практика интенсификации процессов в конвертерах и мартеновских печах. М., 1965. С. 395-403.

32. Джулухидзе А.Г., Кекелидзе М.А. Производство и применение марганцевых ферросплавов. Тбилиси, Изд-во ИНТИП, 1968.

33. Камалов П.Г., Гохман Е.В. Ферросплавная промышленность капиталистических стран (технико-экономический обзор). М., Черметинформация, 1968. С.13-17.

34. «Экспресс-информация Центрального научно-исслед. Ин-та инфор-

мации и технико-экономических исследований черной металлургии», 1974, серия 5, вып.4. С.13-15.

35. Мелик-Степанова А.Г. Использование высокозольных углей Экибастузского месторождения. – В кн.: Обогащение и брикетирование углей. Вып. 7. М., Углетехиздат, 1958. с. 234.

36. Халтурин А.И., Омаров С.Т. Общая химико-технологическая характеристика экибастузских углей. – «Известия АН КазССР. Серия химическая», - 1957. - вып. 2. – С. 9-11.

37. Медведев Г.В., Такенов Т.Д. Сплав АМС. Алма-Ата: Наука. 1979. 140 с.

38. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата: Наука. 1988. 208 с.

39. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Том 5. Угольные бассейны и месторождения Казахстана. Книга 1. Бассейны и месторождения палеозойского возраста. – М.: Недра, 1973. – 720 с.

40. Геология СССР. Центральный Казахстан. Под редакцией Е.А. Козловского. – Москва: Недра, 1989. – Кн. 1, Том 20. – 541 с.

41. Есенов Ш., Кунаев Д., Мухамеджанов С. Недра Казахстана. Алма-Ата: Казахстан. 1968. 468 с.

42. Григорьев В.М., Борисенко Л.Ф., Кравченко Г.Г. и др. Справочник по рудам черных металлов для геологов. М.: Недра. 1985. 287 с.

43. Медведев Г.В., Лаппо С.И., Букетов Е.А., Габдуллин Т.Г. и др. Перспективы использования марганцевых руд Казахстана. // Труды Химико-металлургического института АН КазССР. Алма-Ата: Наука. 1972. т. 13. С. 135-149.

44. Букетов Е.А., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Металлургическая переработка марганцевых руд Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука. 1979. 184 с.

45. Гасик М.И. Электротермия марганца. Киев. «Техника», 1979. -с.168.

46. Святов Б.А., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О. Становление и разви-

тие марганцевой отрасли Казахстана. Алматы: Искандер. 2002. 416 с.

47. Жуковский В.И., Хамзин Б.С. Состояние и перспективы расширения сырьевой базы железа и марганца Центрального Казахстана //Материалы научн.-практ. конф. «Сырьевая база черной металлургии Казахстана». – Караганды, 2003. – С. 20-25.

48. Гасик М.И. Марганец. - М.: Металлургия, 1992, - 608 с.

49. Разработка сквозной технологии переработки некондиционных железомарганцевых руд с получением товарного концентрата и стандартных марок марганцевых сплавов: отчет о НИР /ХМИ им. Ж. Абишева. - Караганда, 2006. – 175 с. - гос. регистр. №010РК00053.

50. Дополнение №4 к Контракту №671 от 14 мая 2001 г. на проведение разведки с последующей добычей марганцевых руд месторождения Западный Камыс в Жана-Аркинском районе Карагандинской области между МЭМР РК и ТОО «Арман-100». - Астана, 2008. - С. 31.

51. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. Пер. с англ. – М: Изд. иностранной литературы, 1954. – 419 с.

52. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. Пер. с англ. – М.: Металлургия, Изд. Иностранной литературы, 1982. – 392 с.

53. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М: Химия, 1970. – 520 с.

54. Термодинамические расчёты в металлургии. Справочник / Под ред. Морачевского А.Г., Сладкова И.Б. – М: Металлургия, 1985. – 137 с.

55. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М: Металлургия, 1975. – 416 с.

56. Щукарев С.А. Неорганическая химия. т. 2. М.: Высшая школа, 1974, с. 109 – 127.

