ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ. И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

С. М. Тлеугабулов,
Г. И. Сұлтамұрат

МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ ТЕОРИЯСЫ

Университеттің Ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқулық ретінде ұсынған

Алматы 2016

ӘОЖ 669.02/09(075.8)
Т48

Пікір жазғандар:
С.О. Байсанов, «Металлургиялық балқымалар» зертханасының меңгерушісі, техн. ғыл. док., проф., Ж. Әбішев атындағы ХМИ;
А.А. Акбердин,«БОР» зертханасының меңгерушісі,техн.ғыл. док., проф., Ж. Әбішев атындағы ХМИ;
С.Б. Күзембаев, техн. ғыл. док., проф., ҚарМТУ;
К.Т. Шеров, техн. ғыл. док., проф., ҚарМТУ;
Д. Ұ. Смағұлов, техн.ғыл.док., проф., Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰЗТУ.

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің 2016 жылғы басылым жоспары бойынша басылды

Тлеугабулов С. М.
Т48 Металлургиялық процестердің теориясы: Оқулық / С. М. Тлеугабулов, Г. И. Сұлтамұрат – Алматы: Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰЗТУ, 2016. – 491 б.: Сурет-98. Кесте-33. Библиогр. – 58 атау
ISBN 978-601-323-004-7

Металлургиялық процестердің негіздері, шикізатты қайта өңдеудің, металл алу және оны өңдеудің осы заман деңгейіндегі бар білім бір жүйеге келтірілген оқу курсы ретінде беріліп отыр. Ғылыми зерттеулер осы оқулық курсының ерекшелігі болып табылады. Егер бұрынғы қолданылған оқулық курстарында газды атмосфераның құрамы мен қасиеттеріне арналған «Химиялық қосылыстардың пайда болуы мен диссоциациясы», «Редукциялау (қалпына келтіру) процестері», «Металлургиялық балқымалар» деген бөлімдерден басталса, осы оқулық «Металлургиялық қатты ресурстардың құрамы мен қасиеттері» деген бөліммен басталып отыр. Осы бөлімге көңіл аударылып, оны оқу процесінің теориясына енгізу қажеттіліктен туындады. Себебі, процесс бастапқы құрамында металы бар қатты ресурстар мен редукциялайтындардан негіз алады. Оларды дайындау мен процесс жүргізу тәртібі қатты ресурстардың физика-химиялық қасиеттеріне едәуір дәрежеде тәуелді. Одан басқа, классикалық оқулық әдебиеттерінде редукциялау процестері негізінен газды атмосферада қарастырылып келді, ал қатты фазалық редукцияға жеткілікті көңіл бөлінбеді. Осы кемшілік «Металдардың көміртегімен қатты фазалық редукциясының механизмі мен кинетикасы» деген жаңа бөлім жазу арқылы толтырылды. Металдардың қатты фазалық редукциялау процестері, басқа да бөлімдері сияқты нақты мысалдардың есептерін және жаңа дәстүрлі емес процестерді қоса көрсете отырып, оны қолдану тәсілдері берілді.

Оқулық ЖОО-ның «Металлургия» мамандықтарының студенттеріне арналған және де металлургия аймағындағы докоранттар, магистранттар және ғылыми қызметкерлер үшін де пайдалы.

ISBN 978-601-323-004-7 © Тлеугабулов С. М., Сұлтамұрат Г. И., 2016
© Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰЗТУ, 2016

АЛҒЫ СӨЗ

Ұйымдастырылып жасалған жүйеде металлургиялық процестер энергияны мақсатқа сай қолдануға және оны түрлендіруге негізделген. Жүйе табиғи ресурстардан жасалады. Металдар табиғатта оларды алу үшін әрқашанда қолайлы бола бермейтін химиялық қосылыс түрінде болады. Егер табиғат макрожүйе деп қарастырылса, онда оның тепе-теңдік жай-күйі, әдепкі болған заттардан тұратын химиялық қосылыстардың пайда болу нәтижесінде жасалған. Химиялық қосылыстар мен минералдардың құрастырылуы сыртқы энергияның едәуір бөлігінің ішкіге айналуымен қатар жүреді. Жалпы табиғи макрожүйе тепе-теңдікте болады. Дегенмен, онда өзгеріс болмайды деген сөз емес. Ондағы аса көп әртүрлі химиялық қосылыстардың болуы және олардың жүйедегі табиғи жағдайда, аса үлкен салмақта (массада), бір шеңберден аспайтын жерде орналасуы жергілікті жасалған жүйедегі тепе-теңдікке бағытталған баяу жүретін жылулық масса ауысуына әкеп соғады. Осы химиялық қосылыстардың көбі саны мен салмағы бойынша металл қосындылары түрінде берілген. Егер Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесінің 106 элементтерінің ішінен 92 элемент металл екендігін ескерсек, бұл түсінікті болады. Металлургиялық өндірісте тәжірибелік қолданысқа қарай металдарды темір, құрамында темірі бар және құрамында темірі жоқ (түрлі-түсті) металдар деп ажырату қабылданған. Техника саласында металдардың ішінде кең таралғандары: темір, марганец, хром, ванадий, титан (құрамында темірі бар топтар) және алюминий, мыс, қорғасын, қалайы (құрамында темірі жоқ топтар).

Алюминий мен темір металдары жер қойнауындағы салмақтық үлесі бойынша, сәйкесінше үшінші және төртінші орын алады. Бірақ, барлық металдар жер қойнауында химиялық қосылыстар және массивтердің (сілемдердің) көпкомпонентті жүйесі түрінде болады, оларды **кендер** деп атайды. Егер жердің массасын металл емес, 47,2 % оттегі мен 27,6 % кремний құраса және олар массасы бойынша, сәйкесінше 1-ші және 2-ші орында болса, онда осыдан-ақ элементтердің оттегілік қосылыстарының қаншалықты кең таралғанын көруге болады. Бәрінен бұрын,

барлық кремний оттегілік қосылыс – кремнезем SiO_2 түрінде кездеседі. Металдармен және басқа элементтермен тотықты қосылыстар жасау үшін оттегінің 15,65 % көлемі жұмсалады. Ал, алюминий мен темір массасын қосқанда жер қабаты массасының 13,9 % құрайды. Осыдан-ақ металдар негізінен кендерде тотықтар түрінде кездесетіндігін түсіну керек. Оттегіден кейін күшті тотықтырғыш фтор (F) мен күкірт (S) болып табылады. Олардың жер массасынан үлесі, сәйкесінше 0,027 және 0,05 % құрайды. Фтор мен күкіртке біріктілігіне сәйкес металдардың кейбір бөлігі кендерде сульфид және фторид түрінде кездеседі. Сульфидтерден көбінесе түрлі-түсті металдарды – мыс, мырыш, қорғасын, қалайыны жасайды. Сонымен қатар, осы металдардың белгілі бір бөлігі кендерде тотық түрінде кездеседі. Барлық дерлік металдар, металл тотықтары мен сульфидтерді қоспағанда, өз меншігінде әдетте, анағұрлым көп көлемде кремнеземнен (SiO_2) және көп емес көлемде мына – Al_2O_3, CaO, MgO тотықтарынан тұрады. Байқап отырғанымыздай, кендерде негізінен әртүрлі элементтердің тотықтары, сульфидтері, карбонаттары бар. Осы қосылыстар кендерде жай ғана болып қоймай, өзара белгілі бір химиялық байланыстарда болады. Әртүрлі металдар және металл еместердің тотықтарының бір-біріне қатысты қышқылды немесе негізгі қасиеттері болады. Олардың химиялық өзара әрекеттері бір немесе басқа дәрежеде, екі немесе үш тотықтардың арасында, минералдардың немесе қосылыстардың басқа түрлерінің жасалуына әкеп соғады.

Темір тобына жататын металдар, яғни темір, марганец, хром, ванадий, титан кендерде негізінен тотық түрінде кездеседі. Осы металдарды алу және қолдану темір мен болат металлургиясының маңызын құрайды немесе басқаша айтқанда, «зор (алып) металлургия» болып табылады.

«Зор металлургияның», ұқсас процестердің реттелген жүйелі кешені сияқты құрастырылуына кендердегі осы металдардың алғашқы жай-күйлері айтарлықтай маңызды әсер етті.

Алғашқы кендерде негізінен сульфидтер түрінде болатын: мыс, мырыш, қорғасын, қалайы және басқаларының өндірісімен байланысты технологиялық процестердің циклі біршама басқаша болады. Темір емес топтың дәл осы, бастапқы-

сульфидті жай-күйі «кіші металлургияны», басқаша айтқанда түрлі-түсті металдар металлургиясын ұйымдастырудың сипатын анықтады. Байқағанымыздай, металдардың алғашқы жай-күйінің сипаты, олардың химиялық және минералогиялық қосындыларының табиғаты белгілі бір металлургиялық процестің жасалуына үлкен әсерін тигізеді.

Металлургиялық процестердің теориясы, оның классикалық түрінде осындай оқулық пәнін құрастырушы проф. И. Соколов заманынан бері, негізгі екі: 1) тотықтардың диссоциа-циясы және металдардың қайта қалпына келтірілуі; 2) металдар мен қождардың балқымаларындағы процестер деген бөлімнен тұрады. Процестердің теориялық негізін осындай бөлімдерге бөлу металдардың өндірісін ұйымдастыру сипатына сәйкес болды. Ең алдымен, кендік материалдарды қайта қалпына келтіру үшін күйдіріледі. Күйдірілген және металданған материалдан металл алу оларды балқыту арқылы жүреді. Балқытылған ваннада металдар мен қождар сұйық фазада бір-бірімен оларды бөліп тұрған беті арқылы өзара әрекеттесе алады. Көп есе үлкен меншікті массалы металдар әдетте, төменгі қабаттарға орналасып, олардың қождардан табиғи бөлінуі орын алады.

Металлургиялық процестердің даму барысында шикі материалдардың біркелкілігі мен жеткілікті көлемі, олардың құрамы мен қасиеттерінің алғашқы тарихын тынымсыз еңбектеніп зерттемей және оларды дайындаудың арнайы әдістерін қолданбай-ақ қоюға мүмкіндік берді. Осы кезде, бір жағынан сапалы кен орындарының бірте-бірте түгесілуі және басқа жағынан металлургиялық зауыттардың энергиясын барынша көбейтуі, анағұрлым көбірек қиын химиялық және минералогиялық құрамы бар жаңа, металлургияның талаптарына сәйкес бола бермейтін шикізаттардың кен орындарын қатыстыруға әкеліп отыр. Осыған ұқсас, шикізатты өңдеу қажеттілігі мен оны ақырында сапалы металл өндірісінде қолдану теориялық жағдайларды кеңейтуге және оларды қалпына келтіру процестерінің белгілі бір технологиясының тар аясында қолдануға себепші болады. Қатты қалпына келтірушіні қолдана отырып, процестің механизмін және кинетикасын зерттеу, «Шикізаттың және қатты реагенттердің құрамы мен

қасиеттері», «Металдардың көміртегімен қатты фазалық редукциясының механизмі мен кинетикасы» деген жаңа бөлімдерді енгізу, әрине металлургиялық процестер теориясын кеңейтеді.

Осы күні, жоғарыда берілген бөлімдерге жататын жарияланған ғылыми жұмыстар көптеп табылады, соның ішінде осы кітап авторларының да жұмыстары бар, соларды қорытындылау, жоғары оқу орындарына бұрынғыға қарағанда толығырақ жаңа бөлімдер құрастыруға және оқулық шығаруға жетелейді.

Шикізаттың сапасына металлургиялық процестің дәстүрлі технологиясының қоятын талаптары өзгеруі мүмкін. Сондықтан жаңа металлургиялық процестердің жасалу сапасы әдеттегідей емес, шикізатты қолдануға бағытталуы керек. Әрине, процестің технологиялық режимі нақты бар шикізаттың және жинақталған өнеркәсіптік қалдықтардың құрамы мен қасиеттеріне байланысты жасалады.

Пирометаллургиялық процестердің негізгі кезеңдері шихтаны қыздыруды, металдарды газдармен және көміртегімен редукциялауды, балқытуды, қалпына келтіріп және тотықтырып балқытуды, қождың және металдың құрамын құрастыруды қамтиды. Аталған кезеңдерді металлургиялық кешенде жүзеге асыру сөзсіз энергия бойынша және материалдық шығындармен қатар жүреді. Металлургиялық кешеннің тиімділігі осы шығындардың сандық көрсеткіштерімен бағаланады.

Металлургиялық процестің белгілі бір кезеңін талдай отырып, энергиялық және материалдық шығындарын жалпы екі бағытқа бөлуге болады:

1. Міндетті түрде болатын процестермен тікелей байланысты шығындар;

2. Процестерді ұйымдастырып жүргізумен байланысты шығындар.

Бірінші бағыт бойынша жылулық және материалдық шығындар, басқа бірдей жағдайларда, балқытылатын металл бірлігіне әрқашан тұрақты. Технологияны өзгерту шығын көлеміне әсерін тигізбейді. Шығындардың анағұрлым көп бөлігі процестерді ұйымдастыруға байланысты болады. Оны дәстүрлі металлургиялық процестерге қатысты жетілдіру шығынды азайтуға әкеледі, шикізаттың және қолданылатын шикізаттық база сапасының рұқсат етілген шегін кеңейтеді.

КІРІСПЕ

Адамзаттың қоғамдық өміріндегі бүкіл әрекеті және оның пәрменді іс-әрекеті тікелей еңбек құрал-сайманын жасаумен және өндірістік амал-тәсілін жетілдірумен байланысты екені мәлім. Басты конструкциялық материал ретінде металл болған және қала бермек. Сонымен бірге, жер қабатының негізін қалаушы көптеген элементтердің металды қасиеттері бар.

Жер қабатындағы металдардың ішінде анағұрлым кең тараған элемент темір болып табылады, ол массасы бойынша 4-ші орын алады. Темірдің ерекшелігі, оның жер қабатында алатын массалық үлесінде ғана емес, сондай-ақ, ең бастысы, олар құрамы, температурасы, кристалл торының құрылымы, термиялық өңдеу уақыты, қысыммен өңдеу режимі және басқалары сияқты параметрлерге байланысты. Осы параметрлер кең диапазонда реттеуге келеді және темірдің конструкциялық қасиеттеріне жатады. Оның бір немесе басқа параметрлеріне әсер ете отырып, әртүрлі мақсаттағы металды өнім немесе конструкция алуға болады. Осы бағытта металл өнімдерінің ашылмаған қасиеттері мен оның қолданылу мүмкіндіктері әлі көп екендігі анық.

Дегенмен, металл туралы айтқанда, табиғатта барлық металдар химиялық қосылыстар мен қоспалар ретінде кездесетіндігін ұмытпау қажет. Химиялық қосылыстың түріне және олардың минералды шикізаттағы қатынасына байланысты, минералды қосындылардан, бір немесе басқа металды алу әдісі анықталады. Металға химиялық біріктілігі бар заттардың массалық арақатынастары негізгі химиялық қосылыстардың түрін жасауға әсер еткені анық. Оттегі химиялық зат есебінде жер қабатының негізгі массалық үлесін, ал темір, жоғарыда айтылғандай, массасы бойынша 4-ші орын алатын болғандықтан, олардың арасындағы өзара әрекеттесу нәтижесінде тотықты қосылыстардың пайда болуы заңды құбылыс болып табылады. Бұл заңдылық темір, марганец, хром, ванадий, титан сияқты металдардың тотықты қосылыстарының,

сонымен қатар SiO_2, CaO, Al_2O_3, MgO сияқты басқа да тотықтардың аса көп көлемінің жасалуына әкеледі. Осы тотықтардың беріктігі соншама зор, белгілі бір элементті бос күйінде алу үшін аса көп энергия және оларға әсер етудің әртүрлі әдістері қажет болады.

Бүгінде, қосылыстардың пайда болуының физика-химиялық процестері және олардан металл алу заңдылықтары туралы жеткілікті толық мәліметтер жинақталып, «Металлургиялық процестердің теориясы» деген арнаулы ғылыми бағыт қалыптасып отыр. Ғылымның осындай деңгейге жетуіне байланысты, құрамында металл бар минералды ресурстар жеткілікті анық бағаланып, оларды металлургиялық қайта өңдеудің болашағын болжауға мүмкіндік бар. Металлургия туралы қол жеткізілген ғылыми деңгей адамзатқа аса жоғары жаратылыстық күшпен, көп нұсқалы процестерді жүзеге асыру мүмкіншілігінің құдыретті негізі қалана отырып, осындай кешенде берілген бірегей құбылыс деп қарастыруға негіз береді. Бұл табиғаттың құрамында металл бар күрделі химиялық қосылыстарды жоңқалауға және ақырында қолдану үшін металл алуға құдыретті мүмкіндігі бар, материалдық ресурстың басқа жартысына ие екендігін білдіреді. Осы жартыға «Ұлы мәртебелі» көміртегіні, көмірсутегілік қосылыстарды және Күн энергиясын батыл жатқызуға болады. Табиғаттағы металдардың күрделі және берік химиялық қосындыларын өзге түрге ауыстыруға қатысты әрекеттеріміздің негізінде осы үш компонент жатыр.

Металдарды химиялық қосылыстардан металды күйіне қайтару процесі бірінші рет «***редукция***» деп, әрі қарай ол орыстың арнаулы әдебиетінде «восстановление» (қалпына келтіру) деп аталды. Осы терминді бірінші нұсқасында қалдыра отырып, металлургиялық процестер тұрғысынан, табиғи ресурстарды құрамында металл бар шикізат және редукциялық материалдар деп бөлуге болады.

Құрамында металл бар шығу көздерінің құрамында тотық, сульфид, карбонат және сульфат тәрізді металдардың қосылыстары, ал редукциялық көздерде – көміртегі мен сутегі болады. Металлургиялық процесті ұйымдастыру үшін бір жағынан, ең алдымен, құрамындағы металдардың негізгі

химиялық қосылыстарына байланысты шикізатты, ал басқа жағынан, редукционерлер мен олардың химиялық қосылыстарын дайындау қажет. Химиялық қосылыстары мен физика-химиялық қасиеттеріне байланысты, металдарды темір және темір емес деп топтастыруға болады. Темір топтарға, әдетте, табиғатта тотықты түрде берілетін темір, марганец, хром, ванадий жатады. Темір емес топтарға көп жағдайда табиғатта сульфидтер түрінде кездесетін, мыс, қорғасын, никель, қалайы, кобальт, кадмий, сүрме, висмут, сынап, алюминий, титан, магний, алтын, күміс, платина, цирконий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, литий, рубидий, цезий, бериллий және басқа металдар жатады. Тотықтырылған шикізатты дайындау жұмысының сульфидті шикізатты дайындаудан айырмашылығы көп. Оған қоса бастапқы шикізаттағы металл қосылыстары концентрациясының маңызы аз емес. Өз кезегінде темір емес топ былай бөлінеді:

1) ауыр (мыс, қорғасын, мырыш, қалайы, никель, кобальт, кадмий, сүрме, висмут, сынап);

2) жеңіл (алюминий, магний, титан);

3) асыл (алтын, күміс, платина);

4) сирек кездесетін және радиоактивті (цирконий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, литий, рубидий, цезий, германий және басқалары).

Тиісті металды алу үшін шикізатты дайындау екі кезеңнен тұрады:

1) тиісті концентратты алу мақсатында шикізатты байыту;

2) металдарды ең көп (максимум) және тиімді алуға ыңғайлы болатын, металл алынатын химиялық қосылыстарды және бірге еріп жүретін минералдардың түрін өзгерту.

Көрсетілген кезеңдерді жүзеге асыру ірі ұйымдастыру-шылық және өндірістік іс-шаралармен қатар жүргізіледі.

Редукциялық шығу көздері бір мезгілде энергия көзі немесе энергия тасушы бола алады. Оларды металлургиялық процестерге дайындау да екі кезеңге бөлінеді:

1) газ тәрізді редукционерлер-энергия тасушылар немесе басқаша айтқанда ыстық редукциялық газдарды (ЫРГ) дайындау;

2) кокс, көмір шаңдағы, брикет тәрізді қатты редукционер-энергия тасушыларды дайындау.

Газ тәрізді және қатты редукционерлерді қолдану металл алуды ұйымдастырудың шарттарымен анықталады және редукциялық процестердің сәйкес бөлімдерінде толық қарастырылады. Бірақ, реакцияның осы жағдайдағы жүру шарттарында, жүйеде CO_2 және H_2O – үшатомды газдар-реакция өнімдерінің тұрақты болуы сақталатындықтан, газ тәрізді редукционерлердің қолданылу мүмкіндігін айта кету керек. Жүйеде көрсетілген үшатомды газдар диссоциациясының энергиясы металдардың бастапқы қосындылары (тотықтары) диссоциациясының энергиясына тең немесе төмен болған жағдайда, газ тәрізді редукционерлерді қолдану мүмкін болмайды. Бұл кейде процестің әмбебап механизмі ретінде ұсынылатын, адсорбционды-автокаталитикалық механизмнің теориялық негізінің жеткіліксіздігін көрсетеді.

Мысалы, марганец, хромның төменгі тотықтарының және кремний тотығының соншалықты беріктігінен, ешқандай газдың молекуласының адсорбциясы және олардың бөлшектерінің бетімен әрі қарай өзара әрекеттері реакция өнімі болып табылатын үшатомды газды жасау реакциясын жүзеге асыруға қабілетсіз. Себебі, редукцияның сол бір температурасында, осы металдардың тотықтары диссоциациясының энергиясы CO_2 немесе H_2O диссоциацияларының энергиясынан жоғары болғандықтан екен.

Бастапқы шикізаттағы металдар қосылыстарының беріктігі бойынша, оңай редукцияланатын, орташа және қиын редукцияланатындарға бөлуге болады. Тіпті, металдар қосылыстарының барлық оңай және орташа редукцияланатындарының бір бөлігі ЫРГ-мен (ГРГ) үшатомды газдар-реакция өнімдерін жасай отырып, жеткілікті деңгейде өзара қарқынды әрекеттеседі. Қиын редукцияланатын металдарға келетін болсақ, онда диссоциация энергиясы бастапқы металдар қосылысының диссоциация энергиясына қарағанда, анағұрлым жоғары болатын, тек ғана екіатомды газдар-реакция өнімдерін жасай отырып, редукцияның ойдағыдай өтуі, тек ғана қатты көміртегіні қолданғанда қамтамасыз етіледі. Осыдан, металдар редукциясының әмбебап механизмінің негізінде, автордың

көптеген эксперименттік деректерімен расталған диссоциация-адсорбциялық теория жатқандығын көреміз.

Редукциялық реакциялар жүзеге асырылатын жүйе температурасы металлургиялық процестің маңызды көрсеткіші болып табылады. Температураға байланысты кинетикалық көрсеткіштердің ғана өзгерісі болып қоймай, сонымен қатар жүйенің агрегатты өзгерісі болып табылады. Реакцияның өзгерісі жүйенің қатты, жұмсарған және балқытылған жағдайында біртіндеп жүруі мүмкін. Әрбір агрегатты өзгерісте, процестің табиғаты мен кинетикасы қатты өзгереді, ол туралы кітаптың сәйкес бөлімдерінде айтылады.

Өңделген шихталық материалдарды балқыту металл мен қождың (шлактың) соңғы құрамы мен күйін құрастыруға мүмкіндік береді. Олардың меншікті салмақтарының көптеген айырмашылығы, сонымен қатар балқыманың аққыштық жағдайы, металл массасын қождан (шлактан) бөлуге душар етеді. Балқытылған металл мен қож қабаттарының пайда болуымен, олардың арасындағы салмақ алмасудың сипаты қатты өзгеріп, олардың бөлінуінің жалпақ беті арқылы диффузиялық режимге өтеді. Бірақ бұл процесс жеңілдетілген сипат алады деген сөз емес. Салмақ алмасу процесі барынша күрделі болып қала бермек және көптеген факторларға: температураға, балқыманың тұтқырлығына, металдағы қажетсіз қоспаларға қатысты, қождардың белсенділігіне байланысты. Осы барлық өзара әрекеттесулердің зерттеулеріне ғылымның тұтас бағыттары арналған және олар «Балқымалар» деген арнаулы бөлімде толық қарастырылады.

Курстың тақырыбы белгілі бір металлургиялық құрылғыдан (агрегаттан) металл және қож шығарумен аяқталмайды. Металдың пайда болған түрінің сыртқы беттік әсері жаңа металлургиялық процестерді ұйымдастырудағы немесе жалғастырудағы алатын орыны аз емес. Сыртқы беттік қабаттарының құрамдарын және температуралық режимді реттеу, металл бұйымдарының сапасын көтеретін аса тиімді нәтижелер бере алады, ол кітаптың соңғы бөлімдерінде қарастырылады.

Оқулықта жаңа теориялық ережелер, терминдер, беріктігі әртүрлі тотықты қосылыстардан металдардың редукцияларының

жалпы қорытындыланған заңдылықтары, жаңа физика-химиялық құбылыстардың суреттемелері бар, осының барлығы дәстүрлі металлургиялық процестерді оқып біліп және негіздеп ғана қоймай, сонымен қатар жаңа технологиялық процестерді жасауға, барлық металлургиялық процестерді жетілдіруге ғылыми негізделген импульстер береді.

Дегенмен, осы оқулықты ертеректен белгілі оқулықтармен бірге оқып білу мақсатқа лайықты болмақ. (Рыжонков И.Д., Арсентьев П.П., Яковлев В.В., т.б. «Теория металлургических процессов». М.: Металлургия, 1989. 392 с.; Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. «Теория металлургических процессов». М.: Металлургия, 1986; Казачков Е.А. «Расчеты металлургических процессов». М: Металлургия, 1988).

