

Металлотермиялық тәсілмен орта көміртекті ферромарганецті балқыту процесстерінің термиялық қасиеттерін зерттеу

¹**МАХАМБЕТОВ Ерболат Нысаналыұлы**, PhD, зертхана меңгерушісі, makhambetovyerbolat@gmail.com,

²***ӘБДІРАШИТ Асылбек Мирамханұлы**, докторант, abdirashit.assylbek@gmail.com,

²**МЫҢЖАСАР Есмұрат Аманғалиұлы**, докторант, ye.myngzhassar@gmail.com,

¹**БАЙСАНОВ Алибек Сайлаубаевич**, т.ғ.к., профессор, зертхана меңгерушісі, alibekbaisanov@mail.ru,

³**ЮСЕЛ Онуралп**, PhD, профессор, yucel@itu.edu.tr,

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Еркеков көшесі, 63, Қарағанды, Қазақстан,

²«Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Республика даңғылы, 30, Теміртау, Қазақстан,

³Ыстанбұл техникалық университеті, Маслак, Ыстанбұл, Түркия,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Жұмыстың мақсаты – орта көміртекті ферромарганецті балқыту кезінде шикіқұрам материалдардың фазалық өзгерістерін зерттеу. Шикіқұрам материалдардың фазалық түрлендірулерді зерттеу 30-1500°C температура диапазонында динамикалық режимде Setaram компаниясының Labsys Evolution TG-DTA/DSC синхронды термиялық талдау құрылғысында жүргізілді. Дериватограммалар азоттың инертті атмосферасында шикіқұрам материалдарының екі нұсқасы (I нұсқа – марганец кені, әк, FeSiMn17 силикомарганец; II нұсқа – марганец рудасы, әк, қайта өңделетін силикомарганец) үшін алынды. Кинетикалық параметрлерді – әртүрлі температураларда болатын эндо-экзотермиялық әсерін активтендіру энергиясын есептеу жүргізілді. Көрінетін активтендіру энергиясының мәндері көлбеу бұрышының тангенсі арқылы анықталады.

Кілт сөздер: ферромарганец, марганец кені, силикомарганец, қайта өңделетін силикомарганец, дифференциалды термиялық талдау, экзотермиялық әсер, эндотермиялық әсер.

Кіріспе. Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты жағдайында тазартылған сорттарын ферромарганецтің балқыту жұмыстары жүргізілуде [1].

Технологиялық процесстерді оңтайландыру үшін балқыту кезінде кремний мен марганец оксидінің өзара әрекеттесуінің кинетикалық параметрлерін мұқият зерделеу қажет.

Бұл жұмыстың мақсаты шикіқұрам қоспасын біртіндеп қыздыру кезінде пайда болатын фазалық түрлендірулерді зерттеу болып табылады.

Орта көміртекті ферромарганецті балқыту үшін тотықсыздандырғыш ретінде FeSiMn17 маркалы стандартты силикомарганец және қайта өңделетін силикомарганец қолданылды. Бастапқы шикіқұрам материалдарының химиялық құрамы 1-кестеде көрсетілген.

Зерттеу әдістері. Қазіргі уақытта дифференциалды-термиялық талдаудың көмегімен өзара әрекеттесетін заттарды тұрақты жылдамдықпен қыздыру жағдайында қатты фазалық реакцияларды зерттеудің жаңа әдістері, соның ішінде активтендірудің айқын энергиясын анықтау дамыды.

Орта көміртекті ферромарганецті балқытуға арналған шикіқұрам қоспалары болатын (№1 шикіқұрам қоспасының құрамы: марганец кені – 33, FeSiMn17-37 силикомарганец, әк – 30. №2 шикіқұрам қоспасының құрамы: марганец кені – 25, қайта өңделетін силикомарганец – 42, әк – 33.) фазалық өзгерістерді зерттеу синхронды термиялық талдауға арналған Labsys Evolution TG-DTA/DSC синхронды термиялық талдауға арналған аспапта динамикалық режимде Al₂O₃ тиглінде 10°C/мин жылдамдықпен азоттың инертті

1-кесте – Шикіқұрам материалдарының химиялық құрамы, %

Материалдар	Mn _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
Марганец кені	48,23	12,48	2,76	3,45	1,47	1,28
Әк	-	1	0,18	0,62	1,14	90
Тотықсыздандырғыштар	Mn	Si	Fe	S	P	C
Силикомарганец FeSiMn17	70,9	17	9,5	0,05	0,05	2,5
Қайта өңделетін силикомарганец	65,9	26	7,5	0,05	0,05	0,5

ортасында 30 мл/мин ағын жылдамдығымен қыздырғанда 30-1500°C температура интервалында жүзеге асырылды. Үлгілердің салмағы 10-12 мг. Термогравиметриялық зерттеулер мен жылу ағыны үшін құрылғыны калибрлеу сәйкесінше CaCO₃ және In стандарттары бойынша жүргізілді.