57. Григорович В.К. Труды института металлургии им. А.А. Байкова, М.: Металлургия, 1963. вып. 14. с. 155 – 187.

58. Букетов Е.А., Малышев В.П. Термохимия и строение внешних электронных слоёв элементов. I. Уточнение правила термохимической логариф-

мики // Журн. физ. химии. – 1967. – Т. ХLI (41), № 5. – С. 1057-1064.

59. Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С., Фишер А.Я. Справочник по расчётам равновесий металлургических реакций. – М: Металлургиздат, 1963. – 416 с.

60. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. Зефирова А.П. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

61. Капустинский А.Ф. Термохимия и строение атома. Сообщение 1. Правило термохимической логарифмики и теплоты образования галогенидов. Сообщение 2. Правило термохимической логарифмики и теплоты образования окислов и гидридов // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1948. – № 6. – С. 568-589.

62. Капустинский А.Ф., Голутвин Ю.М. Термохимия и строение атома. Сообщение 4. правило термохимической логарифмики роль размеров и характера химических связей // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1951. – № 1. – С. 3-12.

63. Рузинов Л. П., Весёлая Г. Н., Глубокова Т. Н. Извлечение технологической информации из термодинамического расчёта. – М: МЦМ СССР, 1967. – 82 с.

64. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. – Алматы: Рауан, Демеу, 1994. – 256 с.

65. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. и др. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. – Караганда: Гласир, 2008. – 332 с.

66. Налимов А.А. Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: Физматгиз, 1960. 430 с.

67. Ария С.М., Морозова М.П., Щукарев С.А. Энтальпии образования бинарных соединений элементов главной подгруппы V группы. Явление вторичной периодичности // ЖОХ. – 1957. – Т. XXVII, № 5. – С. 1131-1136.

68. Шишокин В.А. Периодический закон и строение атома. Основная и дополнительная периодичность в системе элементов Д.И. Менделеева. – М:

Атомиздат, 1971. – С. 118 – 127 с: ил.

69. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Караганда: Ғылым, 1994. – 373 с.

70. Малышев В.П. Изменчивость подобия химических элементов. – Караганда: Институт физиологии и гигиены труда ЦКО НАН РК, 1995. – 144 с.

71. Протоdjяконов М.М. Свойства порообразующих минералов и их электронное строение. – М: Наука, 1965. – 88 с.

72. Резницкий Л.А. Приближённый метод расчёта теплоты образования неорганических соединений // ЖФХ. – 1961. – Т. XXXV, № 8. – С. 1853 – 1859.

73. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. – М–Л: Химия. – 1965. – Т. 3. – 1005 с.

74. Шишокин В.П. О соотношении между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д.И. Менделеева // Тр. ЛПИ. – 1955. – № 180. – С. 117 – 128.

75. Салина В.А., Байсанов С.О., Касенов Б.К. Методы определения термодинамических функций BaSi_2 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ // Тр. XIII межд. науч. конф. «Современные проблемы электрометаллургии стали». – 2007. – Ч. I. – С. 38-42.

76. Салина В.А. Разработка теоретических основ и технологии получения силикомарганца, легированного барием: Дис. канд. техн. наук. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, 2010. – 164 с.

77. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 262 с.

78. Термодинамические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. – М: Академия Наук СССР, 1970. – Вып. IV, ч. 1, 510 с. – 1971. – Вып. VII. 530 с. – 1972. – Вып. VI, ч. 1, 370 с. – 1974. – Вып. VII, ч. 1, 343 с. – 1979. – Вып. IX. – 574 с.

79. D.R.G. Achar, J. Ruge, and S. Sundaresan. "Joining Aluminum and Steel,
169

Especially by Means of Welding," Aluminum Monography, Aluminum-Verlag, Düsseldorf. 1980. 440 p.

80. L. Pauling. Crystal structure of hexagonal $MnAl_4$. Institute of Science and Medicine, Mill Road, Palo Alto, CA 94306 Contributed by Linus Pauling, January 28, 1987, Proc. Nati. Acad. Sci. USA Vol. 84, pp. 3537-3539, June 1987 Chemistry.