Оқулық металлургиялық мамандықтардың студенттеріне арналған, «Металлургия» бағыты бойынша жұмыс істейтін магистранттар мен ғылыми қызметкерлерге пайдалы болуы әбден мүмкін.

1. МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ШИКІЗАТТЫҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚАСИЕТІ

1.1. Жалпы ұғымдар

Адамның практикалық әрекеті тұрмыстық мақсаттағы құралдармен қатар еңбек құрал-саймандары үшін металл және металдан жасалған бұйымдарды пайдалануымен тікелей байланысты. Адамзат еңбек құрал-сайманын жетілдіре және олардың түрін кеңейте отырып, өндіріс мәдениетін дамытты және ақырында онымен мәдениеттің жалпы деңгейі анықталады. Табиғатта металл таза күйінде мүлдем кездеспейді. Олар жер қатпарында күрделі химиялық қосынды түрінде болады (бейнелеп айтқанда тығылып жатады). Біз еңбек құрал-саймандарын немесе басқаша айтсақ, табиғат туралы түсінігімізді тереңдету және сол күрделі химиялық қосылыстан металл алу тәсілдері бойынша өндіріс құралдарын жетілдіреміз. Металл туралы ғылымды қалыптастыру мен металлургиядағы осы күнгі қол жеткен ғылыми деңгейіміз осы саладағы біздің біліміміздің таусылғанын білдірмейді. Бүгінгі техника деңгейіне сәйкес келетін, қалыптасқан технологиялық процесті табиғи ресурстан металл алудың бірден бір қолдануға тұратын нұсқасы деп қарастыруға болады.

Жер қойнауынан металл алу жағдайы бәрінен бұрын экономикалық тиімділік заңына жүгінеді. Осы заңға байланысты, жер қойнауынан қандай да бір металды шығаруда ғылым мен технологияның түрлі әсері болады. Осымен адам және қоғамның шаруашылық қызметінде металдың қасиеті мен қажеттілігі, сонымен қатар, олардың табылу орындары қорының да маңызы аз емес. Жер қатпарындағы металл мен оның қосылыстары таралымының мөлшері біркелкі еместігіне қарамастан, химиялық қосылыстардың түрімен бөлектеніп шоғырлануы жер қатпарын құраушы заттың салмақтық үлесіне едәуір дәрежеде байланысты. Бұл заттар саны жағынан мынадай тәртіппен азайып отырады – оттегі, азот, кремний, темір, алюминий, күкірт және басқалары.

Металдың табиғи химиялық қосылыстарының жер қатпары осы сандық таралымның тәртібіне тікелей қатысты және өзара

химиялық біріктілігіне байланысты құралған. Дәл осыған байланысты табиғатта көптеген металдар: тотықты қосылыстар (Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2, Cr_2O_3, V_2O_5, TiO_2 және басқалары), аздауы – сульфидті қосылыстар (Cu_2S, PbS, ZnS, SnS және басқалары) түрінде кездеседі.

Табиғи қосылыстардан металл алуға арналған ғылым және технологиялық процестерді ұйымдастыру **металлургия** болып табылады. Құрамында металл бар қосылыстар көбірек концентрацияланған түрінде жер қатпарында орналасқан және оның қатты қатпарын (массивін) құрайды. Оларды жер қатпарынан алумен әрі қарай өңдеу ең алдымен металлургиялық шикізатты шығару мен дайындауды білдіреді. Шикізатты металлургиялық бөлуге дайындауда және әрі қарай металлургиялық процесті іске асырғанда, қатты заттың қасиеті мен құрамының өзгергенін көреміз. Дене көлемінде жүретін элементтердің таратылуы мен ауысуының тәртібі мен сипаты түрлі-түрлі және олар арнайы зерттеулер мен сараптамалар арқылы анықталуы мүмкін.

Шикізатты металлургиялық қайта өңдеуден алынатын металдар адамның тәжірибелік әрекетінде ақырында сынаптан ($t_{қорыту}$=-39 ^{0}C), цезийден ($t_{қорыту}$=28,5 ^{0}C) және галлийден ($t_{қорыту}$= 29,8 ^{0}C) басқалары, балқыту температуралары 39-дан 30 ^{0}C-ға дейінгі аралықтағы атмосфералық температураға сәйкес келетін қатты күйінде қолданылады.

Бірақ, бастапқы шикізаттан металл алу процесі көптеген күрделі физика-химиялық айналымдар арқылы, соңында шихтаның балқуымен, сұйық заттардың – металл және қождың пайда болуымен аяқталады. Металл құрамының соңғы қалыптасуы жоғары температурада қожбен тікелей түйісу және олардың бөлігінің жоғарғы беті арқылы массаны алып өту жағдайында өтеді. Металды қорытпаның соңғы құрамының қалыптасуы келешекте металды конструкцияның техникалық қасиеті мен механикалық сипаттамасын анықтайды. Дайындау, қалыптау және шихтаны металлургиялық қайта өңдеу кезінде физика-химиялық процестердің заңдылықтарын білу шихтаның компоненттерін (құрамдарын) таңдауға, берілген құрамы мен қасиеті бар металл алуды қамтамасыз ететін технологиялық режим параметрлерін реттеуге мүмкіндік береді. Алайда,

көптеген шикі материалдар негізгі металлургиялық процестер алдында алғашқы өңдеуді қажет етеді. Бастапқы және де дайындалған материалдарды өңдеу сипаты олардың химиялық құрамы мен қатты зат массасының көлеміндегі компоненттердің таратылуына байланысты болады. Осы сипаттамасына байланысты, зерттеу объектісін екі топқа бөлуге болады. Дененің барлық көлемі бойынша біркелкі құрамдағы материалдар ***гомогенді*** деп аталатын жүйені құрайды. Екінші топқа құрамы біркелкі емес, көлемнің әртүрлі бөлігінде түрлі қасиетті құрылымдық құрастырушылары бар материалдарды жатқызады. Осыған ұқсас материалдан тұратын жүйе ***гетерогенді*** жүйе болып табылады. Қатты табиғи ресурстар, әдетте ірі молекулалары заттардың бір немесе бірнеше химиялық қосылыстары болып табылатын минералдардан тұрады және ол «***тау жынысы***» деп аталады. Мысалы, металдар тотығы (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, MnO_2, MnO, Cr_2O_3, V_2O_5), тотықтардың өзара қосылыстары (Fe_2SiO_4, $FeSiO_3$, Ca_2SiO_4, $CaCO_3$, $BaSO_4$) және басқаларын жатқызуға болады. Минералдық құрамдардың шикізаттық ресурстарының сипаты мен мақсаты, олардың сәйкес келетін өңдеу әдісін таңдауды анықтайды. Жер қойнауынан табылатын минералды ресурстың практикалық құндылығы алынатын металдың табиғаты мен концентрациясы арқылы анықталады.

Шығарылатын металдың табиғаты мен құндылығына байланысты пайдалы қазбаның категориясы анықталады. Тау жынысындағы құрамы көбірек минерал шикі материалдың атауын білдіреді. Айталық, темір кенді материалдар немесе құрамында металл бар кендер мынадай категорияларға бөлінуі мүмкін:

а) тотыққан кендер (гематитті, магнетитті, пиролюзитті, хромитті және басқалары);

б) карбонатты кендер (сидеритті, әк тасты, доломитті және басқалары);

в) сульфатты кендер (боратты, сульфатты);

г) сульфидті кендер (пириттер, колчедандар).

Шикізатта әдетте басым болатын пайдалы минералмен қатар, бөлектеген минералдар мен ерітінді түрінде берілген басқа да заттар болады. Мысалы, гематитті немесе магнетитті

деп аталатын теміркендік шикізаты, құрамында металл бар тотықтан басқа, әдетте металл минералдары және басқалары сияқты шектесетін бөлек фазалар түріндегі силикаттардан құралады. Құрамында пайдалы немесе мақсатты металдары жоқ ұқсас минералдар бос жынысқа жатқызылады. Шикізатты металлургиялық өңдеудің соңында олар шлактың негізін құрайды және олардың концентрациясына байланысты шлактың шығымы анықталады. Металды және металл емес минералдардың әрқайсысының бастапқы және дайындалған шикі материалдарда белгілі тәртіптелген құрылымы болады және бұл құрам тұрақтылығы заңына бағынады. Сәйкес келетін элементтерден құралған минералдардың көршілес орналасқан басқа табиғи минералдарға қатысты фаза бөлігінің жоғарғы қабаты болады. Шекаралас минералдардың байланыс энергиясы минералдың өзіндегі молекулалардың арасындағы байланыс энергиясына қарағанда әлдеқайда төмен екендігі анық.

Дегенмен, шикізаттың физика-химиялық қасиеттеріне кейбір шекаралас минералдардың табиғаты мен қасиеттері көп әсер етеді. Шикізаттың маңызды қасиеттерінің бірі оның жұмсара басталуының температурасы мен балқу температурасының аралығы болып табылады. Бөлектеген минералдардың, кешенді құрамдағы шикізаттан айырмашылығы белгіленген балқу температурасында болады. Минералдар табиғатына байланысты тез балқитын және қиын балқитын болып бөлінеді. Кейбір тотықты минералдардың балқу температурасының мәндері төменде беріліп отыр.

Тотықтар	Fe_2O_3	Mn_2O_3	$SiO_{2(кварц)}$	$SiO_{2(крис. тәр)}$	Al_2O_3
Балқу температурасы, ^0C	1457	1560	1610	1713	2030

Дегенмен, осы тотықты қосылыстардан көбірек қатайтылған минералдар жасалғанда, соңғысының балқу температурасы кенеттен төмендейді.

Ірі минералдар	Fe_2SiO_4	$MnSiO_3$	$CaAl_2Si_2O_8$	$Na_2Si_2O_5$
Балқу температурасы, ^0C	1220	1274	1550	874

Қарастырылып отырған шикізаттағы ірі минералдардың өзара әрекеті сұйық фаза жасалу температурасының одан бетер көп өзгерісіне әкелуі мүмкін. Бұл ретте, оңай балқитын тотықтардың майда қосылыстарының маңызы аз емес, мысалы, Na_2O және K_2O. Шикізатта олардың өте аз мөлшерде болуы шихтаны қыздырғанда сұйық фазаның ертерек жасалуына әкеледі және оның жұмсара бастау температурасын төмендетеді. Осындай майда (микро) қоспалардың болуына байланысты темір және марганец кендерінің жұмсара бастау температурасы 950-ден 1250 ^{0}C дейін өзгереді. Тотыққан кендердің ішінде магниттік қасиеті бар, магнетитті темір кендері ерекше орын алады. Темір кендері бөлшектерінің айналасындағы электрлік кеңістік Fe_3O_4 тотығының концентрациясына байланысты келеді. Темір кендері, марганецті, хромитті және басқалары сияқты кен құрамындағы тотық түріндегі - **Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO** темірдің жалпы мөлшерімен сипатталады. Кеннің магнетизмі осы тотықтардың байланысына қатысты болады. Гематитті кендерде барлық темір жоғары тотықпен - **Fe_2O_3** берілген. Осындай кеннің магнетизмі мүлдем болмайды. Табиғи жағдайда кендегі темірдің көп бөлімі **Fe_3O_4** түрінде беріледі және оның мөлшері жоғары болған сайын магнетизмі көбейеді. Магнетитті кендер, оларды байыту процесін және магнитті сепарациялау әдісімен концентрат алуды жеңілдетеді. Құрамында темірі көп емес барлық гематитті темір кендері әдетте солай байытылуға душар етіледі. Магнитті сепарация ең арзан әдіс болғандықтан, гематитті кендерді әдетте магниттеп күйдіруге мәжбүр етеді. 800÷900 ^{0}C температурада кен күйдіру гематиттің диссоциациясына

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2 \uparrow$$

және магнетитті тотықтың жасалуына әкеп соғады. Оның концентрациясын 35÷55 % дейін көбейту кен массасына жақсы магниттік қасиет береді.

Көптеген қышқылданған кендерде өз табиғаты бойынша қышқыл тотыққа жататын және негізгі қож жасаушы зат болып табылатын металл емес тотық SiO_2 ретінде беріледі. Қождардың күтілген физика-химиялық қасиеттерін ескере отырып, әдетте шихта даярлау процесінде қышқыл және негізгі қож жасаушы

тотықтардың байланысын реттеу ертерек қарастырылады. Бұл байланыс

$$B = CaO/SiO_2 \text{ немесе } B_{\Sigma} = (CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$$

қатынаспен өрнектелетін негізділік көрсеткішімен реттеледі. Металл өндірісінің редукциялық-балқыту процесі үшін негізділік әдетте $B = 1{,}1 \div 1{,}2$ деңгейінде ұсталады.

1.2. Қатты дененің құрылысы және қасиеті

Заттың құрылысы біздің ғасырға дейінгі зерттеулердің негізі болып келді және біздің уақытымыздың мәселесі болып қала береді. Белгілі философ Демокриттің (біздің ғасырға дейінгі 460÷370 жылдар) қарапайым көзқарасы бойынша нақты болатын заттар майда бөлшектерден – атомдардан тұрады. Олар түрлі заттар үшін бірдей мөлшерде болады, бірақ сыртқы нысаны әртүрлі. Су атомдары – домалақ және тегіс бола тұра бір-біріне қатысты дөңгеленуі мүмкін, ал темірдің атомы бұрыс тістіленген нысанымен бір-біріне жабысып қатты денені жасайды деген екен. Тіпті, өз уақытында заттың құрылысы туралы осындай жеңілдетілген көріністің практикалық маңызы болған және материяның да құралған майда бөлшектерінің өзара әрекеттерін әрі қарай зерттеуге жағдай жасалып отырған.

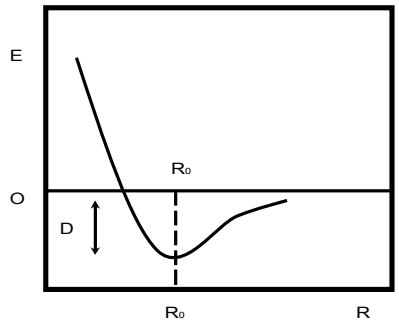
Ағылшын химигі және физигі Джон Дальтон (1766÷1844) заттар материяның майда бөлшектерінен, әсіресе түрлі элементтерге сәйкес келетін әртүрлі заттардың бөлшектерінен тұрады деген гипотезасын сипаттаған 1805 жылы атомистикалық теория бастау алған. Ол бұл бөлшектерді (atomos – грек сөзінен «бөлінбейтін» деген мағынаны білдіреді) ***атомдар*** деп атады. Дальтонның шығарған гипотезасы бойынша элементтер атомдардан тұрады, ал сол бір элементтің барлық атомдары ұқсас болады. Екі немесе бірнеше элементтер атомдары тіркесінің нәтижесінде және олардың атомдарының әрбіреуінің белгілі санында химиялық қосылыс пайда болады. ***Молекула*** бір-бірімен байланыстағы атомдар тобы болып табылады. Осы немесе басқа қосылыс құрамының тұрақтылығы,

қосылыс молекуласындағы түрлі элементтер атомдарының арасындағы байланыстың тұрақтылығымен түсіндіріледі.

Қатты заттың атомдары мен молекулаларының белгілі тәртіптегі құрылысы болады, қазіргі уақытта оны біз ***кристалдық құрылыс*** деп атаймыз.

Өзара байланыстағы атомдар жиынтығының тұрақты жағдайы қатты дене құрылысының негізін құрайды.

1912 жылы неміс физигі Максом фон Лауе (1879÷1960) ұсынған және ағылшын физиктері У. Г. Брэгг (1862÷1942) және У. Л. Брэгг (1890÷1971) жетілдірген зат құрылысын рентген сәулелерінің дифракциясы әдісімен зерттеу атомның күрделі құрылысын анықтауға мүмкіндік берді. Атомдардың сыртқы энергетикалық деңгейлерінің болуы және олар арқылы өзара қатынаста болатындығы анықталды. Олардың шеткері энергетикалық деңгейлері электрондар қозғалысының сипатымен бейнеленген. Электрондардың өзара және атом ядроларымен өзара әрекеті олардың кинетикалық және потенциалдық энергиясының қосындысымен анықталады. Электрондарды өте майда және бірдей бөлшектер есебінде қарастыра отырып, атомдардың өзара байланысын олардың сандық таратылуы, электронды қабыршақтар қозғалысының бағыты мен жылдамдығы арқылы елестетуге болады. Шекаралас екі атомның арасындағы байланыстың потенциалдық энергиясы орташаланған арақашықтықпен **R** байланысты және 1.1-суретінде көрсетілген қисықпен сипатталуы мүмкін.



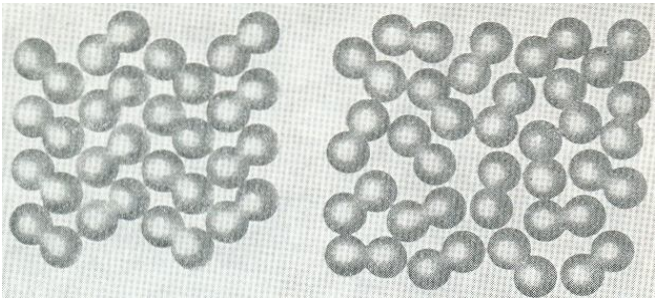
1.1-сурет. Екі атомның **E** потенциалдық энергиясының **R** атомаралық қашықтықтан тәуелділігі

Мұндағы, $\mathbf{R_o}$ – жүйенің потенциалдық энергиясы ең төмен болатын атомдар арасындағы теңсалмақты арақашықтықты көрсетеді.

Екі атомның өзектеріне электрондар бір уақытта жақындағандағы энергия азаюының физикалық мәнісі өзектердің арасында тепе-теңдік орнығуында және электрондардың ұқсастығында болып келеді. **Д** шамасы атом аралық өзара әрекетті бұзу үшін қажетті энергияға тең, яғни, атом аралық байланыстың беріктігін сипаттайды. Атомдар байланысының тұрақтылығы атом аралық кеңістіктегі электрондық қауыздардың ара жабуларының салдарынан электрондардың тығыздығының көбеюімен жалғасып отырады.

Атомаралық байланыстың сипаттамасына қарай, қатты заттарды мынадай кристалдық құрылыс түрлеріне бөлуге болады: ***молекулярлық кристалдар; коваленттік кристалдар; иондық кристалдар; металдық кристалдар***.

Молекулярлық кристалдар әдетте кейбір газдардың және органикалық заттардың қатты салқындауында пайда болады. Олар молекулалар деп аталатын, атомдардың жекеленген топтарынан тұрады. Молекулярлық кристалдардың балқу және булану температурасы әдетте төмен болады. Молекулярлық кристалдың үлгісі 1.2-суретте көрсетілген. Мұнда рентген сәулелерінің дифракция әдісімен анықталған йодтың мысалында қатты зат кристалының сұлбалық құрылысы берілген.



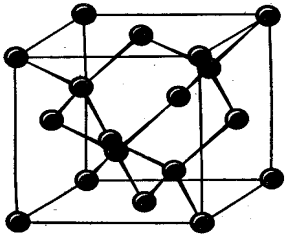
а) б)

1.2-сурет Молекулярлық кристалдың құрылысы:
а) молекулярлық кристалдар;
б) молекуланың сұйықтықтағы салыстырмалы орналасуы

Бір заттың еківалентті молекуласында атомдар жұп-жұбымен екіатомды молекуланы құрайды. Молекула атомдарының арақашықтығы мысалы, иодтың $\mathbf{R^1_o}$ екіатомды молекуласы атомдарының арақашықтығы 0,268 нм тең. Дегенмен, $\mathbf{R_o}$ қарағанда, әртүрлі молекулаларға жататын атомдардың ең аз арақашықтығы 1,33÷1,65 есе көп. Атомаралық қашықтық атомаралық байланыс күшінің мәніне байланысты. Молекуладағы атомдар арасындағы күш молекулалар арасындағы өзара әрекет күшімен салыстырғанда әлдеқайда күштірек. Осымен молекула құрылымының тұрақтылығы түсіндіріледі, сонымен бірге қатты заттағы молекулалар арасындағы салыстырмалы орналастыруды оңай өзгертуге болады. Тәжірибеде қысымның әсерінен қатты заттың көлемі мен түрінің өзгергенін оңай бақылауға болады. Кристалдың қысымын көбейте отырып, молекулааралық қашықтықты бірнеше пайызға азайтуға мүмкіндік туады. Сонда молекулалар бастапқы өлшемдерін өзгеріссіз сақтайды. Молекулалар арасындағы қашықтықты және кристалдың көлемін, яғни, кристалдағы молекуланың меншікті көлемін көбейте отырып, қысымды азайту мен температураны көбейту кері бағытта әсер етеді. Кристалдар әртүрлі химиялық қосылыстардың молекулаларын құрайды, оларда атом саны әртүрлі – 3, 4, 5, 6, 8 және басқалары. Көпатомды молекуладан кристалл құралғанда, молекуланың ішіндегі атомаралық қашықтық сақталады немесе әрқашанда атомаралық қашықтық молекулалар арасында өзгеріске аз ұшырайды. Молекула өлшемі, яғни молекуладағы атом саны көбейген сайын әртүрлі молекулаға жататын атомдардың орташа арақашықтығы 0,312÷0,316 нм дейін көбейеді.

Коваленттік кристалдар. Ковалентті жұп электронды байланыс қарама-қарсы бағытталған спиндері бар электрондармен жүзеге асырылады. Атомдар арасындағы байланыс, әдеттегідей іріктелген және «жалпы» электрондар жұбымен жасалады. Коваленттік кристалдардың жасалуына IV–VI топтың В топшасы (көміртегі, кремний, германий, сүрме және кейбір басқа қосылыстар) ұшырайды. Бұл элементтер, басқа топтардың элементтерімен өзара әрекетке түсе отырып, көршілес атомдардың электрондарымен өздерінің валентті қабыршағын

тұрғызады. 1.3-суретте алмасдың тетраэдрлік торкөзі көрсетілген, онда әрбір атом берілгеннен бірдей арақашықтықта орналасатын төрт көршісімен коваленттік байланысқан.



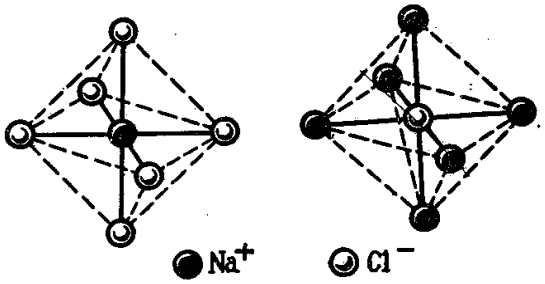
1.3-сурет. Алмас құрылымы

Коваленттік байланыс мықты бағытталуымен сипатталады, сондықтан коваленттік кристалдардағы атомдардың басқарушы саны аз кристалды торкөздерін жасайды. Олардың қаттылығы жоғары, пластикалығы аз және балқу мен булану температураларының мәндері жоғары болады.

Атомдардың валентті зоналарының толықтығы коваленттік кристалдарда жартылай өткізгіш әсерін (эффектін) жасайды. Коваленттік кристалдарға монокристалдар түрінде техникада қолданылатын бірқатар мынадай қосылыстар – кремний карбиді, бор карбиді, алюминий нитриді және басқалары жатады. Периодты жүйенің IV–VI топтарының кейбір элементтері молекулалық-коваленттік кристалдарды қабатымен қалыптастыратын аралас байланыс жасауы мүмкін. Қабатта кристалдардың коваленттік байланысы қалыптасады, ал қабаттар арасында, Ван-дер-ваальсті күшке ұқсас әлсіз күш (графит, күшала, сүрме, висмут) әсер етеді.

Иондық кристалдар кристалдық торкөздерді құрайтын қарама-қарсы зарядты иондардың электростатикалық өзара әрекетінен пайда болады. Иондық кристалдардың кәдімгі мысалы ретінде, сілтілік-галлоидты заттардан пайда болған NaCl, NaBr, LiF және басқа кристалдарды айтуға болады. Хлорлы натрий кристалында натрий өзінің жалғыз валентті электронын хлор атомына береді. Осының салдарынан пайда болатын оң (Na^+) теріс (Cl^-) иондары қарапайым NaCl түріндегі текше торкөзін жасайды (1.4-сурет). Бұл торкөзде натрийдің

әрбір атомы хлордың алты атомымен қоршалған. Бір атомнан екіншісіне зарядтың толық өтуі иондық байланысты анық етеді және компоненттің коваленттігі іс жүзінде болмайды.



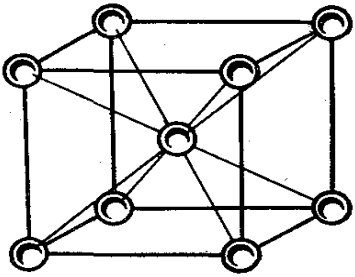
1.4-сурет. NaCl кристалындағы иондардың өзара байланыстырылуы (координациясы)

Сонымен қатар, коваленттi-иондық байланыс құрылымын (сульфидтер, нитридтер, тотықтар) жасауға бейім қосылыстардың барын жоққа шығаруға тағы болмайды. Мысалы, CuO мыс тотығы кристалдарының жартылай иондық байланысы бар, бірақ электрлік қасиетіне қарай коваленттік жартылай өткізгіштерге жақын келеді.

