

К. Ж. СИМБИНОВА, С. Р. ДЮСЕКЕНОВА, К. У. АСКАРОВА, Р. Д. СИМБИНОВ

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ Mn–O–C

Рассмотрены особенности химизма восстановительных процессов в системе Me–O–C.

В работах [1–6] показаны возможности полного термодинамического анализа ПТА и термодинамически-диаграммного метода для анализа металлургических процессов в тройных системах типа Me–O–C.

Ранее [7] было установлено, что система Mn–O–C в температурном интервале 1673–1973 К делится на 5 областей устойчивого образования фаз (см. рисунок).

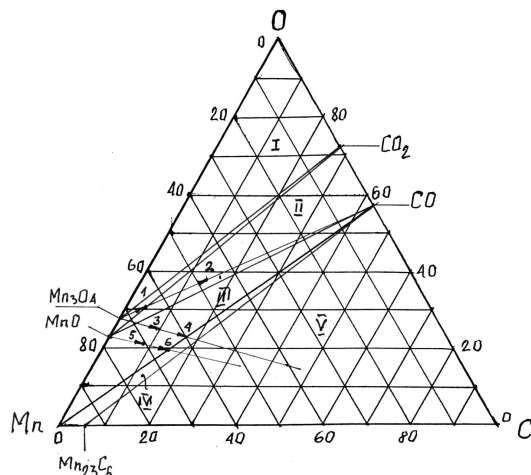


Диаграмма фазового равновесия системы Mn–O–C при температуре $T = 1673\text{--}1973\text{ К}$

Область	Каноды	Устойчивая фаза
1	Треуг. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--O--CO}_2$	к Mn_3O_4 , к MnO
2	Треуг. $\text{MnO--CO}_2\text{--CO}$	к MnO
3	Треуг. MnO--CO--Mn	к MnO , к Mn
4	Треуг. $\text{Mn--CO--Mn}_{23}\text{C}_6$	к Mn , к Mn_{23}C_6
5	Треуг. $\text{Mn}_{23}\text{C}_6\text{--CO--C}$	к Mn_{23}C_6 , к C

Области 3 и 4 переменного фазового состава названы областью металлизации и карбидообразования. На диаграмме Mn–O–C отсутствует область кMn, но ее образование как единственной конденсированной фазы возможно на границе областей 3 и 4, т. е. по каноду Mn–CO. Поэтому химизм взаимодействия оксидов марганца с различными восстановителями представляет большой интерес.

Анализ проводился для составов, приведенных в таблице.

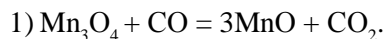
Рассмотрим процессы газового восстановления по линии, соединяющей фазы к $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}$, для

Составы рабочих тел

Номер состава	Содержание компонентов, %			Отношение	
	Mn	O	C	O/C	C/Mn
1	64,2	31,3	1,67	6,7	0,07
2	18,39	37,54	14,07	2,668	0,29
3	65,22	25,3	9,48	2,668	0,145
4	59,57	23,0	17,38	1,33	0,29
5	71,43	20,78	7,79	2,668	0,11
6	66,26	19,28	14,46	1,33	0,22

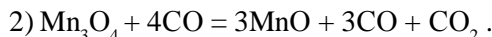
состава в т. 1, с характеристиками $\text{O/C} = 67$; $\text{C/Mn} = 0,07$:

1373–1473 К



Увеличим расход восстановителя и переместимся в т. 2 при $\text{O/C} = 2,66$ и $\text{C/Mn} = 0,29$.

1373–1473 К

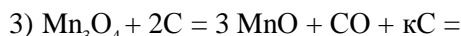


Анализ результатов ПТА реакций 1) и 2) показывает, что восстановление Mn_3O_4 протекает только до фазы MnO и оба состава находятся в области устойчивого образования этой фазы.

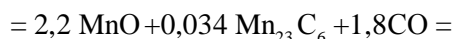
Изменим направление процесса и запишем результаты ПТА для составов в т. 3 и 4 в направлении $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{C}$.