81. Баум Б.А., Акшенцев Ю.Н., Гельд П.В. Плотность и поверхностная энергия жидких сплавов марганца с кремнием, железом и углеродом // ЖПХ. – 1971. – Т. XLIV, № 2. – С. 268 – 273.

82. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. Пер. с нем. – М: Металлургия, 1976. – 480 с.

83. Салина В.А., Байсанов С.О. Оценка стандартной энтропии соединений $BaSi_2$, $Mn_{11}Si_{19}$, Fe_2Si // Вестник НАН РК. – 2010. – № 2. – С. 65- 67.

84. Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Куликова Т.В. и др. Термодинамические характеристики расплавов Fe – Al // Физическая химия и технология неорганических материалов: [Изв. Чел. науч. центра.], 2003. Вып. 2. №19. С. 32 – 36.

85. Денисов В.М., Пингин В.В., Антонова Л.Т., Истомин С.А., Пастухов Э.А., Иванов В.В. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. ISBN 5 – 7691 – 1674 – 9. 267 с.

86. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.

87. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.

88. Дрозин Н.Н. К вопросу расчета энтропии неорганических соединений. // Журнал прикладной химии. 1952. Т. 28. №10. С. 1109 – 1111.

89. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Руководство к выполнению термодинамических расчётов // Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1975. – 66 с.

90. Иванова Л.И. Зависимость между теплоёмкостью твёрдых веществ и

температурой первого фазового перехода // Журн. физ. химии. – 1961. – Т. 35, № 9. – С. 2120 – 2122.

91. Петрушевский М.С., Кочеров П.В., Гельд П.В. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов марганца с кремнием // Журн. физ. химии. 1973. Т XLVII. № 1. С. 274 – 275.

92. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства расплавов марганец – кремний // Расплавы. 1989. № 2. С. 9 – 19.

93. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Ватолин Н.А. и др. Термодинамическая характеристика расплавов Fe–Si // Журн. физ. химии. 1995. Т 69. № 9. С. 1596–1600.

94. Kubaschewski O., Unal H. – High Temperat. – High Pressur. – 1977. – V. 9, № 3. – P. 361 – 365.

95. Ландия Н.А. Расчёт высокотемпературных теплоёмкостей твёрдых неорганических веществ по стандартным энтропиям. – Тбилиси: АН Груз. ССР, 1962. – 222 с.

96. 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.

97. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М: Атомиздат, 1971. – 239 с.

98. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчёта). – Ленинград: Химия, 1987. – 192 с.

99. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. – 1971. – 702 С.

100. Перри Дж. Справочник инженера-химика. – Л: Химия, 1971. – Т. I. – 639 с.

101. 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.

102. 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.

103. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. Под редакцией Новикова И.И. и Рогельберга И.Л. – М.: Metallurgia. 1973. 760 с.

104. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Перевод с англ. Под редакцией Новикова И.И. и Рогельберга И.Л. – М.: Metallurgizdat. Т. II. 1962. 1488 с.

105. Муравьева А. А., Герман Н. В., Заречнюк О. С., Гладышевский Е. И. – В кн.: II Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений. Львов, 1974, с. 35-36.

106. Сидоренко Ф. А., Рабинович Б. С. – Науч. тр./ Уральский политехнический ин-т, 1965, № 144, с. 71 – 73.

107. Струков И. Н., Гельд П. В. – В сб. Физ.-хим. Основы производства стали. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 61-73.

108. Захаров А. М. Диаграммы состояний двойных и тройных систем / Под ред. М.В. Захарова. М.: Metallurgia, 1964. 300 с.

109. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. 2-е изд., переработанное и дополненное. М.: Metallurgia, 1978. 295 с.

110. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Под редакцией О.А. Банных, М.Е. Дрица. М: Metallurgia, 1986. 440 с.

111. Алюминиевые сплавы: Справочник рук-во. Metallovedenie алюминия и его сплавов. – М.: Metallurgia. 1971. С. 105-109; 1983. С. 49-52.