Металдық кристалдары. Металдық кристалдарына тән ерекшелігі ионизациялау потенциалы (мүмкіндігі) аз металл атомдарының қосылыстарында валентті электрондардың қоғамдастырылуы болып табылады. Осы жағынан металдық байланыс коваленттік байланысқа біршама ұқсас, себебі, екі жағдайда да валентті электрондар атомдар үшін ортақ болады. Бірақ, металдық кристалдарында валентті электрондар қатаң анықталған айналу бағытындағы атом жұбымен байланысы жоқ, ал атом арасында өзіндік «электронды газ» жасайтын салыстырмалы бос электрондар санын құрайды (1.5-сурет).

Сыртқы (электрлік, жылулық және механикалық) әсерлердің салдарынан атомдар арасында электронды газдың еркін қозғалу мүмкіндігі металдардың сәйкес келетін қасиеттерін – электрөткізгіштік, жылуөткізгіштік, пластикалылығын анықтайды. Атомаралық электрондық газдың

салыстырмалы қозғалғыштығы металдың валентті зонасында энергетикалық деңгейінің толық қамтылмағандығымен шартталған. Осы деңгейлерге электрондардың өтуіне әкелетін қозу энергиясы өте аз және электрондарға энергетикалық қалпын оңай өзгертуге мүмкіндік береді.



1.5-сурет. Литий кристалындағы атомдардың орналасуы

Металдық кристалда атомаралық өзара әрекет ету күші тартылу және тебілудің кулондық күштерінің әсерінен пайда болады. Олар оң иондар мен электрондар арасында пайда болады.

Оң иондар мен «электронды газдың» арасындағы тартылу күшінің өзгеруін, ал оң иондар арасындағы тебілу күшінің өзгеруін қисық сипаттайды. Кристалл торкөзінің параметрі болып табылатын $\mathbf{R_0}$ атомаралық қашықтықта осы күштердің тең әрекеттісінің мәні нөлге тең болады. Күш кристалл торкөзіндегі барынша жоғары өзара әрекет етуді сипаттайды, ол бойынша атомаралық байланыс энергиясын бағалауға болады.

Кристалдарды кристалды торкөздерінің өздеріне параллельді қайталануы ретінде қарастырылса, кристалдардың байланыс энергиясын торкөз энергиясы мен бөлектеген атомдардың энергиясы арасындағы айырмасы ретінде анықтайды. Бұл айырманы сублимация жылуының, балқытудың мәні бойынша, сондай-ақ серпімділік модулінің мәні, сипаттамалық температурасы, жылу таралу коэффициенті бойынша бағалауға болады. 1.1-кестеде түрлі кристалдардың байланыс энергиясының мәндері көрсетілген.

1.1-кесте

Түрлі кристалдардың байланыс энергиясы

Байланыс түрі	Кристалл түрі	Байланыс энергиясы, кДж/моль
Молекулярлық	Ar	7,54
- // -	CH_4	10,00
Коваленттік	Алмас	712,00
Иондық	NaCl	750,00
- // -	LiF	1000,0
Металдық	Na	109,0
- // -	Fe	394,00

1.2-кестеде металдық кристалдардың (атомаралық) байланыс энергиясының мәні және параллельді металдардың кейбір физикалық көрсеткіштері берілген.

Осы келтірілген деректерден байқағанымыздай, кристалл торкөздеріндегі атомдардың арасындағы байланыс энергиясы атомдардың табиғатына, оның өлшеміне, протонның зарядына, электронды қабыршаққа тәуелді екен. Соның салдарынан қарапайым бөлшектердің белгілі бір арақатынасын құрастырады және өзіне тән кристалл торын жасайды.

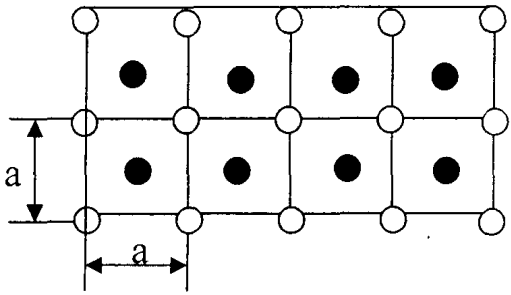
1.2-кесте

Металл кристалдарының байланыс энергиясы және физикалық сипаттамалары

Металдар	Mg	Al	Cu	Fe	Ti	Mo	W
Байланыс энергиясы, кДж/ моль	151	232	340	396	419	670	880
Балқу температурасы $T_{бал}$, ^0C	650	660	1083	1539	1665	2625	3410
Сызықтық кеңею коэффициенті $a \cdot 10^6$, $1/^0C$ $(25...100^0C)$	26	24	16	12	9,9	5,1	4,4
Серпімділік модулі, $E_{серп}$, ГПа	45	71	121	214	112	334	420
Тығыздығы, γ, кг/м^3	1700	2700	8900	7800	4500	10200	19300

1.3. Кристалл құрылысы

Кристалл құрылымының сипатталуы негізінде қарапайым ұяшық атты құрылымдық бірлік туралы түсінік туындайды. Қарапайым ұяшық барлық үш бағытта да қарапайым ұяшықтың өзіне өзі параллельді қайталануынан жасалатын кристалдың пішінін анықтайды. Сонымен, кеңістік толтырылады және кристалдар құралады. Бұл құбылысты 1.6-суретте берілгендей қағазда екіөлшемдік кеңістікте көрсетуге болады.

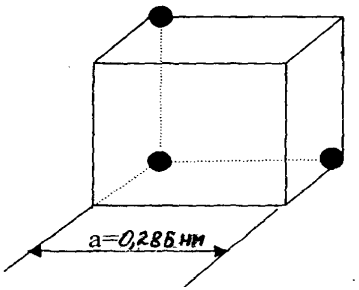


1.6-сурет. Жазықтықтағы атомдардың орналасуы. Қарапайым ұяшық квадрат түрінде болады. Майда атомдардың координаттары 0,0, ал үлкендерінікі 1/2, 1/2

Бұл торкөздің құрылымдық бірлігі немесе ұяшығы квадрат, ал үшөлшемдік кеңістікте – текше болып табылады. Кристалл торкөзі әртүрлі стехиометриялық арақатынастағы атомдардан тұруы мүмкін. Әр заттың атомдары заттың тегіне қарай түрлі өлшемдері болады. Осы жағдайда бір түрдің атомдарынан құралған торкөзі кішкентай шарлар түрінде, ал басқа түрдің атомдарының торкөзі әрбір қарапайым квадраттың дәл ортасындағы едәуір ірі шарлармен көрсетілген. Осындай ұқсас құрылымды әдетте атомдардың бір-біріне қатысты орынын анықтайтын x, y координаттарын орналастыру арқылы бейнелейді. X, y координаттарының мәндері бұрыштық нүктеден басталып есептелетін қарапайым квадратты ұяшық қабырғасының үлесі арқылы өрнектеледі. Сызықтардың қиылысында орналасқан атомдардың координаттары x=0, y=0, ал квадраттың дәл ортасында орналасқан атомдардікі мыналарға тең: x = 1/2 және y =1/2.

1.7-суретінен байқағанымыздай, осыған ұқсас көріністі, үш бағыттағы өз-өзіне параллельді қайталанатын текшелі торкөзді кристалл жасайтын текшенің қарапайым ұяшықтарына қатысты да байқауға болады.

Мысалы, металды темірдің қыры а = 0,286 нм қарапайым торкөзінің текшелі торкөзі болып есептеледі және координаттары 0,0,0 и 1/2, 1/2, 1/2 тең болатын ұяшықтағы темірдің екі атомы болады. Егер осындай текшелерді өз-өзіне параллельді барлық үш бағытта қайталаса, көлемге-центрленген текшелі торкөзді кристалдың (ОЦК) құрылымы алынады.



1.7-сурет. Текшелі көлемге-центрленген торкөзінің қарапайым ұяшығы

Осындай ұяшықта координаттары 0,0,0, 1/2, 1/2, 1/2 тең екі атом болады. Осында, координаттары 1/2, 1/2, 1/2 атом сегіз атоммен қоршалғандығын бақылау қиын емес. Әрбір жағдайда қоршайтын атомдар текшенің төбесінде болады.

Мұндай құрылысты 8 координациялау санымен (лигандылық) сипаттауға болады. Қарастырылып отырған құрылымға сәйкес, осы арақашықтықтың квадраты мынаған тең:

$$(a/2)^2 + (a/2)^2 + (a/2)^2 = \iota^2 \qquad (1.1)$$

және атомаралық арақашықтықты санауға болады. Осыдан арақашықтықтың өзі

$$\iota = \sqrt{\iota^2} = \sqrt{3(\frac{a}{2})^2} = \sqrt{3}\frac{a}{2} \qquad (1.2)$$

немесе

$$l = 1{,}732 \cdot 0{,}286/2 = 0{,}248 \text{ нм тең болады.} \qquad (1.3)$$

Байқағанымыздай, темірдің кез келген атомының көлемге-центрленген торкөздегі көршілес атоммен арақашықтығы 0,248 нм тең. Осыдан, металды темірдің атом радиусы 0,124 нм тең болатындығы анықталады.

Әрбір қырдың дәл ортасында бір-бірден атом орналастыру текшелі жаққа центрленген торкөзін (ГЦК) жасайды.

Гексагондық (тригондық) кристалдар ортасы тең қырлы (а) бұрыштардың төбелерімен қосылған екі параллель алтыбұрышты табаннан тұратын ұяшықтардан құралады, ал параллель табандардың ортасы мен төбесі тең қырлармен (с) қосылған, осыдан пайда болған бұрыш 60^0 тең, ал (а) мен (с) қырларының арасындағы бұрыш 90^0 тең.

Тетрагондық тор алты төртбұрышты қырдан тұрады, екі қырының екі тең қабырғалары, ал төрт қырларының (а) және (с) қабырғалары бар, барлық қабырғалары өзара перпендикуляр болады.

Ромбылық кристалдардың бір бұрыштан шығатын, бірақ өзара перпендикуляр орналасқан үш – (а), (в) және (с) тең емес қабырғалары болады.

Моноклиндік кристалдар бір түйіннен шығатын (а), (в) және (с) үш тең емес қабырғалы болады, оның үстіне (а) және (с) қабырғаларының арасында β бұрышын жасайды, ал үшінші қабырға алдыңғы екі (а) және (с) қабырғаларына қатысты перпендикуляр орналасқан.

Триклиндік кристалдар – үш (а), (в) және (с) тең емес қабырғалы және өзара α, β және γ бұрыштарын жасайды.

Едәуір қиын қосылыстар металының атомы мен молекулалары сол немесе басқа кристалл торында кристалдық құрылыс жасайтын заттың табиғатына байланысты келеді.

Көбіне иондық байланысы бар кристалл құрылымын әдетте, орналасуы олардың өлшемінің арақатынасына байланысты болатын шарлардың тығыз орналасуы ретінде қарастырылады.

Коваленттік байланыстары басым құрылымдарды түсіндіргенде, көбіне электрондық орбиталардың гибридизациялық көзқарас қолданылады.

Үйлестіруші торларда молекулалар болмайды және осы сорттың әрбір атомы бірдей атомаралық арақашықтықтағы жақын орналасқан сол сорттың көршілес атомдарымен қоршауы (үйлестірілуі) бірдей сипатта болады.

Егер кристалл құрылымдары көбіне иондық сипаттағы байланыспен қосылса, қосылысқа кіретін атомдар (иондар) радиусының қатынасымен сипаттауға болады. Заттың химиялық құрамы оңай (жеңіл) болған сайын, әдетте оның кристалдарының симметриясы жоғары болып келеді. Айталық, қарапайым заттардың және бинарлық қосылыстардың 70 % текшелік кристалдарды құрайды; молекуласында төрт немесе бес атомдары бар 75÷85 % қосылыстар – гексагондық және ромбылық кристалдарды жасайды. Бұл кристалл торларының құраушы элементтері біркелкі болған сайын, олар кеңістікте көбірек тәртіппен орналасуы мүмкін болуына байланысты.

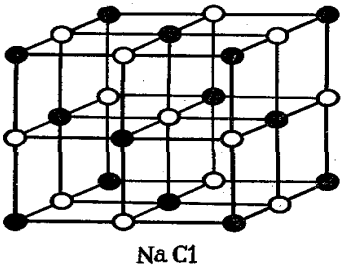
Көп жағдайда химиялық байланыс пен заттың кристалдық құрылысы сипаттамаларының арасындағы өзара қатынас пайда болады. Иондық байланыстың басым болуы әдетте, үйлестіруші (координациялық) сандардың жоғарылығымен сипатталатын құрылымдарға сәйкес келеді; тордағы бағытталған (коваленттік) байланыстың басымдылығы көбіне кристалл бөлшектері тығыздалғандығының аздығына әкеп соғады.

Көптеген металл тотықтарына «антифлюоритті» құрылым тән: оттегі атомдары (иондары) жаққа центрленген тордың түйіндерінде, ал металл катиондары қарапайым ұяшықтың дәл ортасына орналасады.

Еківалентті металдардың көбінің тотықтары NaCl құрылымының түрі бойынша кристалданады және қарапайым ұяшықтарында төрт оттегі аниондары мен металдың төрт катиондары болады (1.8-сурет). Осындай тотықты құрылымдардың кейбір физикалық сипаттамалары (тордың тұрақтылығы, катионды радиус және басқалары) 1.3-кестеде беріліп отыр.

Оттегінің атомдық (иондық) радиусының көлемі қосылыс құрылымының сипатына байланысты. Оттегінің орналасуын ендіру фазасы деп қарастырылатын металдық түрдегі

байланысы бар тотықтар (TiO және басқалары) үшін, оттегінің атом радиусының өлшемі шамамен 0,7Å құрайды, сонымен бірге оның шекті иондық радиусы CaO қосылысында 0,14 нм дейін барады.



1.8-сурет. NaCl кристалдық құрылымы

Әрі қарай көрсетілетіндей, қиын балқитын өтпелі металдардың (TiO, VO және басқалары) ең төменгі тотықтары өтпелі құрамды қосылыстарға жатады және әдетте стехиометриялық құраммен салыстырғанда, оттегінің артықшылығы немесе жетіспеушілігі орын алады.

1.3-кесте

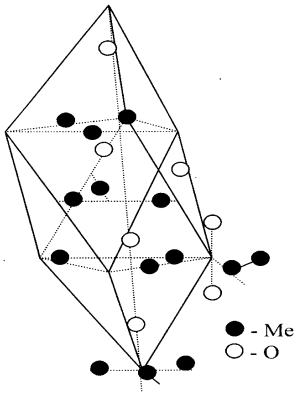
Еківалентті металдар тотықтарының сипаттамасы

Тотықтардың сипаттамасы	Тотықтар					
	CaO	MgO	TiO	VO	NbO	CrO
Тордың тұрақтысы а, А	4,80	4,20	4,17	4,09	4,21	4,12
Катионды радиус, Å	1,04	0,74	0,78	0,72	-	0,83
Балқу температурасы, ^{0}C	2600	2800	2020	1800	1945	-
Тығыздығы, г/см^3	3,4	3,6	4,9	5,9	7,3	-

Сондықтан 1.9-суретте көрсетілген қарапайым ұяшық өте идеалды жағдайға жатады. Үшвалентті металдардың: Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3 және басқаларының тотықтарының корунд (α - $A1_2O_3$) түріндегі торлары болады. Осы жағдайда қарапайым ұяшық күрделі ромбоэдрді көрсетеді (1.9 - сурет). Тотықтардың сипаттамалары 1.4-кестеде көрсетілген.

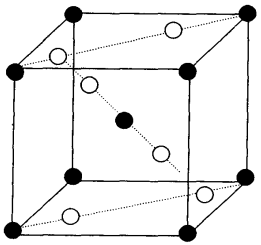
Алдыңғы топтың тотықтарымен салыстырғанда Me_2O_3 типті қосылыстар стехиометриялық құрамнан ауытқулары аз

болатындығымен сипатталады. Төртвалентті металдардың тотықтары ионды радиустардың өзара әрекет ету ережесімен жақсы сәйкес келетін үйлестікте (координациясы) болады: катионның радиусының үлкейгеніне қарай қосылыстың үйлестігінің саны өседі. Мысалы, MoO_2 (r_{Mo} = 0,068 нм) және NbO_2 (r_{Nb} = 0,067 нм) тотықтарының құрылымы үйлестік 6,3 санымен рутил түрінде болады.



1.9-сурет. α - Al_2O_3 кристалдық құрылымы

Қолайлы жағдайда рутил құрылымы жәй тетрагондық қарапайым ұяшықпен сипатталады (1.10-сурет).



1.10-сурет. TiO_2 (рутил) кристалл құрылымы

Металл тотықтарының ішінде: TiO_2, VO_2 NbO_2, WO_2, ReO_2 қосылыстарының осындай (бұрмаланған) құрылымдары бар. Катиондардың радиусын (r_{Hf} = 0,082 нм; r_{Zr}=0,082 нм) көбейткенде тотықтар 8 және 4 үйлестіруші сандарымен

(қарапайым текшелік ұяшық) флюорит құрылымын алуы мүмкін. MeO_2 типті тотықтың кейбір құрылымдық сипаттамалары 1.4-кестеде берілген.

Кейбір төртвалентті металдардың тотықтарында стехиометриялық емес жағдай (оттегілік иондардың жетіспеушілігі) анықталды. Оларға мысалы: титан, ниобий, ванадий және бәлкім, хром сияқты қиын балқитын металдардың қосылыстары жатады.

Бесвалентті металдардың – ванадий, ниобий және тантал тотықтарының құрылымы өте қиын жүйеге жатады. Ванадий бестотығының параметрлері а = 0,436 нм; в = 1,14 нм; с = 0,355 нм тең болатын ромбылық құрылымы бар. Nb_2O_5 тотығы құрылымы нақты анықталмаған бірнеше түрленуде (модификацияда) болады [18].

1.4-кесте

Төртвалентті металдар тотықтарының сипаттамалары

Тотықтардың сипаттамалары	тотықтар					
	$Ti0_2$	$Zr0_2$	$Hf0_2$	$Nb0_2$	$Mo0_2$	$W\ 0_2$
Кристалл құрылымдары	Рутил (тетрагон)	Флюсорит[1]	Флюсорит	Рутил	Рутил	Моноклин
а, нм	0,4584	0,5073	0,5125	0,4779	0,5601	0,5650
в, нм	-	-	-	-	0,4843	0,5892
г, нм	0,2953	-	-	0,2996	0,2526	0,5550
m	0,644	-	-	0,618	-	-
Катион радиусы, нм	0,064	0,082	0,082	0,067	0,063	0,063
Балқу температурасы, ^0C	1850	2690	2780	1915	әртүрлі	1270
Тығыздығы, г/см^3	4,20	6,10	10,24	5,90	6,34	11,4

[18] жұмыстағы көрсеткіштер бойынша төмен температуралы α - Nb_2O_5 түрленудің (модификацияның) параметрлері а=0,6197÷0,624 нм; в=0,3657÷0,379 нм; с=0,3927÷0,395 нм шегінде ауытқитын орторомбылық құрылымы болады.

Жоғары температуралы β - Nb_2O_3 түрленудің (модификация) (моноклиндік құрылым) параметрлері мынадай: а=2,134 нм; в=0,3816 нм; с=1,947 нм.

α - Nb_2O_5 тығыздығы рентгендік анықтау бойынша 4,94 пикнометрлік анықтау бойынша 5,17 г/см^3 тең.

Ниобийдің Nb_2O_{5-x}. түрдегі бестотығы, оттегінің тапшылығы бар тотықтарға жатады.

Төмен температураларда Nb_2O_5 танталдың бестотығы құрылымына изоморфты және торының параметрлері мынадай: а = 0,620 нм; в = 0,367 нм; с= 0,390 нм.

Жоғары температуралы β - Ta_2O_5 түрлену (модификация) (құрылымы дәл анықталмаған) параметрлері келесідей: а = 0,680 нм; в = 4,393 нм; с = 0,389 нм.

Түрлі үлгідегі Ta_2O_5 тотығы 7,35÷8,71 г/см^3 шегінде ауытқиды. Молибден мен вольфрамның жоғары тотықтарының бұрмаланған текшелік құрылымдары бар және ReO_3 типті (дұрыс металл-оттегілік октаэдрлердің барлық төбелері бір-бірімен қосылған) бірнеше модификациясы болады. MoO_3 және WO_3 тотықтарының құрылымын қарапайым ұяшықтар - MeO_6 октаэдрлер түрінде елестету ыңғайлы, бір жағынан, молибден де, вольфрам да шындығында осындай тотықтарды түзбейді (олар нағыз құрылымдары бұрмаланған октаэдрлерден тұрады). Алтывалентті металдар тотықтарының кейбір құрылымдық сипаттамалары 1.5-кестеде берілген.

1.5-кесте

Алтывалентті металдар тотығының сипаттамалары

Сипаттамалары	Тотықтар			
	ReO_3	MoO_3	WO_3	CrO_3
Кристалл құрылымдары	текшелік	Ромбылық (қабаттық)	Ромбылық	Ромбылық
а, нм	0,3742	0,3954	0,728	0,570
в, нм	-	1,3825	0,748	0,846
с, нм	-	0,3690	0,382	0,477
Катион радиусы, нм	0,052	0,065	0,065	0,035
Тығыздығы, г/см^3	7,1	4,69	7,30	2,70

MoO_3 және WO_3 фазаларының гомогенділігінің облыстары барынша тар, бірақ 5 және 6 валенттіліктің арасындағы интервалда бірнеше өзіне тән кристалдық құрылымдары бар аралық тотықтарды жасайды.

Жекелеп алғанда, Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, Mo_4O_{11}, $MoO_{2,80}$, $Mo_{17}O_{47}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$ құрамдардың тотықтары белгілі. Магнелидің [19] зерттеулері бойынша олардың көпшілігін, Me_nO_{3n-1} (n = 8; 9; 10; 11; 12 және 14) ережесіне бағынатын құрамдардың гомологиялық қатары ретінде қарастыруға болады. Бұл қатардың фазалары бір-бірінен оларды құрайтын октаэдрлердің (соңғының саны гомологиялық қатар формуласындағы **n** мәніне сәйкес келеді) санына байланысты болатын дұрыс блоктардың өлшемімен айырылады.

MoO_6 октаэдрлерінен тұратын, ең бастысы өзара төбелерімен қосылған Mo_9O_{26} және Mo_6O_{23} құрамдары тотықтарының моноклиндік торға ұқсас кристалл құрылымдары болады. Mo_4O_{11} тотығы құрылымының MoO_6 октаэдрлерімен қатар, MoO_4 тетраэдрлері болады. Молибден тотықтарының анағұрлым жан-жақты сипаттамасы А. Н. Зеликманның [20] монографиясында берілген. $W_{20}O_{58}$ тотықтары WO_6 октаэдрлерден тұратын бұрыштармен мүшеленген моноклиндік торлы болады.

Сондай-ақ, $W_{18}O_{49}$ фазасы моноклиндік симметриямен сипатталады, бірақ бұл жерде WO_6 октаэдрлері қиын (жұп-жұбымен [17]) қосылады.

[18] монографияның деректері бойынша вольфрамның WO_3 және WO_2 тотықтарының арасында аралық тотықтардың барынша мүмкін болатындары мыналар: $WO_{2,9}$, ($W_{20}O_{58}$), $WO_{2,75}$ (W_4O_{11}), $W_{18}O_{49}$ және $WO_{2,72}$.

Екі немесе көптеген металдардың оттегімен өзара әрекеттесуінде ерекше кристалл құрылымдары болатын қиын тотықтар жасалады. Олардың арасында $MgAl_2O_4$ типті құрылымы бар шпинелдер-тотықты жүйелер маңызды орын алады.

Табиғатта шпинелдер (ферриттер, жартылай өткізгіштер, отқа төзімділер, қорғаныс жамылғылары) кең таралған және ғылым мен техниканың түрлі саласында маңызды қолданыс тапқан.

Жоғарыда мәлімделген фактілерді, қатты заттың құрылымы туралы ережелерді қорытындылай отырып, заттың кристалл құрылыстарының сипаттамасы оның физика-химиялық қасиеттеріне әсер ететіндігін атап көрсету қажет. Бірақ, дегенмен қатты заттар құрылымының өзі ең алдымен оның химиялық құрамымен, оны құрайтын атомдардың электрондық құрылысымен және олардың арақатынасының заңдылықтарымен анықталатындығын ескеру қажет. Сонымен қатар, эксперимент арқылы байқап көрілген заттың және ірі молекулярлық қосылыстардың қасиеттері олардың құрылымының геометриялық ерекшеліктерімен ғана түсіндіріліп қоймай, энергетикалық жағдайымен және жүйедегі басқа ұқсас қосылыстарға қатысты кеңістіктегі орналасуымен де түсіндірілетіндігін ескеру керек.

1.4. Кристалл құрылымдарының ақаулары

Осы дененің кристалдық құрылысы және кристалл торына кіретін бөлшектер аралық белгілі байланыстардың болуы алдымен, қатты дене шекарасының және бір түрдегі (типтегі) байланыс энергиясының болатындығын сипаттайды. Бөлімнің шекарасы әрқашан тепе-тең емес энергияның барын және дене бөлшектерінің қоршаған орта бөлшектерімен бірінші кезектегі өзара әрекетінің мүмкіншілігін көрсетеді.

Осы кездегі теория көзқарасы бойынша, қатты дененің кристалдағы бөлшектерінің жылу қозғалысының қалай пайда болатындығын қарастыратын сұрақ ең маңыздысы болып отыр. Себебі, көптеген физикалық құбылыстардың ағымы мен қатты заттағы химиялық реакциялық қабілеттіліктің пайда болуы жүйенің энергетикалық жағдайын өзгертетін сыртқы әсермен байланысты.