Изотермиялық емес кинетика әдістерінің артықшылығы бір тәжірибе арқылы барлық кинетикалық тұрақтыларды анықтауға болады: Еакт, А және n. Көрсетілген қызығушылық реакциялар мен түрлендірулердің сипаттамаларын осы әдістермен анықтау изотермиялық жағдайда жүргізілетін классикалық гравиметриялық әдіске қарағанда әлдеқайда қарапайым болатындығына байланысты.

Дегенмен, қосымша айнымалы (температура) болған кезде кинетикалық талдаудың сенімділігі өлшеу дәлдігін жоғарылатуды және статистикалық деректерді мұқият өңдеуді талап етеді, өйткені тәжірибелік қателер маңызды рөл атқаруы мүмкін [2]. Әдебиеттерде [3-5] қисық мәліметтерді (TG немесе DTA) өңдегеннен кейін процестердің активтендіру энергияларын анықтауға болатын әдістерді сипаттайды.

Фотиев А.А. [6] еңбегінде дериватографтың көмегімен алынған дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) қисықтарын пайдалана отырып, Еакт мәндерінің бағасын шығару шешімін жеңілдетуді ұсынады. ДТГ қисығы температураның жоғарылауымен массаның өзгеру жылдамдығының тәуелділігін көрсетеді. Осыған байланысты әр температура үшін өрнек бойынша есептелетін процестің жылдамдығын анықтауға болады:

$$V = \frac{h \cdot l \cdot p_0}{\tau_0 \cdot S_0}, \quad (1)$$

мұндағы V – уақыттағы массаның жоғалу жылдамдығы, г/сек; h – ДТГ қисығының «нөлдік» көлденең сызықтан ауытқуы, мм; l – нөлдік сызық ұзындығы, мм; p_0 – үлгі салмағы, мг; τ_0 – тәжірибе ұзақтығы, сек; S_0 – ДТГ қисығымен және нөлдік сызықпен шектелген ауданы (планиметриямен анықталады), мм.

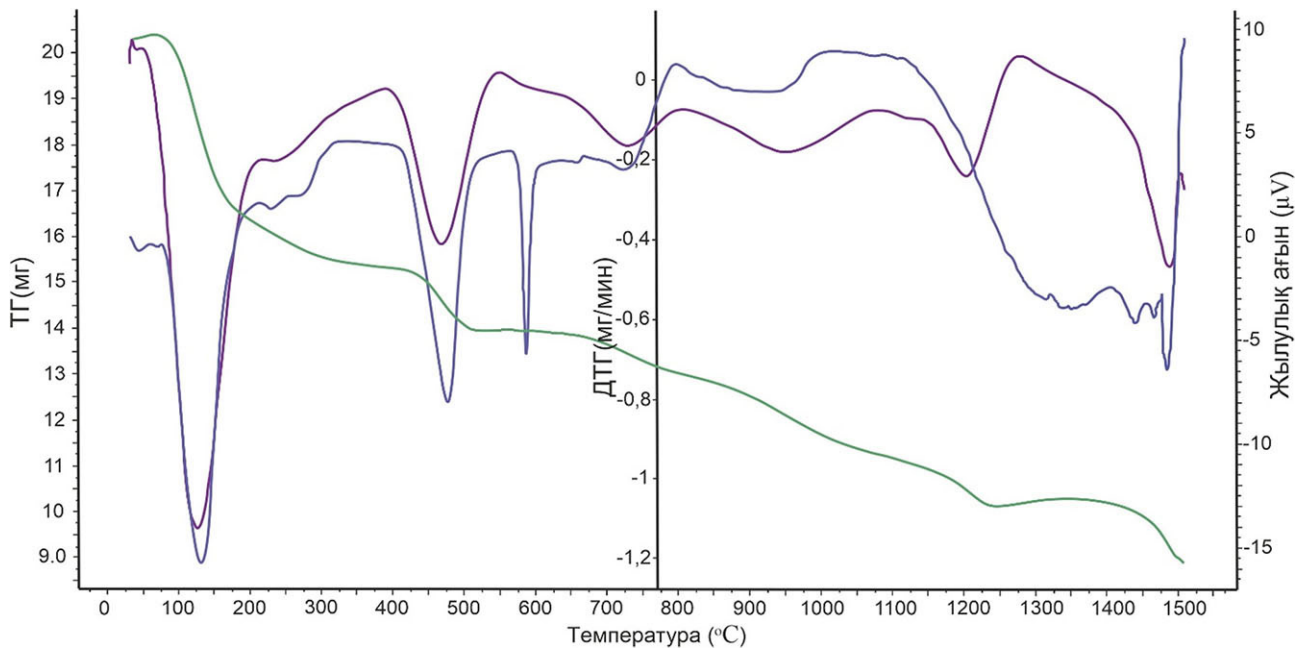
$$\ln \Delta t = C - E_{act}/RT. \quad (2)$$