112. Диаграмма состояния систем на основе алюминия и магния: Справочник. М.: Наука. 1977. С. 30-32.

113. Монфольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1979. С. 279-283.
114. Сальдау П. Я., Данилович М. В., Изв. Инст. физ.-хим. анал., 6, 1933; 81; Легкие металлы, 1932, № 9, 12 – 19.
115. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // ЖПХ. 1977. Т. 1. С. 169–171.
116. Senateur J.P., Fruchart R. Compt. Rend. – 1964. – № 258. –P.1524-1525.
117. Коршунов В. А., Гельд П. В. // ФММ. – 1964. – № 17. – С. 292-293.
118. Schwomma O., Nowothy H., Wittmann A. Monatsh. Chem. – 1963. – № 94. – P. 681– 685.
119. Schwomma O., Preisunger A., Nowothy H., Wittmann A. Monatsh. Chem. – 1964. – № 95. – P. 527 – 1537.
120. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Под ред. Л.А. Петровой / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
121. Шведов Л. И., Горецкий Г. П. В кн.: Структура и свойства металлов и сплавов. Минск: Наука и техника, 1974. С. 199–204.
122. H. W. L. Phillips, J. Inst. Metals, 69, 1943, 275 – 291.
123. Поляков О. И., Гасик М. И., Поволоцкий В. Д., Гольдштейн В. Я. Исследование фазового состава сплавов системы Mn-Si-Al. – В кн.: Повышение эффективности производства и качества металлургической продукции. - Тбилиси, 1981, с. 80.
124. Kusma J.B., Nowotni H. Untersuchungen im Dreistoff: Mn-Si-Al. – Monatsh. Chem., 1964, B. 95, No. 4 – 5, S. 1266.
125. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
126. Heath D.L. Mathematical Treatment of Multicomponent Systems // Jour. Amer. Ceram. Soc. – 1957. – Vol. 40, №2. – P. 50-53.
127. Ожогина Е.Г. Минералогические исследования как основа априорной оценки технологических свойств марганцевых руд и оптимизации разра-

батываемых технологических схем // Материалы IV конгресса обогатителей стран СНГ. – М., 2003. – том I. – С. 57-58.

128. Ожогина Е.Г. Технологическая минералогия карбонатных марганцевых руд // Обогащение руд. – М., 2004, №1. – С. 38-42.

129. Ye. Mukhambetgaliyev, 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 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.

130. Мухамбетгалиев Е.К, Байсанов С.О., Байсанов А.С., Жиёмбаева Д.М. Петрографическая оценка высокозольных углей Центрального Казахстана на предмет пригодности для выплавки алюмосиликомарганца. // Материалы IX Мiedzynarodowej Naukowi - praktycznej konferencji «WYKSZTALCENIE I NAUKA BEZ GRANIC – 2013» Przemysl: Nauka i studia. 2013. Vol. 45. С. 21 – 25.

131. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. –М.: ИЛ, 1961. 294 с.

132. Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: АН СССР, 1961. 368 с.

133. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород // Л.: Недра. 1974. – 399 с.

134. Ясыченко С.Ю., Складнева В.М. Применение термического анализа для решения технологических вопросов переработки редкометального сырья. // Термический анализ и фазовые равновесия. Межвуз. сб. науч. тр. Пермь: Перм. ун-т. 1989. С. 10-15.

135. Гаврикова Л.П., Масленникова Г.Н. Комплексный дифференциальный термический анализ – основа для разработки режимов обжига литийсодержащей керамики. // Труды VIII всесоюзной конференции по термическому анализу. Куйбышев: КПТИ. 1983. С. 129-133.

136. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра. 1964. 159 с.

137. Абдулабеков Е.Э., Байсанов С.О., Корсукова И.Я. Исследование процессов спекания методами неизотермической кинетики // Мат-лы между науч.-практ. конф., посв. 80-летию Е.А. Букетова «Академик Е.А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель». Караганды. 2005. Т.3. С.302-306.