Қатты заттардың кейбір қасиеттерін қарастыру үшін: 1) дененің әрбір бөлшегі кез келген температурада (тіпті балқуына дейін) кристалл торының белгілі бір түйініне «байланғандығы»; 2) бөлшектердің жылулық қозғалысы олардың тепе-тең күйіне қатысты тербелістеріне апарады; 3) осы тербелістердің амплитудасы мен жиілігі температураға байланысты деген көзқарастар әбден жеткілікті болып

табылады. Бірақ осы көрсетілген көзқарастар нақты кристалл заттардағы жүретін көптеген процестерді – қатты ерітіндінің пайда болуын, қатты дененің өзара диффузиясын, төте булануды (возгонканы) түсіндіре алмайды.

Тордың бір түйінінен басқасына қатты дене атомдарының өту мүмкіншілігі, яғни жылулық қозғалыс әсерінен атомдардың дамылсыз «орын ауыстыруы» көбіне жалпыламай көрініс табады. Осындай көзге елестету, әрине қаттының сұйық және газ түріндегі күйімен теңдестіру емес: қатты денеде қозғалатын атомдардың саны өте шектелген және олардың қалыпты температурада өтуінің жылдамдығы басқа екі заттың агрегатты жағдайымен салыстырғанда аз. Дегенмен, теориялық және эксперименттік зерттеулер көрсеткеніндей, кристалл денелердегі өткізу (диффузия) процестері қаттыфазалық реакциялар мен айналуларда маңызды орын алады.

Бірақ, идеалды кристалдың «қатты» торында сырттан энергия жұмсалғанда, көлемі термодинамикалық жағдаймен сәйкес анықталатын массаберу өте қиын болуы керек. Дегенмен оның іске асырылуы мүмкін. Осыған байланысты, қазіргі физика мен химияның заттың қатты жағдайын зерттеудегі маңызды нысаны нақты (жетілмеген) кристалдар болып табылады.

Кристалл заттардағы жүретін құбылыстар идеал модельден кездейсоқ ауытқулар емес, заңды процестер жүргенде пайда болатын ақаулардың болуы туралы көзқарастар негізінде қарастырылады.

Кристалдардағы ақауларды, белгілі болғандай, тордың периодтық құрылымының неше түрлі бұзылуы деп түсіндіріледі. Кристалл құрылымының жылу энергиясының флуктуациясы салдарынан және тордағы бос орындарға (вакансиялар) атомдардың түйінаралық жағдайға өту нәтижесінде пайда болатын бұзылу мүмкіншілігін алғаш рет 1926 жылы Френкель көрсетті. Френкель бойынша, тордағы атомдар өздерінің тепе-теңдік жағдайынан шығуын, түйінаралықтағы тордың жақын маңдағы бос түйіндері болмағанда орналасатын кристалдың ішіндегі бірінші жағдайда «ұшып кеткен» атом қалатын кристалдың жоғарғы бетінен

сублимация кезіндегі атомның үзілуімен (жұлынуымен) салыстыруға мүмкін болады.

Алғаш рет Шоттки жазып көрсеткендей, ақаулардың басқа түрлері тығыз орналасқан кристалдарда түйінаралықтағы атомдардың өтуі энергетикалық тиімсіз болғанда пайда болады.

Осы микроскопиялық ақаулардың екі түрі органикалық емес затардың нақты құрылымдарында, атап айтқанда, металдардың қатты тотықтарында маңызды орын алады. Сонымен қатар, дененің дұрыс кристалл құрылымының микроскопиялық және макроскопиялық бұзушылықтарының көптеген басқа да түрлері белгілі.

1.5. Темір кенді шикізаттың құрамы мен құрылымы

Темірлі кендер жер қабатында негізінен қосындылардың тотықтары түрінде берілген. Табиғатта үш тұрақты тотықтар бар, олар: Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит және $Fe_{1-y}O$ – вюстит мұндағы, $y \approx 0{,}02 \div 0{,}05$. Темір тотығынан басқа қышқылданған теміркенді шикізаттар SiO_2, Al_2O_3, MgO, MnO, CaO тұрақты ілесетін тотықтар болып табылады. Бұл тотықтардың барлығының кристалдық құрылысы болады. Кристалдағы атомдардың өзара әрекетінің сипаттамасын және олардың құрылысының ерекшелігін тотықты фазаның физикалық және химиялық қасиеттері анықтайды. Иондық және коваленттік байланыстары бар кристалдар, оларға металл тотықтары жатады, координациялық сферада (үйлестіруші салада) әртүрлі атом саны бар координациялық торлар жасайды. Кристалл торларына қатыссыз табиғи химиялық қосылыстардың пайда болуы мен олардың құрылымдары қалыптасуының ақырында байланыс энергиясының таратылу заңына бағынатын реттелген сипаттамасы орын алады.

Шикізат немесе жартылай өнімнің қайта өңдеуіне дағдылы әсер етуі, негізінен бір бөлшектің басқаларымен орын ауыстыруын болдыру мақсатында және шығарылатын материалдың немесе заттың жаңа құрылымын қалыптастыратын осы энергияның алдын ала таратылуына бағытталған.

Кендік минералдар кристалдық және аморфтық фазалардың көптеген санынан тұрады. Кендік материалдардағы негізгі

химиялық қосылыстар, ең алдымен, тотықтар, сульфидтер, карбонаттар, гидраттар, сульфаттар кендік шикізаттың түріне байланысты болады. Сол немесе басқа шикізаттың көбейген санына байланысты химиялық қосылыстарды тотықты, сульфидті, карбонатты, гидратты, сульфатты кендер сипаттайды. Жер қойнауынан кен қазудың және шикізаттың металлургиялық қайта өңдеуінің тиімділігі, алынатын металдың табиғатымен және халық шаруашылығындағы техника мен экономикадағы алатын орнымен анықталады. Кез келген техника жағынан дамыған елдің индустриясы мен экономикасында барлық металдардың ішінде темір белгілі орын алады. Сондықтан темір негізінде металдың бұқаралық өндірісі түсіндіріледі.

Металлургия туралы айтқанда, алдымен темір және оның қорытпасының металлургиясы тұспалданады. Бұл темірді құндылығына қарай көбіне көп тиімді металл деп атауға негіз береді. Темірдің пайдалы құндылығы, оның қасиеттерінің көп түрлілігімен, әсіресе конструкциялық қасиеттеріне байланысты. Темірдің көптеген металдармен және металл еместер қатарымен (C, Si) өзара ерігіштік қасиеті бар. Әрбір элементтің темірдегі концентрациясының өзгеруі оның қасиеттерінің едәуір өзгеруіне әкеледі. Осыған байланысты, балқытылатын металдың сапасын қалыптастыру үшін бастапқы шикізатта металды және металл емес қосылыстардың қоспалары болуының маңызы аз емес. Әдетте, бұл қоспаларды пайдалы және зиянды деп бөледі. Пайдалы қоспаларға, металдардың тотықтарын: MnO_2; Cr_2O_3; V_2O_5; NiO; Co_2O_3 жатқызады. Зияндыларға, шикізатты металлургиялық өңдеуде металдың құрамына ауысып, оның механикалық беріктігін лезде азайтатын күкірт, фосфор және қорғасынның қосылыстарын жатқызады.

Теміркенді шикізаттың құрамында күкірт сульфидті және сульфатты қосылыстар түрінде кездеседі. Күкіртті темірлі кендерде күкірттің мәні 0,1-ден 1,0 % дейін болады. Оларды металлургиялық өңдеуге даярлау барысында немесе магнетизирлеп күйдіруде дайындалған шикізатта күкірт мөлшерін 0,02÷0,05 % -ға дейін азайтады.

Кенде фосфор мен қорғасын тотықты қосылыстар түрінде кездеседі. Қорғасын темір кендерінде аз кездеседі. Сонымен

бірге, әлемде темір кендерінің көп қорлары (шамамен 30 %) концентрациясы 0,3÷1,5 % фосфоры бар фосфорлы темір кендері түрінде болады. Темір кендерінде фосфор тотығы (P_2O_5) фосфаттардың минералдары түрінде кездеседі. Пайда болатын фосфаттардың табиғаты «бос қабаттың» тотықты қосылыстарының байланыстарына қатысты келеді. Темір кендерінде, «бос қабаты» қышқыл тотықтармен (SiO_2, Al_2O_3) беріледі, олардағы фосфор $Fe_3(PO_4)_2$ темір фосфаты түрінде болады. Күкіртке қарағанда, металлургиялық процеске шикізатты дәстүрлі әзірлеуде – агломерацияда және тотықтандырып күйдіруде фосфор тіпті жоғалмайды.

Темір фосфатының елеулі диссоциациясы агломерациялауда және тотықтандырып күйдіруде:

$$Fe_3(PO_4)_2 \rightarrow 3FeO + P_2O_5\uparrow \qquad (1.4)$$

реакциясы бойынша шихтаның құрамынан фосфор жойылмайды.

Диссоциацияланған P_2O_5 – темір тотығына қарағанда, көбірек берік фосфаттар жасайтын басқа тотықтармен (негізінен CaO, MgO) бірден өзара әрекеттеседі. Сонымен, шикізат даярлау процесінде фосфор түгелімен шихтада қалады. Осы шихтаны өңдегенде, редукциялық-дұрыс агрегаттарда бірінші бөлуде жүйеден фосфорды жою немесе оны қожға өткізу бойынша оң нәтиже шықпайды. Фосфор параллельді редукцияланады немесе тіпті темірден бұрын және қарапайым фосфор түрінде темірде жақсы ериді.

$$2Fe_3(PO_4)_2 + 10CO \rightarrow 6FeO + P_{4(Г)} + 10CO_2 \qquad (1.5)$$

әрі қарай

$$6FeO + 6CO = 6Fe + 6CO_2 \quad \text{және} \qquad (1.6)$$

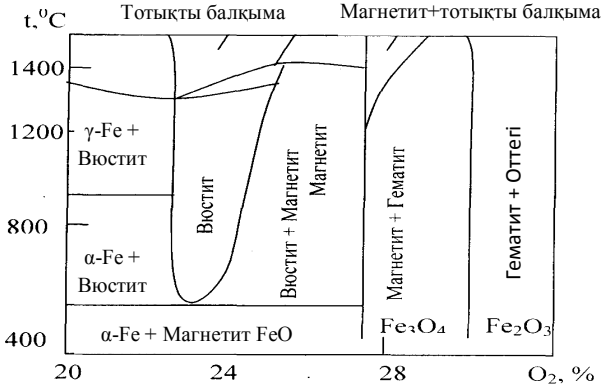
$$12Fe + P_4 = \rightarrow 4Fe_3P. \qquad (1.7)$$

Дәйекті түрде өтетін (1.5) – (1.7) реакциялардан көрінгендей, редукциялық атмосферада фосфор, толығымен металдың құрамына өтеді. Оның әрі қарай металдан алынуы өте күрделі энергия сыйымдылығы жоғары тотықтырғыш металл өңдеуді ұйымдастырумен байланысты. Сөйтіп, фосфорлы темір кендерінің өңдеуі шешілмеген әлемдік мәселе болып отыр.

1.5.1. Темір тотығының құрылымы және қасиеттері

Темір оттегімен үш тұрақты тотық $Fe_{1-y}O$, Fe_3O_4 және Fe_2O_3 (1.11-сурет) жасайды. Вюститтің $Fe_{1-y}O$ құрамында 23,1-ден 25,6 %-ға дейін O_2 болуы мүмкін. Осыдан, 22,3 % O_2 сәйкес келетін стехиометриялық қатынас Fe:O = 1 тұрақты болып табылмайды.

Вюститтің NaCl түріндегі жаққа центрленген текшелік торы болады. Егер тордың оттегі иондарына сәйкес келетін барлық түйіндері бос болмаса, темір иондарының түйінінде бос орын бар. Сол себепті, торда үшвалентті темір иондарының эквивалентті саны болуы керек, әйтпесе, электрбейтараптық шарты орындалмаған болар еді деп саналады.



1.11-сурет. Fe - O күй диаграммасы

Темір иондарының мол оң зарядтары екі- және үшвалентті темір иондарының арасында тор бойымен қозғала алады. Бұл зарядтарды ақаулы электрондар деп атайды. Олар электр тасушылар болады және вюститтің электрөткізгіштігінің себебі болып табылады. Темір иондарының бос орындары болуының арқасында, темір иондарының тор бойымен қозғалуы мүмкін, сонда темір ионының бос орны қарама-қарсы бағытта бағытсыз (кезіп) жүреді. $\mathbf{D_{Fe}}$ вюститтегі темірдің өзіндік диффузиясының коэффициенті мен $\mathbf{D_B}$ бос орынның (вакансияның) диффузия коэффициенті арасында мынадай тәуелділік бар:

$$yD_B = (1-y)D_{Fe} \qquad (1.8)$$

Бос орынның диффузия коэффициенті негізінен «**у**» бос орынының концентрациясына тәуелді емес және Богданди мен Энгеляның [35] деректері бойынша, төмендегіше табылады:

$$D_B = D_B^0 \exp(-27800/RT) \qquad (1.9)$$

мұндағы $D_B^0 = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$ см^2/с.

Темір тапшылығы (дефициті) бос орынның белгілі концентрациялануын жалғастыруына сәйкес, гипотетикалық стехиометриялық вюститте темір иондарының кейбір саны өз түйіндерін тастай отырып, түйінаралық иондардың жағдайына өтетіндігін қабылдау керек.

Вюститтің тұрақты торы бос орынның концентрациясымен сызықтық дерлік өзгереді (1.6-кесте).

1.6-кесте

Вюститтің құрамы мен параметрлері

Құрамы	Темірдің саны, % (ат.)	Тордың тұрақтысы, нм	Тығыздығы, г/ см^3	Құрамы	Темірдің саны, % (ат.),	Тордың тұрақтысы, нм	Тығыздығы, г/ см^3
$Fe_{0.91}O$	47,68	0,4282	5,613	FeO. 930	48,23	0,4292	5,658
$Fe_{0.92}O$	47,85	0,4285	5,624	FeO. 9450	48,65	0,4301	5,728

570 ^{0}C температурада $Fe–Fe_{1-y}O$ және $Fe_{1-y}O–Fe_3O_4$ теңсалмақты сызықтар қиылысады. Сол себепті, бұл темпартурадан төмендегенде вюстит темір мен магнетитке бөлініп түсуі керек.

Магнетиттің шпинелдер түріндегі торы болады. Тордың «***a***» параметрі 0,8378-ден 0,8397 нм дейін ауытқиды. Егер темір иондары $MexFe_3$-xO_4 типтегі қосылыстағы басқа элементтермен изоморфты орын аумастырған болса, онда «***a***» параметрі 0,80÷0,89 нм аралығында өзгеруі мүмкін. Шпинелдер үшін, тордағы оттегі ең тығыз текшелік орналасуды түзеді. Шпинелдердің қарапайым ұяшығы оттегінің 32 ионынан тұрады. Олар металл иондарын тұрғызуы мүмкін 64 тетраэдрлік

және 32 октаэдрлік тор түйінін қамтиды. Ұяшықта оттегінің 32 иондарына металдың 24 иондары сәйкес келеді. Егер тор идеалды жетілген болса, онда оларға 64 тетраэдрліктен 8-і (немесе А-түйінге) және 32 октаэдрлік қуыстан 6-уы (немесе В-түйінге) сәйкес келеді.

Октаэдрлік және тетраэдрлік төбелерді металл иондарымен толтырғанда, екі шекаралық жағдай болуы ықтимал. Олардың біріншісі барлық еківаленттi иондар А-түйінінде болғанда, қалыпты катиондық үлестірілумен сипатталады. Осындай түрге, мысалы, $ZnFe_2O_4$ жатады. Екінші жағдайда, октаэдрдің төбесі түрлі валентті иондармен толтырылған. Осындай айналмалы шпинелдер деп аталатын құрылымдар магнетитте болады. Аралас катиондық үлестірілу де орын алады (1.7-кесте).

Шпинелдерден жасалған қатты ерітінділерде, біреуі дұрыс, ал басқасы айналмалы шпинель деп табылған, бір түрінен екіншісіне өтулері мүмкін. Былайша айтқанда, кейбір таза шпинелдерді бір дұрыс шпинелдің қатты ерітіндісі және химиялық құрамы бірдей қарсы шпинелдің бірі деп елестетуге болады, мысалы, магнезиоферрит $Fe^{3+}_{1-x}Mg^{2+}_{x}(Fe^{3+}_{1+x}Mg^{2+}_{1-x})O_4$. Ұқсас қатты ерітінділерді, әсіресе шекаралас құрылымның біреуінен көп емес ауытқудағысын дұрыс тәртіптелген қалыпты және айналмалы шпинелдер ретінде түсіндіруге болады.

1.7-кесте

Катиондық үлестірілу және ферриттердің шпинелдер құрылымымен оттегілік параметрлері

Феррит	а, нм	u[*1]	λ[*2]	Катиондық үлестірілу[*3]
Fe_3O_4	0,8390	0,379	1,00	Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}]
$MgFe_2O_4$	0,8380	0,381	0,90	$Mg^{2+}_{0,1}Fe^{3+}_{0,9}[Mg^{2+}_{0.9}Fe^{3+}_{1.1}]$
$MgFe_2O_4$	0,8507	0,385	0,20	$Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{2+}_{0.2}Fe^{3+}_{1.8}]$
$FeA1_2O_4$	0,8096	0,389	0,25	$Fe^{2+}_{0,75}Al^{3+}_{0,25}[Fe^{2+}_{0.25}Al^{3+}_{1.2}]$
$ZnFe_2O_4$	0,8440	0,38]	0,20	$Zn^{2+}[Fe^{3+}_{2}]$

[*1] – оттегі параметрі «u» – оттегі иондары текшенің кеңістік диагоналын бойлай жылжуларының сандық көрсеткіші. Ол оттегі

ион-дары мен текше қырының арақашықтығына тең болатын «***a***», «**u**» қатынасынан анықталады. Шпинелдердің идеалды торы үшін **u = 0,375**.

[*2] – тордың айналмалылығының дәрежесі А көтеріңкі валенттіліктің А- түйіндердегі үлесіне тең.

[*3] – квадрат жақшадағы катиондық үлестірулер нышанында (символында) В-түйіндерде иондардың қалпын байқайды.

Дұрыс кристалдағы бос төбелер бос болмағанда, ал ең дұрыс жағдайда бос болмайтын төбелердің сәйкес саны толтырылмаған кезде реттелмегеннің басқа түрі болуы мүмкін.

Реттелмеудің екі түрі де магнетиттегі темір иондарының диффузиясы үшін маңызды орын алады. Тордың оттегі бөлімінің анағұрлым жоғары тәртібі жалпы жағдайда, оттегі диффузиясының темір диффузиясы коэффициентімен салыстырғанда көбірек төмен санына себепші болады.

Октаэдрлердің төбелерінде орналасқан екі- және үшвалентті темір иондарының арасындағы электрон алмасу барынша оңай өтеді және тотықтың жоғары электрөткізгіштігімен түсіндіріледі.

Магнетит **α - Fe_2O_3**-те баяу ериді және де шекті ерігіштігі температура көбейген сайын өсіп отырады. Пайда болған қатты ерітінді, тұрпатына қарағанда енгізу (ену) ерітіндісіне жатады.

Магнетитті қыздарғанда үшвалентті темір тотығының артығын қабылдай алады. Магнетиттің стехиометриялық құрамының ауытқуларындағы тордың қисаюы туралы кейбір мәліметтер (γ - Fe_2O_3) магнетитті қарастыруды бере алады. Бұл қосылыс магнетит сияқты дәл осындай құрылымы бар. Бірақ, оттегінің **32** иондары бар әрбір қарапайым ұяшықта октаэдрдің темір иондары орын алған **2** $^{2/3}$ төбелері толтырылмай қалады. Оттегінің артығын қабылдаған магнетит үшін де осыған ұқсас құрылым тән екендігі тәжірибемен анықталды. Темірдің өзіндік диффузия коэффициенті оттегінің қысымына пропорционалды келеді $D^*_{Fe} \sim P_{O2}^{0,4}$.

Магнетит ферромагнитті және Кюри температурасы 627 ^{0}C тең болады. Магнетиттің тотығуы кезінде бірдей химиялық құрамға жауап беретін әртүрлі тотықты фазалар Fe_2O_3 алуға мүмкіншілік туады. Тұрақты болып, тригондық торы бар және

осынысымен темірдің басқа тотықтарынан айрықшаланатын гематит (**α – Fe_2O_3**) болып табылады (1.8-кесте).

Оның торының параметрі **а= 0,5427 нм** тең. Гематит антиферромагнетик болып табылады.

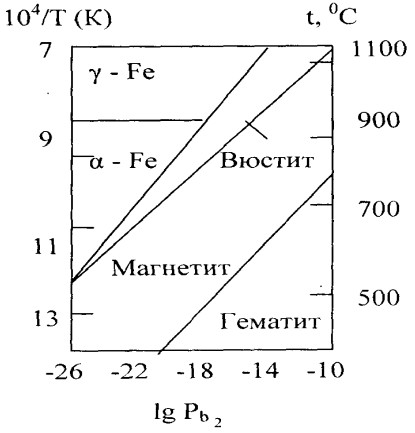
1.8-кесте

Темір тотықтарының сипаттамалары

Зат	Молекулярлық (атомдық) масса	Тығыздығы	Атомға жатқызылған, мольдік көлемі	
			темірдің	оттегінің
Fe	55,85	7,86	1	-
$Fe_{0,95}O$	69,05	5,73	1,78	1,00
А – Fe_2O_3	159,70	5,26÷5,355	2,09÷2,13	0,82÷0,83
Г – Fe_2O_3	159,70	4,4	2,55	1,00
Fe_3O_4	231,55	5,1	2,10	0,93

Гематит γ – Fe_2O_3 (а = 0,8322÷0,8340 нм) белгілі жағдайда (ең бастысы – жоғары емес температурада) алынады. Магнетит сияқты ол да ферромагнитті келеді. Кейде қасиеттері аз зерттелген үшінші Fe_2O_3 : β - Fe_2O_3 модификацияда болуы байқалады.

Темір тотықтарының тұрақтылығының термодинамикалық аймақтары 1.12-суретте көрсетілген.



1.12-сурет. Темір тотықтары тұрақтылығының термодинамикалық аймақтары

Тотықтардағы темір редукциясының термодинамикасы

Тотықтардағы темірдің редукциялық процесі Байковтың түрленулер тізбектілігі туралы қағидасына сәйкес, жоғарғы тотықтардан төменгісіне тізбектелу жолымен өткелді сатылы мына сызбалар бойынша жүреді:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \qquad (1.10)$$

(570°С жоғары) немесе $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ (570°С төмен).

Осында, FeO–O диаграммасына сәйкес, жүйеде тек ғана төменгі тотықтар мен металл ғана емес, қатты ерітінділер де пайда болады.

Темір тотықтарының газ түріндегі редукционерлермен редукциялық реакциялары төмендегідей түрде өтеді:

$$3\ Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + 37{,}25\ МДж; \qquad (1.11)$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - 20{,}96\ МДж; \qquad (1.12)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 + 13{,}65\ МДж; \qquad (1.13)$$

1.6. Қатты фазалық реакциялардың жүру ерекшеліктері

Кристалл торына әрбір қатты фазалық реагенттің қызу температурасы өзгеріс енгізеді және бұл өзгерістер заттың табиғатына, оның кристалдық құрылысына байланысты әртүрлі өтеді. Бұл процесс арасында әдетте, химиялық өзара қатынас өтетін, әртүрлі қаттыфазалық реагенттерден тұратын күрделі жүйеде қызығушылық танытады.

Қатты тотықтардың әрбір бинарлы жүйесінде олардың өзара әрекетінің нәтижесінде әрқашан құрамы мен құрылымы реагенттердің концентрациясына қатысты емес, белгілі бір қосылыс пайда болады деген көрініс дәстүрлі орын алып отыр. Дегенмен, бинарлы жүйе бірдей жағдайда қыздырылатындығын атап кету керек. Қатты ұнтақ тәрізді реагенттерді әртүрлі температурада бөлек қыздыру және оларды әрі қарай араластырып, тұрақты температурада (1500 ^{0}С) ұстау арқылы жүргізілген тәжірибелік зерттеулердің нәтижесінде, пайда болатын өнімнің құрамы мен құрылымы күшті өзгеретіндігін

көрсетті. Егер FeO және SiO_2 тұратын жүйеде қаттыфазалық реакцияның бірінші өнімі Fe_2SiO_4 (фаялит) темірдің ортосиликаты деп саналады. Оның әрбір компоненті түрлі температурада әртүрлі қыздыру процесін ұйымдастырғанда және оларды келешекте араластыруда ортосиликаттан бөлек қосылыстар пайда болуы мүмкін.

Авторлармен анықталғандай, егер SiO_2 кварцті 1500 ^{0}C-ға дейін бөлек қыздырса, оны салқын немесе жылы (500 ^{0}C аз) FeO вюститпен араластырса және қоспаны пеште 1500 ^{0}C температурада 5...30 минут ұстаса, атмосфералық қысымда реакцияның бірінші өнімі **$FeSiO_3$** болады.

Егер жоғары қыздырылған FeO вюститті салқын немесе төмен қыздырылған **SiO_2** кварцпен араластырса, онда ұқсас ұстаудан кейін бірінші өнім **Fe_2SiO_4** болады.