При $\text{O/C} = 2,66$ и $\text{C/Mn} = 0,145$

1473К–1573 К



1673–1873 К



1973 К

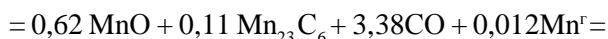


При $\text{O/C} = 1,33$ и $\text{C/Mn} = 0,29$

1373–1573 К



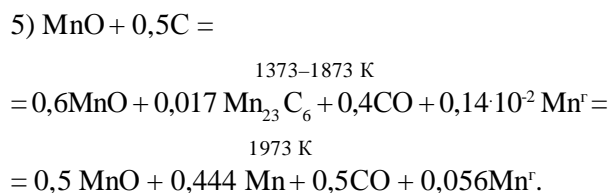
1673–1873 К



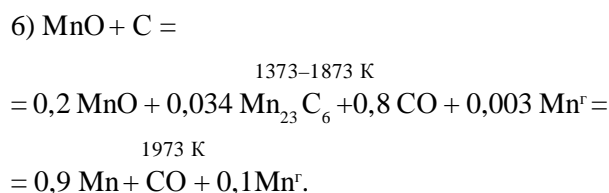
1973 К



Анализ реакций 3) и 4) показывает, что для полного восстановления оксида марганца необходимо, чтобы состав рабочего тела попал на линию Mn–CO. По реакции 4) при 1973 К степень восстановления марганца составила 100%. Однако при этом до 15% внесенного марганца перешло в газовую фазу. По реакциям 1)–4) также видно, что первоначальной фазой восстановления Mn_3O_4 является монооксид марганца – MnO, поэтому рассмотрим процесс восстановления MnO в направлении MnO–C для составов в т. 5 и 6 при O/C = 2,66 и C/Mn = 0,11.

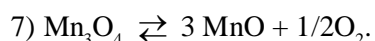


При O/C = 1,33 и C/Mn = 0,22



Как видно из этих реакций, металлический марганец как самостоятельная фаза образуется только для составов, располагающихся на линии Mn–CO. Процесс восстановления в системе Mn–O–C не зависит от вида восстановителя – CO или твердого углерода и складывается из нескольких стадий.

На первой стадии Mn_3O_4 восстанавливается до MnO как в результате взаимодействия с CO, так и в результате диссоциации по схеме



На второй стадии восстановление протекает за счет конденсированного углерода с образованием карбида марганца $Mn_{23}C_6$ и газа CO.

На третьей стадии происходит окончательное восстановление оксида марганца за счет углерода карбида марганца с образованием металлического марганца. Следует отметить, что первая и вторая стадии восстановительного процесса осуществля-

ются при температуре 1373–1873 К и поэтому являются твердофазным процессом, а третью стадию, протекающую при 1973 К, можно считать жидкофазной.

Как твердофазные, так и жидкофазные процессы требуют создания тесного контакта между реагирующими фазами.

Организовать твердофазный процесс в реальных условиях ферросплавной печи практически невозможно. Поэтому в целях интенсификации производства процессы, протекающие в твердой фазе, необходимо отделить от процессов, протекающих в жидкой фазе, и организовать их в различных агрегатах.

Следует отметить, что использовать процесс агломерации как предварительную стадию подготовки сырья к металлургическому переделу с позиции химизма взаимодействия исходных фаз и термодинамики процессов при производстве ферросплавов, протекающих с образованием промежуточной карбидной фазы, по нашему мнению, нежелательно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 203 с.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
3. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Марицук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости, приведенные энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
4. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 256 с.
5. Симбинов Р.Д., Малышев В.П. Термодинамическое, стехиометрическое и эксергетическое моделирование фазовых равновесий. Алматы: Ғылым, 1990. 100 с.
6. Симбинов Р.Д., Нурманова Ш.Г. Термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов в системе Cr–O–C // Вестник МОН РК, НАН РК. 2003. № 2. С. 37–40.
7. Симбинов Р.Д. Термодинамическое моделирование углетермических процессов в системе Mn–O–C // Вестник МОН РК, НАН РК. Алматы, 2003. № 4. С. 41–46.

Поступила 10.12.5г.