Дифференциалдық жазбаның нөлдік позициядан ауытқу шамасын айқын активтендіру энергиясымен байланыстыратын (2) теңдеуді қолдана отырып, координаттардағы DTA қисығының негізгі сызығынан ауытқудың тікелей тәуелділігінің көлбеу бұрышының тангенсі бойынша Еакт шамасын есептеуге болады.

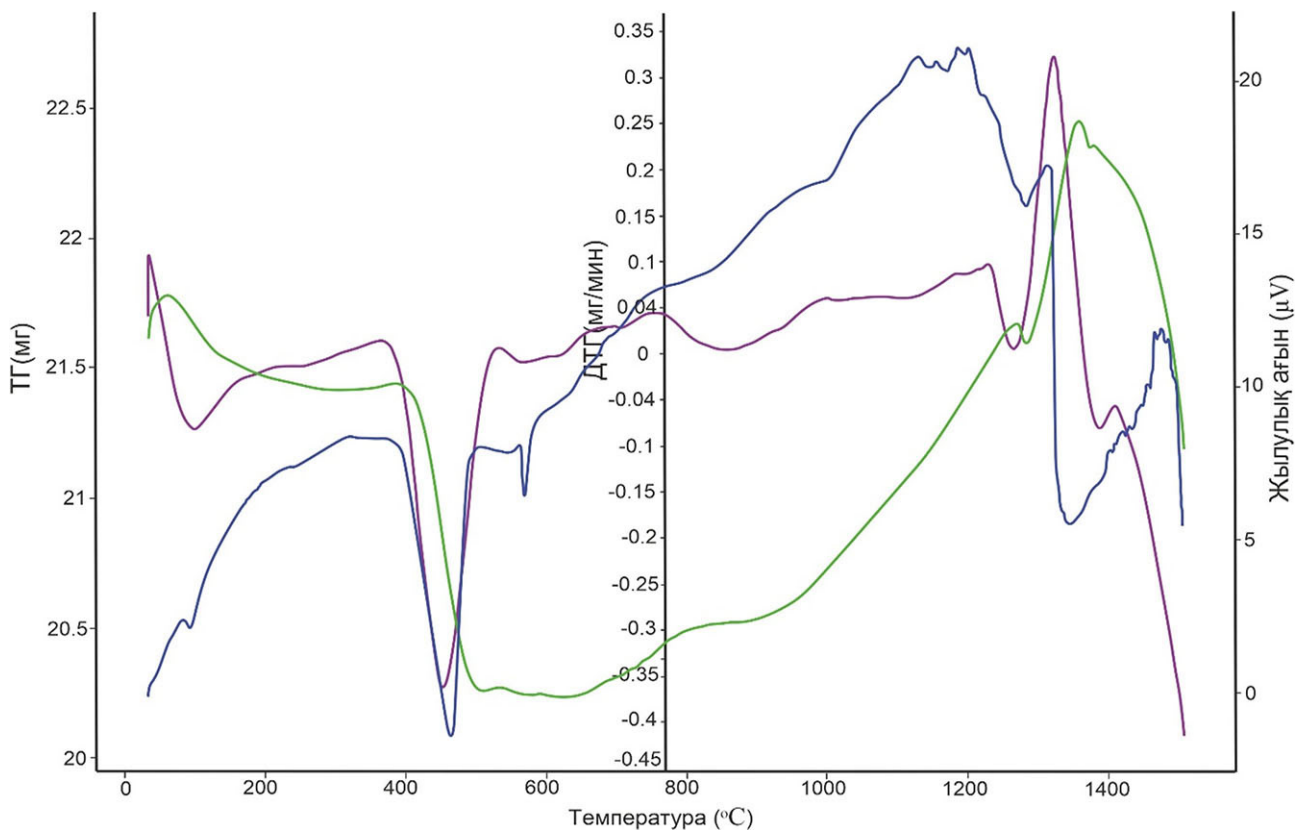
Бұл әдіс тұрақты жылдамдықпен қыздыру жағдайында жүйенің белгіленген басынан бастап аймақтағы жылуды сіңіру дәрежесінің мәндері, процестің максималды дамуы және изотермиялық жағдайда әрбір температура мәні үшін тұрақты конверсия жылдамдығына пропорционалды деген болжамға негізделген. Шынында да, [6, 7] зерттеушілер атап өткендей, экзотермиялық реакциялардағы жылу әсерлерін талдау кезінде ДТА қисығының максималды нүктесі реакция аяқталған сәтке сәйкес келетінін ескеру қажет, сондықтан практикалық есептеулерде шыңның 50 пайызынан аспауы керек.