Ұқсас әсерлер: $CaCO_3$ - SiO_2; CaO - SiO_2; Mg - SiO_2; $MgCO_3$ - $A1_2O_3$; BeO - SiO_2; $A1_2O_3$ - SiO_2; MnO - SiO_2; CaO - AI_2O_3; MgO - $A1_2O_3$; CaO - TiO_2; MgO - TiO_2 жүйелерінде де байқалған [1÷4].

Жоғары қыздырылған CaO әк және салқын Fe_2O_3 гематиттің реакциясы бірінші өнім ретінде екікальцийлі ферритті $Ca_2Fe_2O_5$ береді. 1300 ^{0}C дейін қыздырылған гематит салқын әкпен реакциясында біркальцийлі ферритті **$CaFe_2O_4$** береді.

Реагенттердің температурасын өзгерту арқылы атмосфералық қысымда силлиманитті $A1_2SiO_5$ алу, сонымен қатар, жоғарыбарикалық фаза саналатын грюнеритті де алу мүмкін болды, одан басқа ертеректе күмәнді саналған **$BeSiO_3$** бериллийдің болуын растады.

Үлгілердің фазалық құрамы рентген құрылымдық талдау әдісімен зерттелді. Осында, рентгендік дифрактометрлер ДРОН - 2,0 және ДРОН - 3,0 қолданылды. Қатарлас РКД камерасында дебаеграммаларды түсіру жүргізілді.

Дифракто- және дебаеграммалардың түсірілімін **FeKα Мп** - фильтрімен сәйкес келетін сипаттамадағы сәулелендіруде, **CoKα Fe** - фильтрімен сәйкес келетін сипаттамадағы сәулелендіруде, сонымен қатар **CuKα** монохромикалық сәулелендіру арқылы жүзеге асырылды. Алынған рентгенограммалардың негізінде фазаларды сәйкестендіру (идентификациялау) ASTM картотека-

сында берілген, жазықтық аралық арақашықтықтар туралы деректерді пайдалана отырып жүргізілді.

FeO - SiO_2 және CaO - Fe_2O_3 бинарлық жүйелерді зерттегенде үлгілердің фазалық құрамы, ЯГРС–4 құрылғысын қолдана отырып, спектрометрияның ядролық гамма-резонансты әдісімен (Мессбауэр эффекті) де зерттелген болатын.

Спектрограммалар бөлме температурасындағы тұрақты жылдамдық режимінде хромдағы ^{57}Co көзі арқылы түсірілді.

Реагенттің әртүрлі температурадағы қатты фазалық реакцияларының термодинамикалық сипаттамасын есептеу және тотықтардың кез келген бинарлы жүйесіндегі алғашқы өнімнің химиялық құрамын анықтайтын, оның көмегімен табылған эффектті түсіндіруге мүмкіндік беретін, одан басқа қатты фазалық мынадай реакциялардың:

$$aA + вB = C, \qquad (1.14)$$

мұндағы: А және В - тотықтар; а және в – стехиометриялық коэффициенттер болып табылатын, алғашқы өнімінің химиялық құрамын болжайтын әдіс жасалды.

Белгілі болғандай, тұрақты температурада және қысымда химиялық реакциялардың өту мүмкіндігі Гиббстің еркін энергиясының өзгеру таңбасымен ΔG (изобаралық изотермиялық потенциалы) анықталады. $\Delta G<O$ болғандағы реакция.

Егер жүйеде «а» және «в» мәндері әртүрлі (1.10) типті бірнеше реакциялардың жүруі мүмкін болса, онда өзара әрекеттің алғашқы өнімі ретінде пайда болу реакциясының ΔG көбірек теріс келетін қосылыс болып табылады. Осында, бастапқы уақытта реагенттер реакцияға стехиометрияға сәйкес түседі. Кейіннен реакция реагенттер материалының және реакция өнімдерінің барлық көлеміне таралады, сонда соңғы өнімнің құрамы тек реакциялық зонамен емес және бәрінен бұрын реагенттердің концентрациясына байланысты бола отырып, барлық жүйенің Гиббс еркін энергиясының ең азымен (минимумымен) анықталады. Осыған байланысты, реагенттердің өзара ерігіштігі туралы деректер, әсіресе, түрлі температураға дейін алғашқы қыздырудан кейін, әрқашан белгілі емес жаңа қосылыстардың пайда болуын Гиббс энергиясының өзгеруімен

болжауы мүмкін. Белгілі болғандай, (11) типті химиялық реакцияның ΔG [1.11] формуласы бойынша есептеуге болады:

$$\Delta G^0_{T(p)} = \Delta G^0_T(C) - a\Delta G^0_T(A) - b\Delta G^0_T(B), \qquad (1.15)$$

мұндағы $\Delta G^0_T(C) - a\Delta G^0_T(A) - b\Delta G^0_T(B)$ – сәйкесінше, элементтерден А, В, С пайда болуының Гиббстің еркін энергиялары, кДж/моль.

Егер реакция алдында реагенттер түрлі температураға дейін қыздырылған болса, Гиббстің еркін энергиясы химиялық реакцияның сипаттамасы ретінде қолданылмайды, себебі изобаралық-изотермиялық потенциал болып табылады.

Реагенттерді әртүрлі температураға дейін қыздырудағы жүретін химиялық реакцияның сипатамасы үшін, изобаралық энергетикалық потенциалды қолдану ұсынылды, ол мына формуламен анықталады:

$$\Delta Э_G = \Delta G^0_T(C) - a\Delta G^0_T(A) - b\Delta G^0_T(B), \qquad (1.16)$$

мұндағы T_1, T_2, T_3 – сәйкесінше, А, В және С температуралары (К).

$T_1 = T_2 = T_3 = T$ (изотермиялық режим) болғанда

$\Delta Э_G = \Delta G^0_T$ (реакцияның) теңдігі анық.

T_3 реакция өнімінің температурасы бірмәнді T_1 және T_2 реагенттерінің температураларымен, реакциясының жылу эффектімен ($-\Delta H_T$), реагенттер мен реакция өнімдерінің жылу сыйымдылықтарымен анықталады. Себебі, есептегенде реагенттерді жанасып жақын болуға енгізгеннен кейін жүйе тұйық болады деп саналды.

T_3 есебі теңдеу жүйесін шығарумен жүзеге асырылады:

$$\int_{T_1}^{T^*} c_p(A)dT - \int_{T_1}^{T^*} c_p(B)dT = 0 \qquad (1.17)$$

$$\int_{T_1}^{T^*} c_p(C)dT = -\Delta H^0_T \qquad (1.18)$$

мұндағы, $c_p(A), c_p(B), c_p(C)$ – сәйкесінше, А, В реагенттерінің және реакция өнімінің С изобаралы мольдік жылусыйымды-

лығы кДж/моль; T^* – реагенттер қоспасының орташа колориметрикалық температурасы К; $-\Delta H_T^0$ – T^* температурадағы энтальпияның өзгеруі, кДж/моль.

Изобаралы энергетикалық потенциалды $\Delta Э_G$ есептеу үшін, стандартты термодинамикалық потенциалдардың мәнін, сонымен қатар, жеткілікті жақсы зерттелген және анықтамалық әдебиетте берілетін реагенттердің және реакция өнімдерінің жылусыйымдылықтарының температуралық тәуелділіктерінің коэффициенттерін білу жеткілікті. Бұл реагенттердің кез келген қыздыруының изобаралық энергетикалық потенциалын есептеуге мүмкіндік береді. Автордың болжамына сәйкес, егер жүйеде екі немесе көп қосылыстардың пайда болуы мүмкін болса, онда басқа тең жағдайда, олардың ішіндегі алғашқысы болып, жасалуы анағұрлым теріс болатын $\Delta Э_G$ мәні болады.

Қара металлургияда маңызды орны бар: $CaO – Fe_2O_3$; $FeO – SiO_2$, $CaO – SiO_2$; $MgO – SiO_2$; $MnO – SiO_2$; $CaO – A1_2O_3$; $A1_2O_3 – SiO_2$; $CaO – TiO_2$ және $MgO – TiO_2$ жүйелерінде орын алатын қатты фазалық реакциялардың изобарлық энергетикалық потенциалдарының есептері жүргізілді.

Осы компьютерлік есептердің негізінде бұл жүйелердің алғашқы өнімдерінің температуралық-фазалық диаграммалары тұрғызылды. Реагенттердің бірдей қыздыру температурасында осы температуралық-фазалық диаграммалар Гиббс-Гельмгольц формулалары бойынша жасалған тәжірибелік деректер мен есептерге сәйкес келді.

Реагенттерді әртүрлі температураларға дейін алғашқы қыздырумен алынған эксперимент деректері де температуралық-фазалық диаграммалардың деректеріне сай. Сөйтіп, изобарлық энергетикалық потенциалды қатты фазалық химиялық реакциялардың сипаттамасы ретінде пайдаланудың мүмкіндігі туралы алдын ала ұйғарым толық эксперименттік тұрғыдан расталды. Қарастырылған жүйелердегі қаттыфазалық реакциялардың жалпы тенденциясы алғашқы өнімде жоғары қыздырылған заттардың саны *(мольмен)* көп және төмен қыздырылған реагент затының саны аз болу фактісі болып табылады.

2. ГАЗДЫ ОРТАНЫҢ ҚҰРАМЫ, ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ҚОЗҒАЛЫСЫ

2.1. Металлургиялық процестегі газды ортаның алатын орны

Қазіргі металлургиялық процестер өңделетін қатты шихталы материалдарға белгілі және барынша қатаң талаптар қояды.

Бұл талаптар, бір жағынан мақсатқа сай металл алуға, басқа жағынан шихталық материалды ыстық газды ағынмен өңдеу жағдайына негізделген. Газды ағынның құрамын, температурасын, қозғалу жылдамдығын құрастырудың мақсатқа сәйкес бағыты болады. Ең алдымен, оның берілген құрамы мен сапалы металл алу үшін шихталарды тиімді өңдеуге қатысы бар. Мысалы, ыстық редукционды газдардың (ЫРГ) құрамы шихтадағы металл тотықтарына байланысты оның реагент есебіндегі химиялық белсенділігін анықтайды. Газдың химиялық белсенділігі немесе редукциялық потенциалы оның статикалық сипаттама болып табылады. Оны жүзеге асыру үшін яғни, химиялық потенциалын пайдалану үшін жүйенің температурасымен бағаланатын энергия жұмсау қажет.

Газдардың металл тотықтарымен редукциялық реакцияларының жылдамдығын температура анықтайды. Себебі, қыздыру температурасы газдың ғана емес және металл тотықтарының да бөлшектерінің қоздырылған күйінің дәрежесін анықтайтын болғандықтан, сонымен қатар, екінші реагентті – шихтаның тотығын лайықты қыздыру да қажет.

Қарастырылатын жүйелерде жылу энергиясының көзі бір мезгілде ыстық редукциялық газдар (ЫРГ) болып табылады. Сондықтан күтілетін реакциялардың табысты өтуінің маңызды да қажетті шарты газ ағынынан шихта қабатына жылу беру болып есептеледі. Шихта массасының бірлігін $\mathbf{t_ш}$ берілген температураға дейін қыздыру үшін, газдан шихтаға $\mathbf{\Delta Q_ш}$ көлемінде кДж жылу беру керек. Бұл үшін газ ағынының көлемі шихтаның бірлігіне келетін жылу ұстауына тең болуы шарт.

$\mathbf{Q_г = \alpha \cdot \Delta Q_ш + \Delta Q_ш}$, мұндағы $\mathbf{\alpha}$ – газдың жылу ұстауының артықшылық коэффициенті, яғни $\mathbf{\alpha = 1{,}2 \div 1{,}3}$ немесе шихтаның жылу ұстауы бірден асады. Осыдан, шихтаның тұрақты

қабатына кіру алдындағы газды ағынның жылу ұстауы $\mathbf{Q_г = (\alpha +1) \cdot \Delta Q_ш}$ тең болуы қажеттігін байқау қиын емес. Сонымен бірге, газды ағыннан шихтаға жылу беру физикалық – конвекция, сәулелендіру және жылуөткізгіштік процестерін жүргізу арқылы жүзеге асырылады. Бұл физикалық құбылыстар категорияларының барлығы газды ағын қозғалысының жылдамдығына байланысты. Себебі газ қозғалысының жылдамдығы мына теңдеумен анықталады:

$$\omega_Г = \frac{V_Г}{(3600 \cdot F_{ЕРК})} = \frac{V_Г}{(3600 \cdot \varepsilon_f \cdot F)}, м/с \qquad (2.1)$$

мұндағы $\mathbf{V_Г}$ – газдың 1 сағаттағы көлемдік шығыны, $м^3$/сағ;

$\mathbf{F_{СВ}}$ – шихта қабатының еркін қимасы, $м^2$;

$\boldsymbol{\varepsilon_f}$ – шихта қабатындағы саңылау (шихта қабатының еркін қимасының қабаттың толық қимасынан үлесі) $м^2$;

F – пештің шихтамен толтырылған толық қимасы, $м^2$.

Ақырында, шихта мен газ ағынының нақты арақатынасының орнығуы, байқағанымыздай, шихта өңделетін пештің таңдалуына немесе оның кесе көлденең өлшемінің есептік анықталуына әкеп тіреледі. Сондықтан құрастырылған газ ағыны бір мезетте химиялық реагент және энергия тасығыш та бола алады. Сөйтіп, процестердің бүтін бір кешені – шихтаны қыздыру, металдардың редукциясы, металдардың және қождың пайда болуы, олардың балқуы, бөлінуі – ыстық газды ағынның қатысуымен жүзеге асырылады. Осыдан, шихта өңдеуін өте тиімді жағдайда қамтамасыз ету үшін ыстық газды ағынның алатын орыны бөлек екендігін байқаймыз.

Сонымен қатар, металлургиялық процестерде ыстық газды ағынды қолдану процесті ұйымдастыруға және шихта бағанының құрылымына өзіндік талаптарын да қояды, олардың ішінде маңыздылары: газөткізгіштік, шихтаны балқыту және жұмсарту зоналарының ең төменгі биіктігі болып табылады. Осы талаптарды қанағаттандыру үшін шикі материалдар, әдетте, алдын ала дайындық өңдеуінен өтеді. Шикізатты алдын ала дайындау сияқты, металлургиялық өңдеу процестерінде де газды атмосфера жұмысшы дене ретінде болады. Біріншіден, алдын ала дайындау және металлургиялық қайта өңдеу

процестері көп жағдайда химиялық реакциялардың жүруі арқылы газ тәрізді өнімдердің пайда болып, бөлінуімен жалғасып отырады. Бұл газдар карбонаттар, гидраттар, сульфаттар сияқты күрделі минералдардың ыдырауының, сонымен қатар тотықтандыру-редукциялау реакцияларының нәтижесінде пайда болуы мүмкін. Екіншіден, газдың жоғары қозғалғыштығы, жұмысшы кеңістікті толтыру және керекті бағыттағы реттелетін қысымның және жүйе температурасының әсерімен ағын жасайтын қабілеті оның металлургиялық жүйеге еріксіз енуіне және ыңғайлы да қажетті жұмысшы дене ретінде қолданылуына мүмкіндік туғызады. Газдың орны мен қолдану сипаттамасы ұйымдастырылатын процеске байланысты.

Жалпы металлургиялық процестерді екі басты класқа: тотықтыратын және редукциялайтын (қалпына келтіретін) деп бөлуге болады. Екі процестің де жүріп өтуі қолданылатын және пайда болатын газдардың қатысуынсыз өтпейді. Газдар жүйеге макро- және микрокөлемде қалай енгізілуіне қарай және жүйеде газды атмосфераның қалай пайда болуына байланысты қолданылуы мүмкін. Енгізілетін газды ағынды басқару газды динамиканың заңдарына, ал газ пайда болу процестерін басқару – физика-химиялық процестердің өту заңдылықтарына негізделген.

Газды ортаның анағұрлым көрнекті мысалы ретінде, негізінен екі компоненттен – азот ($\mathbf{N_2}$ **= 79%**) пен оттегіден ($\mathbf{O_2}$ **= 21 %**) тұратын бізді қоршаған жер атмосферасы болып табылады. Шындығында, ауаның (атмосфераның) құрамы өте күрделі. Онда, екіатомды газдардан – азот пен оттегіден басқа, аз көлемдегі арақатынастағы үшатомды газдар – $\mathbf{CO_2}$**,** $\mathbf{H_2O}$**,** $\mathbf{O_3}$ (озон), өндірістік шығарылған $\mathbf{SO_2}$ және аргонның аздаған мөлшері болады. Олардың ішінде, табиғат үшін де, сондай-ақ металлургия үшін де жер бетіне тұрақты жақын болатын $\mathbf{CO_2}$**,** $\mathbf{H_2O}$**,** $\mathbf{Ar_2}$ компоненттерінің маңызы зор.

Атмосферада $\mathbf{CO_2}$, $\mathbf{O_2}$ және $\mathbf{H_2O}$ болуының арқасында, жер бетінде өсімдік және жануарлар әлемі, сонымен қатар адамзат та өзінің көпқырлы іс-әрекетімен өмір сүреді. Атмосферада **0,05 %** $\mathbf{CO_2}$ болуы көмірсутегілік қосындылардың, органикалық заттардың пайда болуының негізі болып табылады. Кейіннен мың жылдаған айналымдардың нәтижесі салдарынан, жер

қойнауында жалпы металлургиялық процестерге қажетті компоненттер болып табылатын қатты, сұйық және газтәрізді отындық ресурстар құралды. Көрініп тұрғандай, ауа атмосферасының құрамы бір қарағанда, бізге көрінгендей бос орта емес, ол күн энергиясының әсерімен жердің қатты және сулы бетінің өзара әрекетінде құрастырылды.

Дегенмен, адам тұрақты байланыста (контактіде) болатын ауа атмосферасы оның тәжірибелік іс-әрекеттерінде қолданатын анағұрлым қол жеткізімді ортасы болып табылады. Ауа отын жағуда және жалпы тотықтыру процестерін ұйымдастыру үшін тегін (құнсыз) газды орта екені мәлім. Ауадан, атмосфераны бейтараптандыру үшін және сұйық металды зиянды қоспадан тазарту үшін қолданылатын инертті газдар есебінде металлургияда кең қолданылатын азот және аргон сияқты газдарды селективті алу мүмкіндігі бар.

Ауадан басқа, металлургияда редукциялық **CO** және $\mathbf{H_2}$ газдарының алатын орны айрықша. Егер дайындалған шикізаттан металл алу мүмкін және алдымен редукциялық процестерді ұйымдастыру арқылы болса, онда бірінші қатарда редукциялық реакциялардың жүзеге асырылуы **CO** және $\mathbf{H_2}$ газды реагенттердің жұмысына парызды. Шихта дайындаудың әртүрлі басқа тең жағдайларында газды реагенттер жұмысының тиімділігі газды атмосфераның күйіне, яғни құрамына, температурасына, қысымына, шихта қабатындағы ағыстардың қозғалу жылдамдығына тәуелді. Газды ағынның шихта қабатындағы бөлшектердің бетін жабатын, майда кеуектерге кіретін, кристалл торында адсорбирленетін, химиялық реакцияда белсенді қатысатын қабілеттері қатты редукциялық реагенттер алдында белгілі бір артықшылығын тудырады. Ғалымдар қоғамдастығының газ тәрізді редукционерлердің, әсіресе металлургия саласындағы осы тиімді ерекшеліктерін мойындауы, шикізаттың металлургиялық қайта өңдеуіндегі техникалық саясатты құрудың негізі болды.

Шикізатты даярлаумен қатар, ЫРГ дайындау металлургиялық процестің құрамды бөлігі болып табылады. Табиғи көмірсутегілік шикізат: қатты, сұйық және газ түріндегі отын ЫРГ алудың көзі болып қала береді. Осы отын көздерінен ЫРГ алу, барынша күрделі физика-химиялық процесс болып

табылатындығын меңзейді және ол металлургиялық кешеннің арнайы жасалған бөлімшелерінде жүзеге асырылады.

Жоғарыда айтылғандай, өндірістік редукционды газдар болып тек ғана екі екіатомды CO және H_2 қолданылады. Бұл газдар белгілі температуралық режимдерде оттегінің бір атомын өзіне қоса отырып, үшатомды CO_2 және H_2O газдар жасауға қабілетті келеді. Осы оттегі металл тотықтарында химиялық байланысқан оттегі болуына бағытталған редукциялық металлургиялық процестер жүргізіледі. Осы орайда, тотықтардағы химиялық байланысқан оттегінің үшатомды газдарға химиялық байланысқан күйінде өтуі металл тотықтары диссоциациясының энергиясы үшатомды CO_2 және H_2O газдарының диссоциациясы энергиясынан төмен болғандықтан мүмкін екендігін байқаймыз. Бұл әрі қарай келесі бөлімдерде жан-жақты түсіндіріледі. Сондықтан тотықты материалдардың шектеулі санын ғана көрсетілген редукциялық газдармен металдауға болады. Жоғары берік тотықты металдары бар материалдарды газбен металдау тіпті мүмкін емес.

ЫРГ алуда көмірлі және күрделі көмірсутегілік отындық ресурсты жоғары температуралы конверциялық процестерді ұйымдастыру көзделеді. Отынды ресурстардың құрамы мен күйіне байланысты конверсиялық агрегаттардың құрылысы мен процестерді ұйымдастыру түбегейлі өзгешеленеді. Барлық отындардың конверсиясы үшін CO газы пайда болғанша көміртегінің селективті тотықтануы және пайда болған газдарды зиянды қоспалардан (S, SO_2) және шаңнан тазарту ортақ болып қала береді.

Көміртегіні селективті тотықтандыру үшін, әдетте бәрінен бұрын, тотықтыру көздерін – бос оттегіні (ауаны) және үшатомды CO_2 және H_2O газдардың байланысқан оттегісін қолданады.

ЫРГ пайда болатын отын конверсиясының тотықтыру көзін таңдауға байланысты:

а) ауалық,

б) көмірқышқылдық,

в) булық деп бөледі.

2.2. Қатты отынның ауалы конверсиясы

Қатты және сұйық отынның ауалы конверсиясына қатысты, тәжірибеде отынның толық емес жануы деген оңайлатылған түсінік қабылданған.

Осы жағдайда, яғни қатты отын қолданылғанда көміртегіні *еркін* деп қарастыруға болады және (2.2) реакциясы бойынша жылу бөлінеді.

$$2C + O_2 = 2CO \qquad (2.2)$$

Бірақ, реакцияның жылулық әсері таңдалған отындағы көмірсутегінің физикалық күйіне байланысты келеді. Дағдылы көмірсутегінің күйін кристалдық – графит және аморфтық деп екіге бөледі. Соңғысы да кристалл құрылысты, бірақ барынша майдакристалды құрылымда болады. Көміртегінің бұл күйі энергетикалық жағынан бір-бірінен энергия бетінің шамасымен айырылады. Дисперстілік дәрежесінің көбеюіне қарай, өзара әрекеттің отындық әсерінің абсолютті мәні ΔH_{298} өседі. Графитті күйден аморфты күйге өту, соңғының дисперстілігіне байланысты беттік энергияның өсуімен ΔH_{298} = 9510 – 15240 Дж/моль немесе 792 – 1270 кДж/кг·С қатарласып жүреді.

Графиттің толық емес жануының жылулық әсері (2.2) реакциясы бойынша ΔH = 9250 кДж/кг·С тең болады. Дегенмен, нақты отында (көмірде және коксте) көміртегінің белгілі бір үлесі аморфты зат түрінде беріледі. Онда СО-дағы отын көміртегінің газдануының нақты жылулық әсерінің мәні мынадай болуы мүмкін:

$$\Delta H = 9250 + \alpha \cdot \Delta H_{298} \qquad (2.3)$$

мұндағы **α** – дисперстіліктің немесе аморфтылықтың (0,4÷0,7) шамасындағы дәрежесі.

α = 0,5 болғанда,

$$\Delta H = 9250 + 0{,}5 \cdot 1000 = 9750 \text{ кДж/кг С}$$

α = 0,7 болғанда,

$$\Delta H = 9250 + 0{,}7 \cdot 1000 = 9950 \text{ кДж/кг·С}$$

(2.2) реакциясы бойынша еркін оттегі азотпен қатарласып жүреді. Оттегімен байытылған газүрлеуді (дутья) қолданғанда, үрлеудегі оттегінің көлемді еншісі 21 % асады. Егер үрлеудегі оттегінің көлемді үлесін $\mathbf{r_0}$ арқылы белгілесек, онда (2.2) реакциясы бойынша газдың шығуы азот пен CO-дан тұрады.

CO газының саны мынаған тең:

$$\upsilon_{CO} = \frac{2 \cdot 22{,}4}{24} \cdot 10^{-2} \cdot C = \frac{22{,}4}{12} \cdot 10^{-2} \cdot C \qquad (2.4)$$

мұндағы **C** – отындағы көміртегінің жалпылай мәні, %.

Азоттың саны отынның санына тең болады:

$$\upsilon_{N_2} = \frac{2 \cdot 22{,}4}{24} \cdot 10^{-2} \cdot C\left(\frac{1}{r_0} - 1\right), \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Газдың қосынды саны:

$$\upsilon_{ГРГ} = \upsilon_{CO} + \upsilon_{N_2} = \frac{22{,}4}{12} \cdot 10^{-2} \cdot C\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_0} - 1\right)\right) = \frac{22{,}4}{12} \cdot 10^{-2} \cdot C\left(0{,}5 \cdot \left(\frac{1}{r_0} + 1\right)\right), \quad \text{м}^3/\text{кг} \ (2.5)$$

Қатты отында газдардың кейбір *ұшатын заттар* деп аталатын саны әлі де болады. Ұшатын заттардың шамалас құрамы:

H_2	CO	CO_2	N_2	H_2O	CH_4
50,0	25	10,0	6,0	5,0	4,0

Ұшатын заттардың орташаланған меншікті салмағы (массасы) $\gamma_{\text{ұшатын зат}} = 0{,}7$ кг/м^3 тең.