138. Байсанов А.С., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж. и др. Определение величины энергии активации фазовых превращений в железомарганцевых рудах // Там же. - С. 76-81.

139. Пилюян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. - 1967. - Т.12, №3. - С.602-604.

140. Пилюян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1966. - Т.2, № 7. - С.1298-1301.

141. Kissinger H.E. // *Analyt. Chem.* - 1957. - Vol. 29. №11. P. 1702.

142. Арсентьев П.П., Падерин С.Н., Серов Г.В. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. М.: Металлургия. 1989. с. 288.

143. Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Зверева Н.В., Федосеев М.С. Определение энергии активации отверждения эпоксиакрилатных лаковых композиций по данным ДТА // Пластические массы. - 1998. - №8. - С.28-30.

144. Зацепин А.Ф., Фотиев А.А., Дмитриев И.А. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным // Журнал неорганической химии. - 1973. - Т.18, №11. - С.2883-2885.

145. Измалков А.Н. Площадь пика как мера теплового эффекта. М., 1984. 35 с. - Деп. в ВИНТИ №2982-В27.

146. Сванидзе Л.К., Загю Т.Н., Кекелидзе М.А. Термические исследования марганцевых окислов, руд и концентратов. // Атлас термограмм (Тбилиси). 1974. 32 с.

147. Сванидзе Л.К., Загю Т.Н., Кекелидзе М.А. Термические исследования марганцевых окислов, руд и концентратов. // Описание термограмм (Тбилиси). 1974. 59 с.

148. Глущенко И.М. Термический анализ твердых топлив. М.: Metallургия. 1968. 192 с.

149. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М.: Metallургия. 1990. 296 с.

150. Агроскин А.А. Физика угля. М.: Недра. 1965. 352 с.

151. Шестак Я. Теория термического анализа. // Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 456 с.

152. Фиалко М.В. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Томск. ун-та. 1981. 110 с.

153. 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 междунар. н-практ. конф. Абишевские чтения-2011 «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» Караганда, 22-23 июня 2011 г. С. 447-448.

154. Сисоян Г.А. Электрическая дуга в электрической печи. М.: Metallургия. 1974. 304 с.

155. Топорец С.А. Влияние минералогического состава минеральных примесей на электропроводность каменных углей. // ДАН СССР. 1958. т. 122. №2. С. 21-23.

156. Жучков В.И., Розенберг В.Л., Ёлкин К.С., Зельберг Б.И. Энергетические параметры и конструкции рудовосстановительных электропечей. Челябинск: Metall. 1994. 192 с.

157. Жучков В.И., Микулинский А.С. Методика определения электрического сопротивления кусковых материалов и шихт. // Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. М.: Наука. 1966. С. 43 – 46.

158. 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.

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

160. Шевченко В.Ф. Совершенствование цехов и оборудования ферросплавного производства. – М: Металлургия, 1997. – 470 с.

161. Поволоцкий Д.Я., Рошин В.Е., Рысс М.А. и др. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 568 с.

162. Тавадзе Ф.Н., Долиашвили И.А. Распад сплавов марганец-углерод. «Известия АН ГССР», 1974, т. XV, №5.

163. Курнаков Н.Н. Исследование распада ферромарганца Зестафонского завода. «Докл. АН СССР», 1943, т. XXXIX, №3.

164. Злобинский Б.М., Иоффе В.Т., Злобинский В.Б. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.

165. Вальтер А.Г. Производство ферросилиция. В кн.: Тр. Всесоюзной конференции по ферросплавам. М.-Л., ОНТИ, 1935.

166. Адылханов Ж.С., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О., Чекимбаев А.Ф. Совершенствование технологии выплавки ферросиликоалюминия // Вестник КарГТУ. – 2008. С. 30-32.

167. 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.

168. 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.

169. 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.

170. 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.

171. 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.

172. 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.

173. 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.

174. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. «Совершенствование технологии выплавки алюмосиликомарганца» Научно-технический журнал «МЕТАЛЛЫ», г. Москва, 2013. - №6 (ноябрь-декабрь). С. 12-15.