Ғылыми нәтижелер. Дериватограммаларға сәйкес шыңдардың температурасы және термиялық әсерлердің температуралық аралықтары белгіленген. 1-суретте (FeSiMn17 силикомарганецті қолдану арқылы шикіқұрам қоспасының дериватограммасы) 79-210°C температура диапазонында айқын эндотермиялық әсер көрсетілген, бұл гидратталған ылғалдың жойылуының салдары болып табылады. Шикіқұрам қоспасының екі нұсқасында (1 және 2-суреттер) 400-500°C температура диапазонында карбонаттар мен марганецтің жоғары оксидтерінің диссоциациялануынан туындаған эндотермиялық әсер тіркелді. 2-суретте температурада 35 мг қайта өңделетін силикомарганецтің пайдаланатын шикіқұрам қоспасының массасының күрт төмендеуі байқалады.

Қайта өңделетін силикомарганецті қолдану арқылы шикіқұрам қоспасында 800 және 1200°C температурадан бастап үлгі массасының үздіксіз біртіндеп өсуі байқалады, сонымен қатар FeSiMn17 силикомарганецті қолданатын шикіқұрам қоспасында



1-сурет – FeSiMn17 силикомарганецті қолдану арқылы шикіқұрам қоспасының дериватограммасы



2-сурет – Қайта өңделетін силикомарганецті қолдану арқылы шикіқұрам қоспасының дериватограммасы

кері әсер ету арқылы массаның азаюы байқалады. 1200°C температурада ДТГ туынды қисығы (2-сурет) тотықсыздану процесі-

рінің басталуын егжей-тегжейлі көрсетеді, тотығу жылдамдығы (массаның өсуі) күрт арта бастайды және $\approx 1300^\circ\text{C}$ -те өзінің шы-

ңына жетеді. Бұл температурадағы максималды тотығу жылдамдығы $\approx 0,33$ мг/мин. Қайта өңделетін силикомарганецін қолдану кезінде шикіқұрам қоспасындағы массаның ұлғаюының шыңы силикомарганец FeSiMn17 үлгісінен айырмашылығы айқын және өткір пішінге ие. Әрі қарай әр түрлі температурада болатын эндотермиялық шыңдардың кинетикалық параметрлерін есептеу жүргізілді. Тангенс бойынша анықталған көлбеу бұрышының айқын активтендіру энергиясының мәндері 2-кестеде келтірілген.

Қорытынды. Осылайша, алынған дериватограммаларды металлтермиялық

процестерді зерттеуде қолдануға болады. 1200°C температураға дейін кеннің тотықсыздандырғышпен (кремний) әрекеттесуі байқалмайды. Бұл жағдай орта көміртекті ферромарганецті металлтермия кезінде тотықсыздану процестері $1250-1350^\circ\text{C}$ жоғары температурада жүретінін дәлелдеуге мүмкіндік береді, бұл ерте шлак түзілуін және балқыманың диффузиялық режимге өтуін болдырмайды.

Зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және Жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырады (грант № AP14972750).

2-кесте – Тангенс бойынша анықталған көлбеу бұрышының айқын активтендіру энергиясының мәндері

Материал	Теңдеу	Корр. коэф. R	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Температура интервалы, $^\circ\text{C}$
FeSiMn17 силикомарганецті қолдану арқылы шикіқұрам қоспасы	$\ln\Delta t = -307,558/T + 7,148$	0,948	5,678	79-210
	$\ln\Delta t = -1045,05/T + 14,52$	0,987	21,414	400-500
	$\ln\Delta t = -2277,11/T + 18,41$	0,955	42,119	1200-1300
Қайта өңделетін силикомарганецті қолдану арқылы шикіқұрам қоспасы	$\ln\Delta t = -1117,07/T + 13,74$	0,941	25,874	400-500
	$\ln\Delta t = -2384,84/T + 21,44$	0,965	54,412	1200-1300

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Abdirashit, A., Makhambetov, Y., Yerzhanov, A., Sarkulova, Z., Aitkenov, N., & Aitbayev, N. Large-scale laboratory tests for smelting medium-carbon ferromanganese using JEZDA manganese ore and SiMn17 silicomanganese fines. *Metallurgija*. – 2023, T. 62, no. 1, pp. 139-141.
2. 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.
3. Murakami, H., Miyazaki, K., Honnami, K., Okano, S., & Mochizuki, M. Parameter Optimization of Thermal Shrinkage Technique for Simple Numerical Simulation of Welding Angular Distortion. *ISIJ International*, 2021, T. 7, pp. 2143-2149.
4. Rong, Y. and Xu, J. Forming Mechanism of Weld Cross Section and Validating Thermal Analysis Results Based on the Maximal Temperature Field for Laser Welding. *Metals*, 2022, T. 12, no. 5, p. 774.
5. Djurdjevic, M.B. Application of thermal analysis in ferrous and nonferrous foundries. *Metallurgical and Materials Engineering*, 2021, T. 27, no. 4, pp. 457-471.
6. Фотиев А.А., Кошечева С.Н. Синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с использованием BaO_2 , CuO и Y_2O_3 // *Физико-химические основы синтеза и свойства ВТСП-материалов. Методы синтеза и фазовые соотношения. Информационные материалы*. Свердловск: УрО АН СССР. – 1990. – С. 91-97.
7. Tangstad, M., Bublik, S., Haghdani, S., Einarsrud, K.E., Tang, K. Slag Properties in the Primary Production Process of Mn-Ferrous Alloys. *Metallurgical and materials transactions B-process metallurgy and materials processing science*. 2021, T. 52, no. 6, pp. 3688-3707.77

Исследование термических свойств процессов выплавки среднеуглеродистого ферромарганца металлотермическим способом

¹**МАХАМБЕТОВ Ерболат Нысаналыұлы**, PhD, зав. лабораторией, makhambetovyerbolat@gmail.com,

^{2*}**ӘБДІРАШИТ Асылбек Мирамханұлы**, докторант, abdirashit.assylbek@gmail.com,

²**МЫҢЖАСАР Есмұрат Аманғалиұлы**, докторант, ye.myngzhassar@gmail.com,

¹**БАЙСАНОВ Алибек Сайлаубаевич**, к.т.н., профессор, зав. лабораторией, alibekbaisanov@mail.ru,

³**ЮСЕЛ Онурап**, PhD, профессор, yucel@itu.edu.tr,

¹Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, ул. Ермакова, 63, Караганда, Казахстан,

²НАО «Карагандинский индустриальный университет», пр. Республики, 30, Темиртау, Казахстан,

³Стамбульский технический университет, Маслак, Стамбул, Турция,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Целью настоящей работы является исследование фазовых превращений, протекающих в шихтовой смеси при выплавке среднеуглеродистого ферромарганца. Исследование фазовых превращений, протекающих в шихтовой смеси осуществляли на приборе для синхронного термического анализа Labsys Evolution TG-DTA/DSC фирмы «Setaram» в динамическом режиме в интервале температур 30-1500°C. Были получены дериватограммы для двух вариантов шихтовой смеси (I вариант – марганцевая руда, известь, силикомарганец СМн17; II вариант – марганцевая руда, известь, передельный силикомарганец) в инертной атмосфере азота. Произведен расчет кинетических параметров – энергии активации эндо-экзотермических эффектов, происходящих при различных температурах. Приведены значения кажущейся энергии активации, определённой по тангенсу угла наклона.