Әдетте, қатты отынның техникалық сараптамасында келтірілетін L (%), ұшатын заттар көптеп болғанда, ұшатын заттардан қосымша газдар пайда болады, оларды былай анықтауға болады:

$$\upsilon_L = 10^{-2} \cdot L/\gamma_{\text{ұшатын зат}}. \qquad (2.6)$$

Олай болса, қатты отын конверсиясындағы газдың барлық шығуы мынаған тең:

$$\upsilon_{\Sigma T} = \upsilon_{ГРГ} + \upsilon_L, \text{ м}^3/\text{кг отын.} \qquad (2.7)$$

Мысалы, егер көмірдің техникалық сараптамасы C_T = 65 %; A = 18 %; L = 17 % мәнінде және конверсия үшін үрлеуде r_0 = 0,30 тең байытылған оттегі қолданылса, онда көмір конверсиясында газдың санын, құрамын және температурасын анықтау керек.

1. Ұшатын зат емес көміртегінің тотығуынан ЫРГ келесі көлемде пайда болады:

$$\upsilon_{ГРГ} = \frac{22,4}{12}\cdot 10^{-2}\cdot 65\left(0,5\cdot\left(\frac{1}{r_0}+1\right)\right) = 1,213\left(0,5\cdot\left(\frac{1}{0,3}+1\right)\right) = 1,213\cdot 2,166 = 2,628 \text{ м}^3/\text{кг},$$

оның ішіндегі $\upsilon_{CO} = 1,213$ м^3/кг отын.

Ұшатын заттардағы газдың саны:

$\upsilon_L = 10^{-2}\cdot L/\gamma_{лет} = 0,17/0,7 = 0,242$ м^3/кг, оның ішінде

$$\upsilon_{CO} = 0,25\cdot 0,242 = 0,06\,\text{м}^3 \qquad \upsilon_{N_2} = 0,0145\,\text{м}^3$$
$$\upsilon_{H_2} = 0,5\cdot 0,242 = 0,12\,\text{м}^3 \qquad \upsilon_{H_2O} = 0,0121\,\text{м}^3$$
$$\upsilon_{CO_2} = 0,01\cdot 0,242 = 0,024\,\text{м}^3 \qquad \upsilon_{CH_4} = 0,0096\,\text{м}^3$$

Газдың жалпы саны мынаған тең:

$$\upsilon_\Sigma = 2,628 + 0,242 = 2,87 \text{ м}^3$$

Газдың құрамы төмендегідей, %:

$$CO = \frac{1,213 + 0,06}{2,87}\cdot 100 = 44,38$$

$$H_2 = \frac{0,12}{2,87}\cdot 100 = 4,18$$

$$N_2 = \frac{1,415 + 0,0145}{2,87}\cdot 100 = 49,83$$

$$CO_2 = \frac{0{,}024}{2{,}87} \cdot 100 = 0{,}84$$

$$H_2O = \frac{0{,}0121}{2{,}87} \cdot 100 = 0{,}43$$

$$CH_4 = \frac{0{,}0096}{2{,}87} \cdot 100 = 0{,}34$$

барлығы 100,00

СО-ға дейінгі көміртегінің тотығуында төмендегідей жылу бөлінеді:

$$\Delta Q = 9750 \cdot 10^{-2} \cdot C = 9750 \cdot 0{,}65 = 6337 \text{ кДж.}$$

Газдың орташаланған жылу сыйымдылығын $C_{Орташа}$ = 1,45 кДж/м^3·град тең деп қабылдаймыз.

Жылу пайдаланудың коэффициенті η_T = **0,9** (жылудың шығыны 10 %) тең болған жағдайда, газдың температурасын былай табамыз:

$$T_Г = \frac{\eta_T \cdot \Delta Q}{C_{CP} \cdot \upsilon_\Sigma} = \frac{0{,}9 \cdot 6337}{1{,}45 \cdot 2{,}87} = 1370^0 C$$

Жер қойнауынан шығатын газ тәрізді, сұйық және қатты отын түріндегі табиғи көмірсутекті ресурстар редукциялық газдардың шығу көздері болып табылады. Олардың бірінші екеуі тасылғыштығына және көмірсутегілік қосындысының жоғары концентрациясына қарай электр қолданудың тәжірибесінде және технологиялық процестерде анағұрлым көп қолданыс тапты. Тікелей энергия тасығыш және ыстық редукционды газдардың (ЫРГ) конверсиясы үшін қолданылатын бастапқы газ ретінде пайланылатын табиғи газ металлургияда кең таралған.

Табиғи газ 99,9 % көмірсутегі қосындысынан, негізінен CH_4 = 90÷98 %; C_2H_6 = 1,5÷2,0 %; C_3H_8 = 2,0÷5,0 % метаннан тұрады. Жоғарыда айтылғандай, редукциялық газ СО мен H_2

тұрады. Сондықтан табиғи газдың редукциялық газға айналуы оның конверсиясы арқылы жүзеге асырылады. Тотықтырғыш реагенттерді таңдауға байланысты конверсияның үш түрі қолданылуы мүмкін.

2.3. Табиғи газдың ауа конверсиясы

Ауа конверсиясы атмосфералық ауаны қолданғанда жүзеге асады. Табиғи газ – ауа жүйесін қыздырғанда төмендегідей арнайы реакция пайда болады:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 + 0{,}5 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1\right) \cdot N_2 = CO + 2H_2 + 0{,}5 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1\right) \cdot N_2 \qquad (2.8)$$

$$C_2H_6 + O_2 + \left(\frac{1}{r_0} - 1\right) \cdot N_2 = 2CO + 3H_2 + \left(\frac{1}{r_0} - 1\right) \cdot N_2 \qquad (2.9)$$

мұндағы $\mathbf{r_0}$ – ауадағы оттегінің көлемді үлесі.

Табиғи газда көбіне метан көмірсутегілік қосынды болғандықтан, әдетте (2.8) реакциясымен шектеледі. Реакциядан Байқағанымыздай, біріншіден CO мен H_2 редукциялық газдарды алуды, сол үшін мөлшерленген ауа шығынымен реттейді, екіншіден табиғи газдың 1 м^3 конверсиясында 1 м^3 CO, 2 м^3 H_2 және $0{,}5 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1\right)$ N_2 бөлінеді.

Көрініп тұрғандай, конверсияланған газда азоттың саны, $\mathbf{r_0}$ үрлеудегі оттегінің көлемді үлесіне байланысты келеді. Егер оттегімен байытылмаған $r_0 = 0{,}21$ атмосфералық ауа қолданылса, онда конверсияланған газдағы азоттың көлемі мына шамаға $0{,}5 \cdot \left(\frac{1}{0{,}21} - 1\right) = 1{,}88$ м^3 тең болады. Және де 1м^3 табиғи газдың конверсиясында 4,88 м^3 газдың қоспасын аламыз. Олардың ішінде 1 м^3 CO, 2 м^3 H_2 және 1,88 м^3 N_2 болады.

Газ құрамы мынадай: CO = 20,49; H_2 =40,98; N_2 = 38,53 %.

Редукциялық газдардың қосындысы CO + H_2 = 61,47 % тең болады. Ауаның еркін оттегісімен метанның тотығуы 35800

кДж/кмоль немесе 1600 кДж/м^3 CH_4 жылу бөлінуімен жүреді. Дегенмен, теория бойынша жылудың бұл көлемі (4,88 м^3) конверсия өнімдерін тек ғана 240^{0}С қыздыруға жетеді. Ал, тәжірибеде осы температурада метан мен ауа арасындағы өзара әрекет ету реакциясы басталмайды. Сондықтан конверсиялық процесс үшін, қалай болса да сырттан берілетін жылумен қыздыру қажет, яғни, табиғи газдың белгілі бір бөлігін қыздыру энергиясын алу үшін өртеу қажет.

2.4. Табиғи газдың булы конверсиясы

Осында судың буы тотықтырғыш реагент ретінде болады. Өзара әрекет Q_H = 215000 кДж/кмоль немесе 9600 кДж/м^3 CH_4 жылу энергиясын қолдану арқылы жалғасып, мына реакция бойынша өтеді:

$$CH_2 + H_2O = CO + 3H_2 + Q_H \qquad (2.10)$$

Осы реакция 850 ^{0}С және одан жоғары температурада жүреді. Көрініп тұрғандай, булы конверсияда 1 м^3 табиғи газдан 1м^3 CO және 3м^3 H_2 тұратын 4м^3 редукционды газ алынады, яғни алынатын редукциялық газдардың көлемі мынаған тең болады:

$$\upsilon_H = 4 \cdot \upsilon_{ТГ},\ м^3 \qquad (2.11)$$

және олар 100 % редукциялық газ болып табылады. Дегенмен, конверсиялық процесс, сондай-ақ шығу көзі отын болып табылатын жылудың белгілі бір артықшылығында жүруі мүмкін. Жылулық энергияны алу үшін отын бөлігінің толық өртенуі қажет. Метанның мына реакция бойынша

$$CH_4 + 2O_2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1\right) \cdot N_2 = CO_2 + 2H_2O + 2 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1\right) \cdot N_2 \qquad (2.12)$$

толық өртенуінде мына көлемдегі $Q_{ТГ}$ = 39800 кДж/м^3 CH_4 жылу бөлінеді.

Атмосфералық ауаны (r_0 = 0,21) қолдана отырып, табиғи газды жаққанда газ түрлі өнімдер мына көлемде:

$$V_{TГ} = 3 + 2 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1 \right) = \frac{2}{r_0} + 1 \text{, м}^3/\text{м}^3 \text{ CH}_4 \qquad (2.13)$$

бөлініп шығады.

Газдың бұл көлемі, ең алдымен, $\mathbf{t_2}$ температурасына дейін табиғи газ жануының жылулық әсерінен қызады және содан кейін редукциялық газдардың (CO және H_2) конверсиясында $\mathbf{t_1}$ температураға дейінгі қыздырылуы үшін жылу тасығыш болады. Осында $\mathbf{t_2 > t_1}$ болуы анық. Егер технология бойынша t_1=1000 ^{0}C температурадағы ыстық редукционды газдар алу керек болса, жылу тасығыштың температурасы жылу өткізу әсеріне байланысты t_2 = 1500÷2000 ^{0}C шамасында болуы шарт. Одан басқа, табиғи газды жаққанда бөлінетін жылудың бөлігі булы конверсияның теріс жылулық – Q_H әсерінің орнын толтыруы қажет.

Жылудың пайдалану $\eta_T \approx 0{,}95$ коэффициентін ескере отырып, табиғи газдың толық жануының жылулық әсері толық жану өнімдерінің жылу ұстаушылығына өтеді. Атмосфералық ауаны қолданғандағы оның мәнін оңай табуға болады және ол мынаған тең:

$$V_{TГ} = \frac{2}{r_0} + 1 = \frac{2}{0{,}21} + 1 = 10{,}52 \text{, м}^3/\text{м}^3$$

Мына баланстық теңдеудегі

$$\eta_T \cdot Q_{TГ} = Cp_2 \cdot V_{TГ} \cdot t_2, \qquad (2.14)$$

мұндағы Cp_2 газдардың – жану өнімдерінің орташа жылу сыйымдылығы кДж/м^3 град. болып табылады.

(2.14) теңдеуден газдың – жану өнімдерінің температурасын анықтаймыз:

$$t_2 = \frac{\eta_T \cdot Q_{ПГ}}{Cp_2 \cdot V_{ПГ}} \qquad (2.15)$$

t_2 сандық мәні $t_2 = \dfrac{0{,}95 \cdot 39800}{1{,}6 \cdot 10{,}52} = 2246$ ^{0}C тең.

Байқағанымыздай, табиғи газдың ауа артықшылығынсыз толық жануында жану өнімдерінің аса жоғары температурасын t_2 =2246 ^{0}C аламыз. Бұл температураны 1800 ^{0}C деңгейіне дейін азайту үшін, газдардың қажетті шығымын – $V_{ТГ}$ анықтай отырып, мәнін бағалауға болатын $\alpha > 1$ ауа артықшылығы қажет:

$$V_{ТГ} = \frac{\eta_T \cdot Q_{ПГ}}{Cp_2 \cdot t_2'} = \frac{0{,}95 \cdot 39800}{1{,}6 \cdot 1800} = 13{,}12 \text{ , м}^3/\text{м}^3$$

(2.12) реакциясы бойынша теориялық ауа шығынында

$$\upsilon_в = 2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{r_0} - 1 \right) = \frac{2}{r_0} \qquad (2.16)$$

яғни $\upsilon_в = \frac{2}{0{,}21} = 9{,}5$ м^3/м^3 ауа артықшылығы мынаны $\Delta\upsilon_в$ = 13,12 ÷ 10,52 = 2,6 м^3/м^3 құрайды.

Сонда, ауа артықшылығының (молдығының) коэффициенті:

$$\alpha = \frac{\upsilon_в + \Delta\upsilon_в}{\upsilon_в} = \frac{9{,}5 + 2{,}6}{9{,}5} = 1{,}27 \quad \text{тең.}$$

Тура өтетін металдық жылу алмастырғыштарда жану өнімдері мен редукциялық газдардың арасындағы жылу алмасудың нәтижесінде, олардың жылу ұстағыштықтары теңеседі, яғни:

$$Q_Н + Cp_1 \cdot \upsilon_Н \cdot t_1 = \nu_Ж \cdot Cp_2 \cdot V'_{ТГ} \cdot t_2 \qquad (2.17)$$

мұндағы $\nu_Ж$ – жылу берудің жинақтап қорытылған коэффициенті;

Cp_1 – редукционды газдардың жылу сыйымдылығының орташа коэффициенті, кДж/м^3 · град.

Жинақтап қорытылған коэффициенттің $\nu_Ж$ мәні табиғи газдың меншікті шығынын $\Delta\upsilon_{ТГ}$ 1 м^3 табиғи газдың булы конверсиясына жылу көзі ретінде тікелей анықтайды, яғни

$$\Delta\upsilon_{ТГ} = \kappa \cdot \nu_T = \kappa \cdot \frac{Cp_1 \cdot \upsilon_H \cdot t_1 + Q_H}{Cp_2 \cdot V'_{ПГ} \cdot t_2}, \qquad (2.18)$$

мұндағы к – жылу ауысымының толық еместігінің коэффициенті, к ~ 1,2 ÷ 1,3 тең.

(2.18) теңдеуіне белгілі шамалардың сандық мәнін қоя отырып табатынымыз мынау:

$$\Delta\upsilon_{ТГ} = 1{,}22 \cdot \frac{1{,}34 \cdot 4 \cdot 1000 + 9600}{1{,}6 \cdot 13{,}12 \cdot 1800} = \frac{16132}{37786} = 0{,}427\ \text{м}^3/\text{м}^3$$

Көрініп тұрғандай, (2.10) реакциясы бойынша 1 $м^3$ табиғи газдың атмосфералық ауамен булы конверсиясы 0,427 $м^3$ табиғи газдың қосымша жануы арқылы қолдау табады.

2.5. Табиғи газдың көмірқышқылды конверсиясы

Тотықтырғыш газ ретінде:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - Q_C \qquad (2.19)$$

реакциясы бойынша табиғи газбен өзара әрекетте болатын CO_2 қолданылады.

Теріс жылу әсерінің мәні Q_C = 247500 кДж/кмоль немесе 11050 кДж/$м^3$ CH_4 тең болады. Реакциядан байқағанымыздай, көмірқышқыл конверсиясы да 100 % редукциялық газ береді. Тек ғана, газдың құрамы CO мен H_2 әрқайсысы 50 %-дан аздап өзгереді. Пайда болатын газдың саны – 4 $м^3/м^3$ табиғи газ болып қала береді. Булы конверсиямен салыстырғанда, анағұрлым жоғары теріс жылу әсері конверсиялық процесте жағылатын отын шығынының шамалап көбеюіне әкеледі. Есептеу әдісі булы конверсиядағыдай есептеуге ұқсас болып қалады. Сондықтан алдыңғы бөлімдердегі алынған формулаларды шетінен кезек қолдануға болады.

Технологиялық параметрлерді бұрынғыдай қалдыра отырып және Q_H орнына Q_C мәнін қойып, (2.18) формуласын көшіріп жазамыз:

$$\Delta\upsilon_{ПГ} = \kappa \cdot \nu_T = \kappa \cdot \frac{Cp_1 \cdot \upsilon_H \cdot t_1 + Q_C}{Cp_2 \cdot V'_{ПГ} \cdot t_2}. \qquad (2.20)$$

Оған сандық мәндерін қойғанда:

$$\Delta\upsilon_{ПГ} = 1{,}22 \cdot \frac{1{,}34 \cdot 4 \cdot 1000 + 11050}{1{,}6 \cdot 13{,}12 \cdot 1800} = \frac{17589}{37786} = 0{,}465 \text{ м}^3/\text{м}^3$$ тең болады.

Осылайша, бұл жағдайда, табиғи газдың 1м^3 конверсиясы үшін жылу энергиясының көзі ретіндегі табиғи газдың шығыны 0,465 м^3 құрайды, ол булы конверсиядағы отын шығынынан 9 % артық.

Алынатын редукциялық газдың бірлігіне оның меншікті шығыны төрт есеге аз, яғни 0,116 м^3/м^3 ЫРГ тең болады.

2.6. Құрамалы әдіспен ыстық редукциялық газ алу

Технологияның негізінде көмір шаңдағын аралас жағу, табиғи және колошникті газдардың конверсиясы жатыр.

1. Мына реакция бойынша көмірдің бөлігін толық емес жануына дейін өртеу

$$2C + O_2 = 2CO;\ \Delta Q_{CO} = 10050 \text{ кДж/кг·С} \qquad (2.21)$$

2. Келесі реакция бойынша көмірдің бөлігін толық жануына дейін өртеу

$$C + O_2 = CO_2;\ \Delta Q_{CO2} = 35500 \text{ кДж/кг·С} \qquad (2.22)$$

3. Бу қосқандағы табиғи газдың конверсиясы:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2;\ \Delta Q' = 9210 \text{ кДж/ м}^3\cdot CH_4 \qquad (2.23)$$

CO_2 қосқандағы конверсиясы:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2;\ \Delta Q'' = 11040 \text{ кДж/ м}^3\cdot CH_4 \qquad (2.24)$$

4. Колошникті газ құрамында CO, H_2 және CO_2 болады. CO_2 құрамы 25 % дейін болады. CO_2-ның CO-ғы регенерациясы (2.24) реакция бойынша өтеді.

Көмір өртеу үшін құрғақ, оттегімен 25÷80 % шамасында байытылған үрлеу немесе ондағы оттегінің көлемдік үлесі – $\mathbf{r_0}$

деп белгіленген, құрамында 95 % O_2 бар техникалық оттегі қолданылады.

(2.22) реакциясы бойынша толық жанғанынша өртелетін көмір шаңдағындағы көміртегі үлесін – γ_{CO_2} деп белгілейміз.

5. (2.21) және (2.22) реакциялары бойынша толық емес және толық жанудағы оттегінің шығыны сәйкесінше мына теңдеулермен анықталады:

$$\upsilon'_{O_2} = \frac{22,4}{24} \cdot 10^{-2} \cdot C \text{, м}^3\text{/кг көмір шаңдағы (КШ)} \qquad (2.25)$$

$$\upsilon''_{O_2} = \frac{22,4}{12} \cdot 10^{-2} \cdot C \text{, м}^3\text{/кг көмір шаңдағы (КШ)} \qquad (2.25a)$$

Құрастырғанда:

$$\overline{\upsilon}_{O_2} = 0,933 \cdot 10^{-2} \cdot C(1 + \gamma_{CO_2}) \qquad (2.26)$$

6. Үрлеудің немесе техникалық оттегінің меншікті шығыны сәйкесінше мынаған тең:

$$\upsilon'_g = 0,933 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{C}{r_0} \qquad (2.27)$$

$$\upsilon''_g = 1.866 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{C}{r_0} \qquad (2.28)$$

Құрастырғанда:

$$\overline{\upsilon}_g = 0,933 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{C}{r_0}(1 + \gamma_{CO_2}) \qquad (2.29)$$

7. КШ жағудың есебінен алынатын газдың шығымы төмендегідей болады:

CO газының

$$\upsilon_{CO} = 2 \cdot \upsilon'_{O_2} = 1,866 \cdot 10^{-2} \cdot C(1 - \gamma_{CO_2}) \qquad (2.30)$$

CO_2 газының

$$\upsilon_{CO_2} = 1,866 \cdot 10^{-2} \cdot C \cdot \gamma_{CO_2} \qquad (2.31)$$

N_2 газының

$$\upsilon_{N_2} = \bar{\upsilon}_g - \bar{\upsilon}_{O_2} = 0{,}993 \cdot 10^{-2} \frac{C}{r_0}(1+\gamma_{CO_2}) - 0{,}933 \cdot 10^{-2} \cdot C(1+\gamma_{CO_2}) =$$

$$= 0{,}933 \cdot 10^{-2}(1+\gamma_{CO_2})C\left(\frac{1}{r_0}-1\right), \text{ м}^3/\text{кг КШ} \qquad (2.32)$$

Көмірдің ұшпалары

$$\upsilon_L = \frac{22{,}4}{M_L} \cdot 10^{-2} \cdot L \qquad (2.33)$$

мұндағы: $\mathbf{M_L}$ – көмір ұшпаларының орташаланған молекулярлық массасы; **L** – ұшпалардың жалпыламай пайыздық мәні, %.

Күрделі айналулардан кейінгі отынның құрамдастырылып жануынан газдың қосынды шығымын есептеу нәтижесінде мынадай есептік формула аламыз:

$$\upsilon_{\Sigma\Gamma} = 0{,}224\left[\frac{C}{24}\left(\frac{1}{r_0}\left(1+\gamma_{CO_2}\right)+1-\gamma_{CO_2}\right)+\frac{L}{M_L}\right] \qquad (2.34)$$

8. Көмірді құрамдастырып өртеудің жылулық әсері мынаған тең болады:

$$Q_\Sigma = \Delta Q_{CO} \cdot 10^{-2} \cdot C(1-\gamma_{CO_2}) + \Delta Q_{CO_2} \cdot 10^{-2} \cdot C \cdot \gamma_{CO_2} =$$

$$= 10^{-2} \cdot C\left[\Delta Q_{CO}\left(1-\gamma_{CO_2}\right)+\Delta Q_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2}\right], \text{ кДж/кг КШ} \qquad (2.35)$$

9. Меншікті шығындағы табиғи газ конверсиясының жылулық әсерлері:

– булы конверсиядағы $\Delta Q_{ПГ/H_2O} = \Delta\upsilon_{ПГ/H_2O} \cdot \Delta Q'$ (2.36)

– көмір қышқыл конверсиясындағы $\Delta Q_{ПГ/CO_2} = \upsilon_{CO_2} \cdot \Delta Q''$ (2.37)

– колошникті газдың есебінен көмірқышқыл конверсиясындағы

$$\Delta Q_{ПГ/КГ} = \upsilon_{КГ} \cdot 10^{-2} \cdot CO_2 \cdot \Delta Q'' \qquad (2.38)$$

Табиғи газ конверсиясының теріс қосынды жылу әсері мынаған тең:

$$\Delta Q_{\Sigma ПГ} = \Delta \upsilon_{ПГ/H_2O} \cdot \Delta Q' + \upsilon_{CO_2} \cdot \Delta Q'' + 10^{-2} \cdot CO_2 \cdot \Delta \upsilon_{КГ} \cdot \Delta Q'' \quad (2.39)$$

10. Табиғи газ конверсиясы есебінен шығарылатын газдың саны:

$$\Delta \upsilon_{ГРГ/ПГ} = 4(\Delta \upsilon_{ПГ/H_2O} + \upsilon_{CO_2} + 10^{-2} \cdot \Delta \upsilon_{КГ}), \quad (2.40)$$

мұндағы, $\Delta \upsilon_{КГ}$ – қайтарылатын колошникті газдың саны.

11. Жану фокусындағы температура:

$$t_T = \frac{\eta_T \cdot Q_\Sigma}{C_{P.CP} \cdot \upsilon_{\Sigma Г}} \quad (2.41)$$

12. ЫРГ температурасы:

$$t_{ГРГ} = \frac{\eta_T (Q_\Sigma - \Delta Q_{\Sigma ПГ})}{C_{P.CP.} (\upsilon_{\Sigma Г} + \Delta \upsilon_{ГРГ/ПГ})} \quad (2.42)$$

13. Процесті жүзеге асыру үшін көмір шаңдағы, техникалық оттегі, табиғи газ, бу және колошникті газдың қайтарылымы пайдаланылады.

14. Процесті жүзеге асыру үшін мынадай техникалық шарттар талап етіледі:

– көмір шаңдағында С 65 %-дан аз болмауы керек;

– техникалық оттегі – 95 % O_2

15. Тәжірибелік есеп мысалы.

Көмір шаңдағын төмендегідей етіп қабылдаймыз:

C	A	L
65	~10	25

Ал, техникалық оттегі r_0=0,95 % тең болады.

15.1. КШ құрамдастырып жаққанда толық жану үлесін $\gamma_{\tilde{N}\hat{I}_2} = 0{,}25$ деп қабылдаймыз. Сонда, мынадай жылу саны бөлінеді:

Q_{Σ}=0,65·(10050·0,75+35500·0,25)=0,65(7538+8875)=10668 кДж/кг КШ.