175. E.K. Mukhambetgaliev, S.O. Baisanov, A.S. Baisanov. «Improving the Process of Making Alumosilicomanganese», ISSN 0036_0295, Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2013, No. 11, pp. 816–819. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013. Original Russian Text © E.K. Mukhambetgaliev, S.O. Baisanov, A.S. Baisanov, 2013, published in Metally, 2013, No. 6, pp. 12-15.

176. Мухамбетгалиев Е.К., Байсанов С.О., Роцин 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.

177. 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.

178. 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.

179. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А


 УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ХМИ им. Ж. Абишева
 М.Ж. Толымбеков
 2014 г.

АКТ о проведении крупно-лабораторных испытаний технологии получения алюмосиликомарганца с использованием высокозольных углей разреза «Борлы»

Мы, сотрудники лаборатории «Металлургические расплавы», составили настоящий акт, подтверждающий, что в период с 14.11.2014 г. по 18.11.2014 г. были проведены крупно-лабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца с использованием высокозольных углей разреза «Борлы» и марганцевой руды месторождения «Западный Камыс». Испытания проводили на техническом участке Химико-металлургического института им. Ж. Абишева в руднотермической электропечи с мощностью трансформатора 0,2 МВА.

В качестве шихтовых материалов использовали высокозольные угли различной породной прослойки месторождения «Борлы» (Карагандинская обл., Казахстан) и высококремнистую марганцевую руду месторождения «Западный Камыс». Химический состав и результаты технического анализа исходных сырьевых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав и результаты технического анализа шихты

Материал	Содержание, масс. %									
	A ^c	V ^c	W	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P _{общ}
Углистая порода 1	53,43	17,93	0,44	–	1,17	49,10	39,28	7,15	1,11	0,03
Углистая порода 2	51,38	16,99	0,73	–	1,70	61,87	34,53	1,78	0,54	0,02
Марганцевая руда	–	–	2,80	26,78	7,37	30,44	3,19	0,07	0,012	0,024

Фракционный состав марганцевой руды соответствовал классу крупности 8-16 мм, углистой породы 20-40 мм. Плавку вели непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника и с периодическим выпуском сплава через каждые 2 часа в чугунные изложницы, расположенные каскадом. Количество восстановителя в шихте рассчитывали из условия полного восстановления минеральной части руды и золы угля.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б


 «ПРИТВЕРЖДАЮ»
 Директор ХМИ им. Ж. Абишева
 М. Ж. Толымбеков
 « 07 » _____ 2015 г.

АКТ о проведении крупно-лабораторных испытаний технологии получения алюмосиликомарганца с использованием высокозольных углей разреза «Сарыадыр»

Мы, сотрудники лаборатории «Металлургические расплавы», составили настоящий акт, подтверждающий, что в период с 20.01.2015 г. по 25.01.2015 г. были проведены крупно-лабораторные испытания по выплавке алюмосиликомарганца из высокозольных углей разреза «Сарыадыр» и марганцевой руды месторождения «Западный Камыс». Испытания проводили на техническом участке Химико-металлургического института им. Ж. Абишева в руднотермической электропечи с мощностью трансформатора 0,2 МВА.

В качестве восстановителя использовали высокозольный уголь месторождения «Сарыадыр» (Акмолинская обл., Казахстан), в качестве марганецсодержащего сырья - высококремнистую марганцевую руду месторождения «Западный Камыс». Химический состав и результаты технического анализа исходных сырьевых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав и результаты технического анализа шихты

Материал	Содержание, масс. %										
	A ^c	V ^c	W	Mn _{общ}	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S _{общ}	P _{общ}
Высокозольный уголь	44,20	20,74	1,88	–	4,61	61,32	28,7	1,42	1,08	0,71	0,024
Марганцевая руда	–	–	0,71	26,70	12,61	29,8	1,84	8,1	0,49	0,072	0,07