Ключевые слова: ферромарганец, марганцевая руда, силикомарганец, передельный силикомарганец, дифференциально-термический анализ, экзотермический эффект, эндотермический эффект.

Investigation of Thermal Properties of the Smelting Processes of Medium-carbon Ferromanganese by Metallothermic Method

¹**MAKHAMBETOV Yerbolat**, PhD, Head of Laboratory, makhambetovyerbolat@gmail.com,

^{2*}**ABDIRASHYT Asylbek**, Doctoral Student, abdirashit.assylbek@gmail.com,

²**MYNGZHASSAR Yesmurat**, Doctoral Student, ye.myngzhassar@gmail.com,

¹**BAYSANOV Alibek**, Cand. of Tech. Sci., Professor, Head of Laboratory, alibekbaisanov@mail.ru,

³**YUCEL Onuralp**, PhD, Professor, yucel@itu.edu.tr,

¹Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Ermekov Street, 63, Karaganda, Kazakhstan,

²NPJSC «Karaganda Industrial University», Republic Avenue, 30, Temirtau, Kazakhstan,

³Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey,

*corresponding author.

Abstract. The purpose of this work is to study the phase transformations occurring in the charge mixture during the smelting of medium-carbon ferromanganese. The study of phase transformations occurring in the charge mixture was carried out on a device for synchronous thermal analysis Labsys Evolution TG-DTA/DSC from Setaram in dynamic mode in the temperature range of 30-1500°C. Derivatograms were obtained for two variants of the charge mixture (Option I – manganese ore, lime, silicomanganese FeSiMn17; Option II – manganese ore, lime, converted silicomanganese) in an inert atmosphere of nitrogen. Calculation of kinetic parameters – activation energy of endo-exothermic effects occurring at different temperatures was made. The values of the apparent activation energy determined by the tangent of the slope angle are given.

Keywords: ferromanganese, manganese ore, silicomanganese, conversion silicomanganese, differential thermal analysis, exothermic effect, endothermic effect.

REFERENCES

1. Abdirashit, A., Makhambetov, Y., Yerzhanov, A., Sarkulova, Z., Aitkenov, N., & Aitbayev, N. Large-scale laboratory tests for smelting medium-carbon ferromanganese using JEZDA manganese ore and SiMn17 silicomanganese fines. *Metalurgija*. – 2023, T. 62, no. 1, pp. 139-141.
2. Piloyan G.O., Novikova O.S. Thermographic and thermogravimetric methods for determining the activation energy of dissociation processes // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1967. – T. 12. – No. 3. – Pp. 602-604.
3. Murakami, H., Miyazaki, K., Honnami, K., Okano, S., & Mochizuki, M. Parameter Optimization of Thermal Shrinkage Technique for Simple Numerical Simulation of Welding Angular Distortion. *ISIJ International*, 2021, T. 7, pp. 2143-2149.
4. Rong, Y. and Xu, J. Forming Mechanism of Weld Cross Section and Validating Thermal Analysis Results Based on the Maximal Temperature Field for Laser Welding. *Metals*, 2022, T. 12, no. 5, p. 774.
5. Djurdjevic, M.B. Application of thermal analysis in ferrous and nonferrous foundries. *Metallurgical and Materials Engineering*, 2021, T. 27, no. 4, pp. 457-471.
6. Fotiev A.A., Koscheeva S.N. Synthesis of YBa₂Cu₃O_{7- δ} using BaO₂, CuO and U₂O₃ // Physico-chemical bases of synthesis and properties of HTSP materials. Synthesis methods and phase relations. Informational materials. Sverdlovsk: Ural Branch of the USSR Academy of Sciences. – 1990. – Pp. 91-97.
7. Tangstad, M., Bublik, S., Haghdani, S., Einarsrud, K.E., Tang, K. Slag Properties in the Primary Production Process of Mn-Ferroalloys. *Metallurgical and materials transactions B-process metallurgy and materials processing science*. 2021, T. 52, no. 6, pp. 3688-3707.