15.2. Техникалық оттегінің шығыны мынаған тең:

$$\bar{\upsilon}_{O_2} = 0{,}933 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{C}{r_0}(1+\gamma_{CO_2}) = 0{,}933 \cdot \frac{0{,}65}{r_0} \cdot 1{,}25 = \frac{0{,}758}{0{,}95} = 0{,}798 \text{ м}^3/\text{кгКШ}$$

15.3. CO_2 газының шығымы:

$$\upsilon_{CO_2} = 1{,}866 \cdot 10^{-2} \cdot \gamma_{CO_2} \cdot C = 1{,}866 \cdot 0{,}25 \cdot 0{,}65 = 0{,}303 \text{ м}^3/\text{кг КШ}.$$

15.4. CO газының шығымы:

$$\upsilon_{CO_2} = 1{,}866 \cdot 10^{-2} \cdot C(1-\gamma_{CO_2}) = 0{,}9096 \text{ м}^3/\text{кг КШ}.$$

15.5. Азоттың шығымы:

$$\upsilon_{N_2} = 0{,}993 \cdot 10^{-2} \cdot C\left(\frac{1}{r_0} - 1\right)(1+\gamma_{CO_2}) = 0{,}0384 \text{ м}^3/\text{кг КШ}.$$

15.6. Ұшпалардың шығымы:

$$\upsilon_L = \frac{22{,}4}{M_L} \cdot 10^{-2} \cdot L = \frac{22{,}4}{14{,}28} \cdot 0{,}25 = 0{,}525 \text{ м}^3/\text{кг КШ}.$$

15.7. Газдың қосынды шығымы:

$$\upsilon_{\Sigma\Gamma} = \upsilon_{CO} + \upsilon_{CO_2} + \upsilon_{N_2} + \upsilon_L = 0{,}9096 + 0{,}303 + 0{,}0384 + 0{,}525 = 1{,}776 \text{ м}^3/\text{кг КШ}.$$

16. Жану фокусындағы температура мынадай болады:

$$t_T = \frac{\eta_T \cdot Q_{\Sigma}}{C_{P.CP} \cdot \upsilon_{\Sigma\Gamma}} = \frac{0{,}95 \cdot 10668}{1{,}5 \cdot 1{,}776} = 3804 \ {}^0\text{C}.$$

17. 0,1 м^3/кг КШ буды, 0,2 м^3/кг КШ колошникті газды енгізгендегі табиғи газ конверсиясының теріс жылу әсері мынаған тең болады:

$$\Delta Q_{\Sigma ПГ} = \Delta \upsilon_{ПГ/H_2O} \cdot 9210 + \upsilon_{CO_2} \cdot 11040 + 10^{-2} \cdot CO_2 \cdot \Delta \upsilon_{КГ} \cdot 11040 =$$

$$=0{,}1 \cdot 9210 + 0{,}303 \cdot 11040 + 0{,}25 \cdot 0{,}2 \cdot 11040 = 921 + 3345 + 552 = 4818 \text{ м}^3/\text{кг КШ}.$$

18. Табиғи газ конверсиясы есебінен газдың қосынды шығымы мынадай:

$$\Delta \upsilon_{ГРГ/ПГ} = 4(\Delta \upsilon_{ПГ/H_2O} + \upsilon_{CO_2} + 10^{-2} \cdot \Delta \upsilon_{КГ}) = 4(0{,}1 + 0{,}303 + 0{,}05) = 4 \cdot 0{,}453 = 1{,}812.$$

19. Редукциялық газдың қосынды саны:

$$\upsilon_{\Sigma ГРГ} = \upsilon_{CO} + \upsilon_{N_2} + \upsilon_L + \Delta \upsilon_{ГРГ/ПГ} = 0{,}9096 + 0{,}0384 + 0{,}525 + 1{,}812 = 3{,}285$$

$\text{м}^3/\text{кг КШ}$.

20. ГРГ температурасы мынаған тең:

$$t_{ГРГ} = \frac{\eta_T (Q_\Sigma - \Delta Q_{\Sigma ПГ})}{C_{P.CP.}(\upsilon_{\Sigma Г} + \Delta \upsilon_{ГРГ/ПГ})} = \frac{0{,}95(10668 - 4818)}{1{,}4 \cdot 3{,}285} = \frac{0{,}95 \cdot 5850}{1{,}4 \cdot 3{,}285} = 1208 \ {}^0\text{C}.$$

Шыға берісте 1000 ^{0}C температура болуы мүмкін. Сондықтан жылудың молшылығы (артықшылығы) бу мен табиғи газдың 0,06 $\text{м}^3/\text{кг}$ көбеюіне қор (резерв) береді. Осыдан, жылулық әсер 552 кДж-ға азаяды, газдың саны 0,24 м^3 көбейеді. Сонда температура

$$t_{ГРГ} = \frac{0{,}95(10668 - 4818 - 552)}{1{,}4 \cdot (3{,}285 + 0{,}24)} = \frac{5033}{1{,}4 \cdot 3{,}525} = 1019 \ {}^0\text{C}$$ дейін төмендейді. Бұл барынша жеткілікті.

Табиғи газ мынадай ЫРГ енгізеді:

$\Delta \upsilon_{\Sigma ГРГ} = 1{,}812 + 0{,}24 = 2{,}052$ $\text{м}^3/\text{кг КШ}$

Көмір шаңдағы – 1,473 $\text{м}^3/\text{кг КШ}$. Пайызбен шаққанда:

табиғи газ $\frac{2{,}052}{3{,}525} \cdot 100 = 58{,}2$ % және көмір шаңдағы – 41,8 % шығарады.

Шығындық көрсеткіштері:

Көмір шаңдағы	1кг;
Табиғи газ	0,513м^3;

Бу	0,16 м^3;
Техникалық оттегі	0,798м^3;
Колошникті газ	0,20 м^3.

21. Кенбұршақтардың металдануына ЫРГ-ның меншікті шығыны.

Кенбұршақтардан газ шығаратын оттегінің саны мынаған тең болады:

$$\Delta g_{O_2} = 10^{-2} \cdot \left[0{,}4285\left(Fe - 0{,}777 \cdot FeO\right) + 0{,}222 \cdot FeO\right] =$$
$$= 10^{-2} \cdot \left(0{,}4285 \cdot Fe - 0{,}111 \cdot FeO\right), \text{ кг/кг кенбұршақтар} \quad (2.43)$$

Металдану – R_{MET} дәрежесіне жеткенде нақты оттегінің мынадай саны газ болып шығарылады:

$$\Delta g_{O_2/R} = 10^{-2} \cdot \left[0{,}2858 \cdot Fe\left(0{,}5 + R_{MET}\right) - 0{,}111 \cdot FeO\right],$$
кг/кг кенбұршақтар (2.44)

22. ЫРГ құрамы редукциялық реагенттердің мынадай құрамымен сипатталады:

$$B = 10^{-2} \cdot \frac{CO + H_2}{\upsilon_{\Sigma ЫРГ}} \quad (2.45)$$

Шахталы пештегі редукциялық газдардың қолдану дәрежесі $\eta_{Ã} = 0{,}42 - 0{,}5$ тең.

ЫРГ-дың меншікті шығынын мына формуламен анықтаймыз:

$$\upsilon_{ГРГ} = 1{,}4 \cdot \frac{\Delta g_{O_2/R}}{B \cdot \left(\eta_Г - \eta_0\right)}, \text{ м}^3\text{/кг кенбұршақтар} \quad (2.46)$$

Есептеу мысалы.

Бастапқы газда CO_2=0; H_2O=0; η_0=0 тең болғанда:

23. ССТКББ кенбұршақтарында Fe=63,5; FeO=18 % болады. Шахталы пештегі металдану дәрежесі

$R_{MET} = \dfrac{Fe_{MET}}{Fe} = 0{,}95$ болады деп күтіледі.

Ендеше,

$$\Delta g_{O_2/R} = 10^{-2} \cdot [0{,}2858 \cdot 63{,}5(0{,}5 + 0{,}95) - 0{,}111 \cdot 18] =$$
$$= 10^{-2} \cdot (26{,}315 - 1{,}998) = 0{,}2432, \text{ кг/кг кенбұршақтар.}$$

ЫРГ-да $CO+H_2$=95 % тең немесе B=0,95; 1 кг кенбұршақтардың меншікті шығынын былай анықтаймыз:

$$\upsilon_{ГРГ} = 1{,}4 \cdot \frac{0{,}2432}{0{,}95 \cdot 0{,}45} = 0{,}796 \approx 0{,}80, \text{ м}^3\text{/кг кенбұршақтар.}$$

1 кг бастапқы кенбұршақтардан металданған кенбұршақтардың шығымы мынаған тең:

$$\ell_{R,OK} = 1 - g_{O_2/R} = 1 - 0{,}2432 = 0{,}7568, \text{ кг/кг}$$

24. Процестің өнімі металданған кенбұршақтар болғандықтан, әрі қарай есептеуді металданған кенбұршақтар бірлігіне жүргіземіз.

1 кг металданған кенбұршақтарға кететін бастапқы кенбұршақтардың шығыны мынаған тең:

$$P_{OK} = \frac{1}{\ell_{R/OK}} = \frac{1}{0{,}7568} = 1{,}32, \text{ кг/кг}$$

Олай болса, металданған 1 кг кенбұршақтарға ЫРГ меншікті шығыны төмендегідей болады:

$$\upsilon_{ГРГ/R} = \upsilon_{ГРГ} \cdot P_{OK} = 0{,}8 \cdot 1{,}32 = 1{,}056, \text{ м}^3\text{/кг}$$

25. Көмір шаңдағының және 1 кг КШ-на табиғи газ конверсиясының құрама газдалуының алдыңғы есептеулерінен 3,525 м^3 көлемінде ЫРГ-дың алынғандығын көреміз.

			1 м^3-ке	1 кг-ға
1	Көмір шаңдағы	1/3,525	0,2837	0,2996
2	Табиғи газ	0,513/3,525	0,1455	0,1536
3	Бу	0,16 /3,525	0,0454	0,0479
4	Техникалық оттегі	0,798/3,525	0,2264	0,2391
5	Колошникті газ	0,20/3,525	0,0567	0,0598

Енді, 1 м^3 ЫРГ-ға және 1 кг металданған кенбұршақтарға шығындық көрсеткіштерін қайта санаймыз.

26. Уақытқа байланысты шығын көрсеткіштері.

Жылына 500 мың т болат өндірісін қамтамасыз ету үшін немесе 1400 т/тәу металданған кенбұршақтарды шығаруға 1657 т/тәу қажет. Сағатына өнімділігі П=70 т/сағ тең.

Сағатына шығындар:

1	Көмір шаңы	299,6·70	21 т/сағ
2	Табиғи газ	153,6·70	10752 м^3/ сағ
3	Бу	47,9·70	3357 м^3/ сағ
4	Техникалық оттегі	239,1·70	16737 м^3/ сағ
5	Колошникті газ	59,8·70	4186 м^3/ сағ

ЫРГ өндірісі технологиясының зерттелген алгоритмі, біріншіден, өте ұтымды және өндірістік циклді өлшеуіш және реттеуіш аппараттарымен қамтамасыз еткенде бағдарламаланған болуы мүмкін. Екіншіден, процесті бағдарламалық басқару жергілікті арзан отын ресурстарынан ЫРГ-ның тұрақты құрамдағы өндірісін қамтамасыз етеді. Үшіншіден, өндірістің экономикалық нәтижесін көтереді және күрделі шығындарын азайтады.

2.7. Шихтаның тығыз және сұйытылған қабаттарындағы газды динамикасы

Шихталық материалдардың тығыз немесе сұйытылған қабаттарындағы газ ағынының қозғалысы қатты бөлшектер мен газ ағысының өзара әрекетімен ере жүреді.

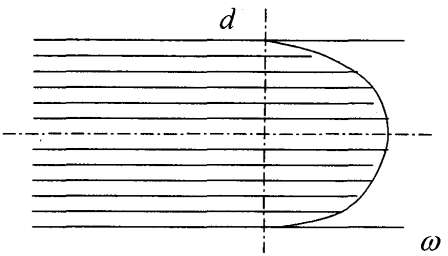
Қатты бөлшектер газ ағынының қозғалысына кедергі (қарсылық) көрсетеді. Көп жағдайда, қатты бөлшектер тегіс емес, арасында анықталмаған беткейлі келеді. Бөлшектер мен газ ағысы беткейлерінің арасында үйкеліс күші пайда болады, олардың мәні газ ағынының қозғалыс режиміне байланысты. Газ ағынының қозғалыс жылдамдығына және оның тұтқырлығына байланысты ағын: а) ламинарлы; б) турбулентті; в) қозғалыстың өтпелі режимдерімен сипатталады. Газды ағын қозғалысының режимі Рейнольдс критерийімен бағаланады

$$Re = \omega d/\nu \qquad (2.47)$$

мұндағы: **ωd** – өзіне тән, газ қозғалысының жылдамдығы (м/с) және каналдың диаметрі, м;

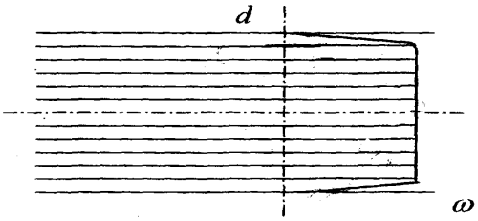
ν – газдың табиғаты мен температурасына байланысты газдың кинематикалық тұтқырлығы, $м^2/с$.

Критерий немесе Рейнольдстің өлшемсіз саны газды ағын режимдерінің шекарасын анықтайды. Сонымен, каналдардың пішіні мен бетінің маңызы аз емес. Тегіс беттік газөткізгіш құбырлар үшін ламинарлыдан турбулентті режимге өту 2000-ға тең Рейнольдс санымен сипатталады. Бұл саннан төмен газды ағын ламинарлы режиммен сипатталады. Ламинарлы режимде каналдар (құбырлар) қабырғаларының және газды ағын арасындағы үйкеліс күші каналдың радиусы бойынша газды ағын қабаттарының қозғалыс жылдамдығының таралуына белгілі бір әсері болады. Қабырғалармен тікелей түйіскен шекаралық қабаттың жылдамдығы нөлге тең. Газды ағынның жіңішке қабаттарының жылдамдығы қабырғадан каналдың ортасына (өсіне) қарай біркелкі және монотонды өсіп отырады (2.1-сурет), мұндағы **d** –каналдың диаметрі; **ω** – газды ағын қабаттарының жылдамдығы.



2.1-сурет. Ламинарлы режимдегі газды ағын қабаттарының канал диаметрі бойынша жылдамдығының өзіндік таратылуы

Рейнольдс санының 2000-ның шегіне өткенде газды ағын турбулентті режимге ие болады (2.2-сурет). Газды ағынның жылдамдығы түгелімен қатаң сипаттама алады. Шекаралық қабаттың қалыңдығы 2000-нан жоғары Рейнольдс санының көрсеткішіне пропорционалды азаяды. Рейнольдс санының жоғары мәндерінде газды ағын қабаттарының жылдамдығы канал диаметрі бойынша соншалықты теңесетіндігі сол, шекаралық қабаттың қалыңдығын елемеуге болады.



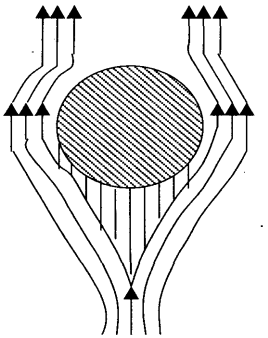
2.2-сурет. Турбулентті режимдегі газды ағын қабаттарының канал диаметрі бойынша жылдамдығының өзіндік таратылуы

Көрініп тұрғандай, турбулентті режимде каналдар толық қуатымен жұмыс істейді, құбырөткізгіштердің өнімділігі жоғарылайды, газды ағынның араласуы жақсарады.

Қабат қимасының бірлігі арқылы газ шығыны көбейген сайын, газ ағыны мен шихта бөлшектерінің арасындағы өзара әрекет күші өсе түседі және шихта бағанасының кейбір бөлшектерінің массасы газдың кері ағысының қысымымен теңелетін (тепе-теңдікте болатын) жүйе күйінің басталуы мүмкін. Бұл момент шихта қабатының газды ағынының көтеру күшінің динамикалық тепе-теңдігін сипаттайды. Осындай тепе-теңдікте газ қозғалысының жылдамдығы, қабылданған терминологияға сәйкес жалған сұйықталу жылдамдығы немесе бірінші межелік (критикалық) жылдамдығы деп аталады. Осыған ұқсас режим, майда шихтаны немесе арнайы шахталық агрегаттарда, ҚҚ – қайнап жататын қабаттар пешінде материалды күйдіруге қолданылуы мүмкін.

Шихта мен газдардың қозғалысы кері ағатын режимдегі шахталы пештерде газды ағын қозғалысының жылдамдығы газдың бірінші межелік жылдамдығынан пешке тиелетін шихтаның төменгі фракциясының бөлшектерімен салыстырғанда едәуір төмен болуы қажет. Шихтаны металдауға арналған доменді және шахталы пештердің жұмыс тәжірибесі шихта бағанасының массасы газдың кері ағысымен теңелетіндігі тек ғана 50 % шамасында екендігін көрсетіп отыр. Бірақ, пештің көлеміндегі газды ағын таралуының біркелкі еместігінің мүмкіндігіне қарай, жергілікті (бір жердің шегінде) жалған сұйықталу құбылысы пайда болуы мүмкін. Осы жерлерде, әдетте, шаң мен майда бөлшектердің шығарылуы көбейгендігін және каналдардың пайда болуын байқауға болады. Бұлар пеш

жұмысының тиімділігіне кері әсер етеді. Өзгеріп отыратын параметрлерімен – температура және қысымымен газды ағындардың көпшілігі технологиялық процестерде қолданылады. Бұл үшін газбен өңделетін шихталық материалдардың қажетті газөткізгіштігі, яғни нақты жағдайларда көбінесе белгісіз нышандағы газдың ағысын сүзгілейтін кесекаралық каналдары болуы керек. Осы тарылған (қысылған) жағдайда газды ағын қозғалысының сипаты құбырөткізгіштердегі ағындар қозғалысынан анағұрлым ерекшеленеді. Шихта қабаттарының газды ағынның қозғалысына кедергісі мына құрамнан – А үйкеліс күші және Б маңдайдан соғу күшінен тұрады, бұлар 2.3-суретте сызба ретінде берілген.



2.3-сурет. Шихта қабатындағы қатты бөлшектер мен газ ағысының өзара әрекеттері:
А – үйкеліс күші, Б – кез келген кедергінің күші

Шихта бөлшектері мен газ ағыстарының арасында тек ғана механикалық емес, сонымен қатар өте көп дәрежеде жылу- және масса ауысулық өзара әрекеттер болып жатады. Бұл әрекеттер физика-химиялық ауысулардың (түрленулердің) мақсатқа сай толық жасалуының айқын мағынасын бере отырып, процестің екпіні газды ағын қозғалысының жылдамдығына және оның шихта бағанасының кесіндісі бойымен таралуына байланысты екендігін ертерек алдын ала айтуға мүмкіндік болады. Газды ағынның таралуында фракцияның майда бөлшектері шоғырланған жерлерде үлкен кедергі тудыра отырып, шихтаның өзінің таралуының маңызы зор.

Газды ағынның әсерінен төмен жатқан қабаттан бөлшектің жұлынып шығуы газдың көтеру күшінің бөлшек массасымен – $f_г$ тепе-теңдік жағдайында пайда болады, яғни

$$f_г=(m_т-m_г)g, \text{ кг} \qquad (2.48)$$

мұндағы $m_т$ және $m_г$ – көлемдегі бөлшектің көлеміне тең болатын бөлшек пен газдың массасы, кг.

Газды ағынның көтеру күші газдинамикалық параметрлер арқылы мына теңдеу бойынша анықталуы мүмкін:

$$f_г = \psi' \frac{\omega_г^2}{2} \rho_г f_г, кг \qquad (2.49)$$

мұндағы ψ' – шихта қабатының кедергісінің коэффициенті;

$\omega_г, \rho_г$ – газдың сәйкесінше қозғалыс жылдамдығы (м/с) және тығыздығы (кг/м^3);

$f_г$ – бөлшектің миделево қимасы, яғни газ ағынының бағытына перпендикуляр болатын бөлшектің қимасы, м.

(2.48) және (2.49) өрнектері бойынша күштердің тепе-теңдіктерінен, пайда болудан кейінгі бірінші межелік жылдамдыққа сәйкес келетін газ қозғалысы жылдамдығының мынадай теңдеуін аламыз:

$$\omega_г = \sqrt{\frac{2g(m_т - m_г)}{\psi' \rho_г f_т}}, м/с \qquad (2.50)$$

Массадан салмаққа көше отырып, (2.50) теңдеуін басқаша және қолайлырақ мынадай түрде жазуға болады:

$$\omega_г = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{gd(\gamma_т - \gamma_г)}{\psi' \gamma_г}} \qquad (2.51)$$

мұндағы $\gamma_т, \gamma_г$ – бөлшек пен газдың көлемдік салмағы кг/м^3;

d – бөлшектің диаметрі, м.

(2.51) формуласымен анықталатын жылдамдықтан газды ағын жылдамдығының асып түсуі жүйенің пневмотасымал режиміне өтуін білдіреді немесе екінші межелік жылдамдыққа жеткендікті, яғни бөлшектер газды ағынмен бірге бір бағытта айдалып әкетіледі. (2.51) теңдеуінен бөлшектің ***d*** диаметрі азайған сайын, бөлшектер шығарылатын $\omega_г$ межелік жылдамдықтың мәні азаятындығын байқау қиын емес, демек бөлшек азғантай межелік жылдамдықта айдалып әкетіледі.

Шихта қабатынан майда бөлшектердің әкетілуі өңделетін шихтаның бөлігін жоғалтуын білдіреді. Осыған байланысты, тиелетін шихтаға грануламетриялық құрамы бойынша белгілі бір талаптар қойылады. Шахталы түрдегі өнеркәсіптік агрегатқа әдетте майда фракциясы себеленіп алынғаннан кейін топтастырылған шихтаны тиейді. Мысалы, доменді пештерге 5 мм фракцияларын себелеп алып тастаған агломератты тиейді, яғни пешке фракциялары 5 мм-ден артық агломерат түседі. Кенбұршақтарды металдау үшін шахталы пештерге +8 мм кенбұршақтар фракциясын тиейді. Дегенмен, қыздыру процесінде, редукцияда және шихта қабаттарының қозғалысында бұл материалдар жартылай аздап ұсақталады. Майда фракциялардың жиналуына байланысты және олардың пеш қималарында таратылуына байланысты шихта қабаттарында газды ағынға қарсы қосымша кедергі жасалады.

Қабаттағы майда фракция-лардың жиналған жерлерінде газды ағын қозғалысының жылдамдығы межелік мәніне дейін жетуі ықтимал, ол пештің жұмысшы кеңістігінен шихтаның белгілі бір бөлігінің шығып қалуына әкеледі. Шихтаның шаң мен майда бөлшектерді алып шығуымен байланысқан едәуір көп шығынын болдырмау үшін, пештің зоналары бойынша шихтаның ұсақталу дәрежесін болжау орынды және шахталы пештің профилін пештің биіктігіне қарай шихта бағанасының қабаттары кедергісінің өзгерісін ескере отырып жобалау керек. Болжау болуы тиіс, сонымен бірге шихта бағанасының құрғақ зонасындағы процестің шығынсыз аяқталу шартын қарастыру қажет. Бұл шартты орындау үшін 1 т өңделетін шихтаға ЫРГ-дың меншікті шығынын анағұрлым толық пайдалану арқылы, яғни (2.46) формуласымен анықталатын газдың меншікті шығыны 1 т шихтаға сәйкес болуы қажет.

Газдың меншікті шығынын массаның бірлігіне (2.46) бойынша шихта көлемінің бірлігіне мына формуламен қайта санауға болады:

$$\overline{\upsilon}_{ЫРГ} = 1{,}4 \cdot \gamma_{тог} \cdot \frac{\Delta g_{O_2/P}}{B \cdot (\eta_Г - \eta_0)}, \text{м}^3/\text{м}^3 \text{ шихта} \qquad (2.52)$$

мұндағы $\gamma_{төгіл}$ – шихтаның төгілген массасы, кг/м^3.

(2.52) формуласы бойынша есеп нәтижесі газдың көлемді меншікті шығыны 1 м^2 шихта қабаты арқылы бірінші меже-лік жылдамдықтан кем жылдамдықпен өтуі қажет екендігін білдіреді. Сонымен бірге, осы шығын процестің толық аяқталуына есептелген. Сондықтан процестің ұзақтығын эксперименталды мәліметтерден немесе өндірістік орташаланған көрсеткіштерден алуға болады. Олай болса, (2.52) теңдеуінен ***n***-ді қимасы үшін жылдам көрсеткішке өтуге болады:

$$\omega_{Орт} = 1{,}4 \cdot \gamma_{тог} \cdot \frac{\Delta g_{O_2/P}}{3600 \cdot \tau_{болу} \cdot B \cdot (\eta_Г - \eta_0)}, \text{м/с} \qquad (2.53)$$

мұндағы $\boldsymbol{\tau_{болу\ уақ}}$ – шихтаның пеште болу уақыты, сағ.

(2.53) теңдеуі бойынша анықталған жылдамдық, біріншіден орташаланған жылдамдықты, екіншіден агрегаттың толық еркін қимасына орташаланған жылдамдықты білдіреді.