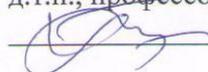
Фракционный состав марганцевой руды соответствовал классу крупности 20-30 мм, высокозольного угля 30-40 мм. Такой относительно однородный фракционный состав компонентов шихты обусловил возможность удовлетворительного их смешения. Испытания по выплавке алюмосиликомарганца вели непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника и с периодическим выпуском сплава через каждые 2 часа в чугунные изложницы, расположенные каскадом. Количество восстановителя в шихте рассчитывали из условия полного восстановления минеральной части руды и золы угля. Корректировку шихты

в зависимости от состояния колошника, летки и выхода сплава проводили изменением навески минеральной составляющей шихты, а именно, марганцевой руды. Шихту загружали вокруг электрода с поддержанием конуса. Металл каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробы для определения химического состава. Навеска шихтовых материалов состояла из 20 кг высокозольного угля и 10-6 кг марганцевой руды.

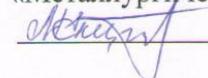
Плавки проводили при вторичных напряжениях 24,5 и 36,8 В, с кратковременным переходом на 18,4 В с целью прогрева подины печи. Выплавка характеризовалась стабильным ходом печи, равномерной газопроницаемостью шихты на колошнике по всей поверхности, глубокой посадкой электрода и устойчивым электрическим режимом. При работе на ступени 36,8 В происходило частичное обрушение шихты, колошник обрабатывался без усилий. Разделка леточного отверстия не вызывала затруднений, металл выходил активно. Пробы сплава для химического анализа отбирали поплавно после остывания слитков.

Результаты крупно-лабораторных испытаний установили принципиальную возможность получения алюмосиликомарганца из ранее не использованных высокозольных углей разреза Сарыадыр. За весь период испытаний было израсходовано 870 кг высокозольного угля и 370 кг марганцевой руды, получено 270 кг сплава, регулируемого химического состава (в % по массе): Si 31-39; Al 14-16; Mn 17-30; Fe 15-25; P 0,02-0,04; C 0,1-0,2. Химический состав сплава регулировали добавкой марганцевой руды в колошу шихтовых материалов. Полученный сплав алюмосиликомарганец стабилен от рассыпания вследствие низкого содержания фосфора.

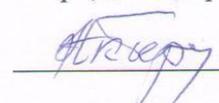
Руководитель работы:
Заведующий лабораторией
«Металлургические расплавы»,
д.т.н., профессор

 С.О. Байсанов

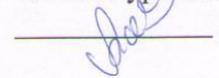
Исполнитель:
Н.с. лаборатории
«Металлургические расплавы»

 Е.К. Мухамбетгалиев

Акт приняли:
Заведующий лабораторией
«Бор», д.т.н., профессор

 А.А. Акбердин

Заведующий лабораторией
«Металлургия стали», к.т.н.

 А.Б. Ахметов



Ахметова А.Б.
Мухамбетгалиев Е.К.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

УТВЕРЖДАЮ



_____ по учебной работе

д.т.н., профессор

А.А. Радионов

_____ 2017 г.

АКТ

внедрения результатов кандидатской диссертационной работы Мухамбетгалиева Ербола Кенжегалиулы в учебный процесс

Настоящий акт подтверждает использование в учебном процессе результатов кандидатской диссертационной работы Е.К. Мухамбетгалиева, выполненной на тему «Теоретические и технологические основы получения алюмосиликомарганца из высококремнистой марганцевой руды и высококозольных углей».

Представленные в диссертационной работе материалы по математическому моделированию и технологии получения комплексного ферросплава используются в курсе лекций по дисциплинам «Металлургия ферросплавов», «Извлечение черных металлов из техногенного сырья», входящих в учебный план подготовки студентов, обучающихся по направлению 22.03.02 – Metallургия (бакалавр), и включены в курсы лекций дисциплины «Прикладная термодинамика и кинетика» обучающихся по направлению 22.03.02 – Metallургия (магистр) Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

Декан факультета материаловедения
и металлургических технологий,
к.т.н., доцент

_____ М.А. Иванов

Заведующий кафедрой
«Пирометаллургические и литейные
технологий», д.т.н., профессор

_____ Б.А. Кулаков