Шихтаның тығыз қабатындағы газдинамикалық процесті зерттеу және реттеу үшін шахтаның биіктігіне дифференцияланған қабаттың әртүрлі кеуектілігінің өзгеруін және ұсақталу дәрежесін ескеріп осы формула бойынша есептеу жүргізуге болады. Шихтаның тығыз қабатындағы нақты орташаланған жылдамдық мынадай түрде болады:

$$\omega_{Р.орт} = 1{,}4 \cdot \gamma_{тог} \cdot \frac{\Delta g_{O_2/P}}{3600 \cdot \tau_{болу} \cdot B \cdot (\eta_Г - \eta_0) \cdot \varepsilon}, \text{м/с} \qquad (2.54)$$

мұндағы **ε** – шахтаның қарастырылып отырған қабатындағы шихтаның бөлек-бөлектігі.

Шихтадағы ұсақтың көбеюіне қарай азаятын **ε**-нің мәні пештің биіктігіне қарай өзгереді. Егер кенбұршақтар мен агломераттардың бұзылуы тіптен болмайтын (колошникте)

шихта тиеудің деңгейінде, әртүрлі кеуектілік $\varepsilon = 0{,}45 \div 0{,}5$ тең болады. Олай болса, шахтаның төменгі бөлігінде шихта бөлігінің ұсақталуының нәтижесінде оның мәні орташа 0,3-ке дейін төмендейді, ал, кейбір майда ұсақтардың шоғырланған жерлерінде $\varepsilon = 0{,}20 \div 0{,}25$ дейін болады.

Шихтаның берілген қабаты үшін есептік орташа жылдамдықты (2.51) формуласы бойынша анықталған межелік жылдамдықтың мәнімен салыстыру қажет. Сонымен бірге, (2.51) теңдеуінде бөлшектің диаметрінің $\boldsymbol{d}$ мәні деп барлық қабат бөлшектерінің орташаланған мәнін емес, ұсақ фракциялар бөлшегінің диаметрін қабылдау керек. Егер қабаттағы кенбұршақтар бөлшектерінің орташа диаметрі 10 мм болса, онда осы қабаттағы ұсақ фракцияларды 0÷5 мм деп санау керек. Және бұл үшін, ұсақ фракцияның шығуын болдырмау үшін, фракцияның орташа өлшемін 0÷5 мм деп қабылдаған орынды, яғни орташалағанда d =2,5 мм немесе d = 0,0025 м. Ұсақ фракцияның өте көп шығуын болдырмаудың шарты $\boldsymbol{\omega_{Р.ОР} < \omega_Г}$ теңсіздігі болып табылады.

Сыйымдылықтың немесе металлургиялық қондырғының (агрегаттың) кесе көлденең қимасы өзгеріп отырады. Егер пневмотасымалдың режимі агрегаттың тар қимасына сәйкес келсе, онда жүйенің кең қимаға өтуінде газды ағынның жылдамдығы бөлімшенің кесе көлденең қимасына кері пропорционалды азаяды. Жылдамдықтың екінші межелік жылдамдықтан төмендеуі қатты бөлшектердің тұнып отыруына және жүйенің қайнаған қабат режиміне өтуіне немесе газдың тығыз қабат арқылы сүзілуіне әкеледі.

Газды ағынның көрсетілген қасиеттері мен тығыз және сұйытылған қабаттардағы газодинамика металлургиялық агрегат элементтерінің конструкциясы, атап айтқанда бекітпелік немесе ысырмалық және ауыстырып тиеуге арналған құрылғыларды жасағанда тиімді қолданылуы әбден мүмкін. Металлургиялық агрегаттардағы газды ағындар жылутасығыш және химиялық реакциялардың реагенті ретінде көбінесе бірмезгілде пайдаланылады. Газ бен шихтаның көптеген өзара қатынасы процестің материалдық және жылулық теңдестігіне (балансына) тиісті ықпал етеді. Шихта қабатының газодинамикалық тұрақтылығы биіктіктің бірлігіне келетін

мына теңдеу бойынша табылатын газ қысымының өзгеруімен (айырымымен) сипатталады:

$$\Delta P = \psi_{\Sigma} \frac{\omega_0^2 \gamma_r}{2 g d_n \varepsilon^2} \tag{2.55}$$

мұндағы ψ_{Σ} – қабаттың кедергілерінің қосылған коэффициенті;

ω_0 – газды ағын қозғалысы сыйымдылығының толық қимасына келтірілген жылдамдығы, м/с;

d_n – қабаттағы қуыстардың келтірілген диаметрі, м;

ε – шихта қабатының әртүрлі кеуектілігі, ол кеуек көлемінің қабаттың барлық көлеміне көлемдік бірліктегі қатынасын білдіреді, яғни шихтаның 1 м^3 қабатының еркін көлемінің үлесін көрсетеді.

Қабаттың әртүрлі кеуектілігінің мәнін қабаттың меншікті және төгілген массаларының анықтамалық мәліметтерімен мына теңдеу бойынша оңай анықтауға болады:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\gamma_{нас}}{\gamma_{уд}} \tag{2.56}$$

Мысалы, теміркенді кенбұршақтардың меншікті массасы $\gamma_{мен}$=4,0 кг/дм^3, ал төгілгенінің массасы $\gamma_{тог}$= 2,2 кг/дм^3 тең, сонда $\varepsilon = 1 - \frac{2.2}{4} = 1 - 0{,}55 = 0{,}45,$ яғни кенбұршақтардың 1 м^3 қабатындағы еркін көлемнің үлесі 0,45 м^3 құрайды.

Келтірілген кеуектің диаметрі мына қатынаспен өрнектеледі:

$$d_n = 4\varepsilon / S, \tag{2.57}$$

мұндағы **S** – шихтаның 1 м^2 қабатының еркін қимасының орташаланған үлесін көрсететін және мына өрнекпен

$$S = K(a_i / d_i)(1 - \varepsilon), \tag{2.58}$$

анықталатын саңылау, мұндағы $\mathbf{a_i}$, $\mathbf{d_i}$ – $\mathbf{d_i}$ диаметрлі бөлшектің көлемді үлесі (еншісі) Ом; **K** – шихтаның бірқатар компоненттерінің мәні төменде берілген формасының коэффициенті

Шихтаның компоненттері	кокс	кен	агломерат	әк	кенбұршақтар
К формасының коэффициенті	6,0	7,7	7,8	7,65	6,75

Қабат кедергісінің қосынды коэффициенті қабатты ағын үшін Рейнольдс критерийіне байланысты келеді:

$$\mathrm{Re}_{кабат} = \gamma_r \omega_0 dn /(g\mu\varepsilon), \qquad (2.59)$$

мұндағы $\boldsymbol{\mu}$ – газдың динамикалық тұтқырлығы.

Шихта қабатындағы Рейнольдс саны үшін Re_{Cu}=50+350 қабаттың кедергісінің қосынды коэффициенті төмендегі формула бойынша табылады:

$$\psi_\Sigma = \frac{515}{\mathrm{Re}_{Cu}} + \frac{38.5}{\mathrm{Re}_{Cu}^{0.52}}. \qquad (2.60)$$

Турбелентті режим үшін, Re_{Cu}>350 болғанда, мына формула қолданылады:

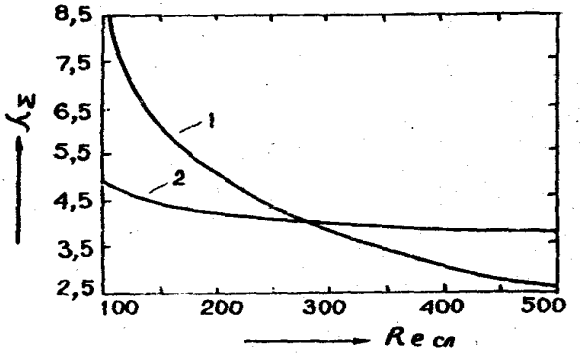
$$\psi_\Sigma = \frac{7.65}{\mathrm{Re}_{Cu}^{0.11}}. \qquad (2.61)$$

Кедергінің қосынды коэффициенті Рейнольдс санына байланысты болуын (2.60) және (2.61) формулаларына сәйкес 2.4-суретте беріліп отыр.

Шихтаның тығыз қабатындағы газдың тұрақты қозғалысы, әдетте оның ағынының жылдамдығы ω_0=3÷6 м/с шегінде ұсталып отырады. Мысалы, ω_0=4 м/с жылдамдықта және d_n=0,02 м; $\varepsilon = 0,4, \gamma = 1,35$ және Re_{Cu}=200 Рейнольдс санында және ψ_Σ=5,0 келесі теңдеу бойынша шихта қабатының кедергісін аламыз:

$$\Delta P = \psi_{\Sigma} \frac{4^2 \cdot 1{,}35}{2 \cdot 9{,}81 \cdot 0{,}02 \cdot 0{,}4^2} = 5{,}0 \frac{21{,}6}{0{,}0628} = 1720 \text{ сын. бағ. мм (2.55)}$$

$$\Delta P = \frac{9{,}81}{100} 1720 = 168 \text{ гПа.}$$



2.4-сурет. Кедергі коэффициентінің λ_{Σ} Рейнольдс санына $Re_{Қабат}$ байланыстылығының сызбасы 1 – $\lambda_{\Sigma} = 515/Re_{кабат} + 38{,}5\ Re^{0{,}52}_{Кабат}$ теңдеуі бойынша; 2 – $\lambda_{\Sigma} = 7{,}65/\ Re^{0{,}11}_{Кабат}$ бойынша

ΔP көрсеткіші қабаттың газөткізгіштігін сипаттайды және шихтамен тиелген агрегаттың осы қимасы арқылы өткізілетін газды ағынның нақты шығынын бағалауға мүмкіндік береді. Бір сағаттық газ шығынын мына теңдеумен көрсетуге болады:

$$v_{г} = 3600 \ \omega_0 F, \text{ м}^3/\text{сағ} \qquad (2.62)$$

мұндағы, **F** – сыйымдылықтың кесе көлденең қимасының ауданы, м^2.

Осы қима арқылы өтетін шихтаның шығыны әдетте, дамылсыз бекітіліп отырады және мына өрнекпен анықталады:

$$G_{ш} = \omega_{ш} F \gamma_{H}, \text{ кг/сағ} \qquad (2.63)$$

Олай болса, өңделетін шихтаның бірлігіне кететін газдың меншікті нақты шығыны мына теңдеу бойынша анықталады:

$$v_г = \frac{v_г}{G} = \frac{3600\,\omega_0}{\gamma_H\,\omega_ш},\ \text{м}^3/\text{кг} \qquad (2.64)$$

Егер шихтаның бірлігіне газдың меншікті шығыны материалдық және жылулық тепе-теңдіктердің есебімен анықталса, онда теңдеуден агрегаттың осы қимасындағы газды ағын қозғалысының жылдамдығын былай көрсетуге болады:

$$\omega_0 = \frac{v_г\gamma_H\omega_ш}{3600},\ \text{м/с} \qquad (2.65)$$

ω_0 мәні шихтаны түсірудің берілген жылдамдығындағы газ бен шихта аралығындағы масса ауысымдық (редукциялайтын) процесін қамтамасыз ететін газ қозғалысының жылдамдығы болып саналады.

3. МЕТАЛЛУРГИЯДАҒЫ КӨМІРТЕГІ

3.1. Көміртегінің жалпы сипаттамасы және күйі

Көміртегінің әртүрлі нышанда (формада) өзіндік түрлі-түрлі қасиеттері болады. Бір жағынан, ол соншама белсенді болып Д. И. Менделевтің периодты жүйесінің барлық басқа элементтеріне қарағанда анағұрлым көп химиялық қосындылар жасайды, ал басқа жағынан – көміртегі кейбір агрессивті реагенттерге инертті (селсоқ) келеді. Қарапайым жағдайда көміртегі табиғатта екі аллотроптық түрде кездеседі: алмас – ең қатты заттардың бірі, және графит – тәжірибеде әртүрлі қолданыс табатын жұмсақ кристалдық зат. Қарапайым жағдайынан басқа көміртегі табиғатта химиялық қосылыс ретінде кең таралған. Көміртегі қосылыстардың құрамына кіреді және жер қойнауында карбонаттар мен көптеген органикалық қосылыстар түрінде, ал газды атмосферада CO_2 түрінде болады. Көміртегі және құрамында көміртегі бар материалдар энергия тасығыш және редукциялық реагенттердің көзі болып металлургиялық процестердің негізін қалайды. Бірақ минералды шикізаттан редукционер ретінде көміртегін алу өте үлкен энергияны қажет етеді және оған нақты жағдайдағыдай тәжірибелік қызығушылық болмас еді.

Жер беті табиғатының тегін күн қуатымен өзара әрекетінің бірегей өте сирек кездесетін қасиеті бар. Ауа атмосферасында CO_2 көмірқышқыл газы мен H_2O ылғалдың болуы және оларға, Жер бетіне күн қуатының тұрақты әсері көмірсутегілік және көміртегілік қосылыстардың пайда болуының ең күшті де басты факторы болып табылады. Бұл олардың регенерациясына және жер қабатында жиналуына әкеледі. Күрделі табиғи айналымдардың әсерінен пайда болған көміртегі мен көмірсутегілік қосылыстар энергия және редукция реагенттерін шығару үшін жүргізілетін зерттеулердің дербес объектісі болып табылады.

Ауа атмосферасындағы және жер қойнауындағы көміртегінің көпшілігі тотықтанған газ түріндегі жағдайда CO_2 болады. Ауа атмосферасында көмірқышқыл газ бос және жаңарып отыратын жағдайда, ал жер қойнауында – карбонаттар қосылысы түрінде – $MeCO_3$ болады, мұндағы Ме белгілі бір

металл түрін білдіреді. Дәл осы қосылыстар материяның керемет құрастырушылары болып табылады, олар сыртқы қуаттың, химиялық және биологиялық айналымдардың әсерінен өмірлік маңызы зор құрамында көмірсутегі бар отынның түр-түрін жасап жинақтайды.

Конструкциялық металдарды (Fe, Mn, Cr, V және басқалары) алу олардың тотыққан қосылыстарынан металдардың редукциялық реакцияларын ұйымдастырып жүргізуге негізделгендіктен, қатты көміртегі, күшті және табиғатта қол жетімді редукциялық реагент болып табылып пирометаллургияның негізін қалаушы рөлін атқарады. Дәл осыған байланысты оның жағдайының әсері физика-химиялық айналымдардың жүрісінде маңызды мәні бар.

Көміртегі түрлі кристалдық жағдайда болады. Негізінен ол екі түрден тұрады – алмас және графит. Табиғатта көбірек тарағаны – графит, оны ірікристалды (графит) және майдакристалды (аморфты көміртегі) деп екіге бөледі.

Көміртегінің кристалл құрылымының өзгеруі оның физикалық (алмас – табиғаттың ең қатты материалы; графит – жұмсақ, оңай үгітілетін материал) сипаттамасына ғана емес, термодинамикалық параметрлерінде де көрініс табады. Бұл материалдар бір ғана химиялық заттан – көміртегіден тұрғандықтан, олардың бір жағдайдан екіншісіне айналулары энергия шығындағанда жүреді. Мысалы, алмас жоғары қысымда ғана термодинамикалық тұрақты келеді. Графиттің алмасқа айналуы энтальпия мен энтропияның мынадай шектегі өзгерісімен жүріп отырады:

$\Delta H_{298} = 1898 \pm 85$ Дж/г - атом; $\Delta S_{298} = 3{,}6$ Дж/град · г-атом.

Осыдан Гиббс энергиясы мынаған тең:

$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = 1898 + 298 \cdot 3{,}6 = 709$ Дж/г-атом.

Атмосфералық жағдайларда (298 К және 0,1 МПа) алмастың тұрақтылығы алмастағы көміртегі атомдарының байланыс энергиясының аса зорлығымен және соның әсерінен алмастың қайтадан графитке айналуы тежеулі болатындығымен

түсіндіріледі. Алмастың құрылымы $10*10^3$ МПа қысымда және шамамен 3000 К температурада қайта жасалуы мүмкін.

Графит 0÷3700 К температура аралығында және 0÷1000 МПа қысымда қатты күйін сақтай алады. Графит 3700 К-дан жоғары температурада көрнекті сублимацияға ұшырайды. Осында газды фазада температураға байланысты көміртегінің көпатомды молекулалары C_5, C_7, C_9 … C_n орын алады. Температура жоғарылаған сайын молекулалардың ірілігі көбейеді. Графит сублимациясының жылулығы өзгергіш және молекулалар күрделіленген сайын көбейеді.

3700 К жақын температурада және 100÷1000 МПа-дан жоғары қысымда сұйық фазаның жасалуы орын алады. Мұндағы графиттің балқу жылулығы 3700÷4000 К температурада 42 кДж/г-атомға дейін барады. Кәдімгі кристалды графиттің аморфты көміртегіге (майдакристалды көміртегі) айналуы сондай-ақ, олардың термодинамикалық көрсеткіштерінің едәуір өзгергендігімен қатар жүреді. Егер кәдімгі графит кристалдарының өлшемі өстері бойынша 30÷200 нм шамасында өзгерсе, аморфты көміртегінің кристалдарының өлшемі 1,0 нм-ден 2÷3 нм-ге дейінгі шекте болады. Кристалдар өлшемінің азаюы қабаттың меншікті бетінің және беттік энергияның көбеюіне әкеп соғады.

Аморфты көміртегінің дисперстілігі дәрежесінің көбеюі материалдың тығыздығының азаюына әкеледі. Аморфты көміртегі тығыздығы бойынша екі класқа бөлінеді:

$$\rho = 2{,}07 \text{ г/см}^3 \text{ және } \rho = 1{,}86 \text{ г/см}^3$$

кристалдық торлардың өлшемдері жүріп жатқан реакцияның ΔH_{298} мәніне түбегейлі әсер етеді.

$$C_{(\text{алмас})} + O_2 = CO_2; \ \Delta H_{298} = -396365 \text{ Дж}; \qquad (3.1)$$

$$C_{(\text{графит})} + O_2 = CO_2; \ \Delta H_{298} = -394480 \text{ Дж}; \qquad (3.2)$$

$$C_{(\text{аморфты } \rho = 2{,}07)} + O_2 = CO_2; \ \Delta H_{298} = -404820 \text{ Дж}; \qquad (3.3)$$

$$C_{(\text{аморфты } \rho = 1{,}86)} + O_2 = CO_2; \ \Delta H_{298} = -409720 \text{ Дж}. \qquad (3.4)$$

Осы мәліметтердің негізінде беттік энергияның (қуаттың) көтерілуі графиттен аморфты көміртегіге өткенде сәйкесінше мынаған тең болады:

$$C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{аморфты } \rho = 1,86)};\ \Delta H_{298} = 15240 \text{ Дж}; \quad (3.5)$$

$$C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{аморфты } \rho = 2,07)};\ \Delta H_{298} = 9510 \text{ Дж}; \quad (3.6)$$

$$C_{(\text{аморфты } \rho = 2,07)} \rightarrow C_{(\text{аморфты } \rho = 1,86)};\ \Delta H_{298} = 4900 \text{ Дж} \quad (3.7)$$

Алмастар көпатомды молекулярлы көміртегі, графит аморфты көміртегі сияқты материалдардың көміртегінің есебінен әртүрлі физикалық және физика-химиялық қасиеттерді алуы техника мен технологияның түрлі саласында көміртегіні пайдалануға мүмкіндік береді. Техника үшін жоғары температура мен қысымда алынатын көміртекті материалдардың қасиеттері үлкен қызығушылық танытып отыр.

Технологиялық процестерде көміртегіні кең қолдану үшін, атап айтқанда, 2000 ^{0}С-дан төмен температурада және 0,1 ÷ 0,5 МПа шамасындағы қысымда процесс жүргізе отырып, металлургияда параметрлердің қиын қол жететініне токталмауға болады. Осы жағдайда (3.5) ÷ (3.7) реакцияларына сәйкес көміртегі мен құрамында көмірі бар материалдардың құрылымының өзгеруіне байланысты редукционды реакциялардың жылулық әсерін қолдану процестің жылдамдығын көтеруге және реагентті үнемдеуге елеулі әсер етеді.

3.2. Қатты көміртегі және көмір графитті материалдардың құрылымы

Барлық көміртегінің мүмкін болатын қосындыларының ішінде, газ түріндегі, сұйық және қатты жағдайларында қатты қарапайым көміртегі өз орнын ортан белден алады. Қатты көміртегі адамзат өміріндегі қол жетерлігіне және жақындығына қарамастан, әлі жеткілікті зерттелмеген. Дегенмен, қатты көміртегі негізінде техниканың түрлі саласында және шаруашылықтың салаларында кең қолданыс тапқан көмірграфитті материалдардың көптеген түрлері жасалады. Бұл бәрінен бұрын, қатты көміртегінің өзгергіш және шихта құрамын және

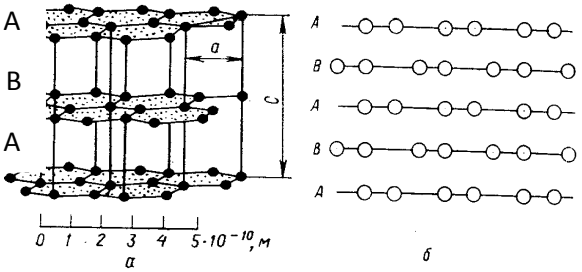
термиялық өңдеудің режимін таңдай отырып, реттеуге келетін көбінесе өзіндік бірегейлі қасиеттерімен түсіндіріледі. Қатты көміртегі пирометаллургиялық процестердің дамуында басты орын алады. Ол негізгі металлургиялық отын – кокстың, балқыту пештерінің қыздыру элементтерінің, электр доғалық және кенді термиялық пештердің электродтарының өзегі және негізгі құрастырушысы болып табылады. Осыған ұқсас материалдардың өндірісі үшін шикізат көміртекті материалдар мен байланыстырушыдан тұрады. Ауасыз термиялық өңдеуде байланыстырушылар күрделі айналымдардан өтеді және көміртекті материалдарды бір тұтас монолит етіп байланыстырады. Әрі қарай қыздырғанда, ішкі құрылымының қалыптасуының күрделі процесі, графитке ұқсас кристалдардың өлшемдерінің ұлғаюы, олардың тәртіпке келу дәрежесінің көтерілуі жүреді. Осы процестерді басқару көмір графитті материалдар мен өнімдердің кең ассортиментін алуға мүмкіндік береді. Жасанды көміртекті материалдар (кокс, техникалық көміртегі және басқалары) құрылымы бойынша графитке жақын. Сонымен, графитте ароматикалық көмірсутегідегідей көміртегі атомы **Sp2** – гибридизацияға жауап беретін валентті жағдайда болады.

Үш теңқұнды **δ** – байланыстар бір жазықтықта орналасады. Төртінші валентті электрон қосымша $\boldsymbol{\pi}$ – байланысын жасайды. Графиттің монокристалдары көміртегі атомдарының дұрыс алтыбұрыштарынан жасалған көптеген жалпақ параллельді қабаттардан тұрады. Жазықтықтағы көміртегінің көрші атомдарының арақашықтығы 0,142 нм тең, ал көрші қабаттардың арақашықтығы – 0,334 нм. Байланыс энергиясы сәйкесінше 420 ÷ 460 және 42 кДж/моль тең.

Кеңістікте қабаттар арасында $\boldsymbol{\pi}$ – электрондары жеткілікті қозғалғыштығы бар бір тұтас электронды бұлт жасайды. Дәл осымен графиттің кристаллографиялық **А** өске бағытталған, бұл қасиеттерінің мәні металдардыкіне жақын болады және жоғары электрөткізгіштікпен және жылуөткізгіштігімен түсіндіріледі. Графит қасиеттерінің анизотропиясы қабаттардың біршама оңай ыдырайтындығын және металдың бетіндегі графитті қабыршақтардың адсорбциясын анықтайды. Мұнымен металл-графит жүйесіндегі үйкеліс коэффициентінің аздығы және

графитті өнімдердің тап-таза фрикционды сипаттамасын түсіндіреді. Және ақырында, графитте болатын осындай күрделі құрылымның тұрақтануы, π –электрондарының жинақталуының нәтижесінде осы материалдың жоғары термиялық тұрақтылығын түсіндіруге мүмкіндік береді (3.1-сурет).

Суретте графиттің екі – гексагондық және ромбоэдрлік жетілдірілген құрылымы қарастырылады. Олардың біріншісінде әрбір қабаттың көміртегі атомы көрші қабаттың алтыбұрышының ортасына қарама-қарсы орналасқан, яғни екі көрші қабаттар бір-бірінен 0,142 нм-ға ығысқан. Егер көрші қабаттарды **А** және **В** деп белгілесек, онда гексагондық құрылымды мына **АВАВАВ** бірізділікте елестетуге болады. Қайталану периоды қабаттардың арақашықтығының екі еселенген мәніне тең с = 0,669 нм.



3.1-сурет
а – гексагондық құрылымның моделі;
б – қабаттағы атомдардың өзара орналасуы

Басқа, ромбоэдрлік құрылымда екі қабаттан кейін (**ABDABD**) қайталану байқалады және әрбір үшінші қабатта көміртегі атомдары дәл біріншінің үстінде орналасады. Кейбір табиғи графиттерде ромбоэдрлік құрылымның үлесі 30 % дейін барады. Ромбоэдрлік құрылым 2000 ÷ 3000 ^{0}С дейін қыздырғанда гексагондыға айналады, соңғысы барлық жасанды графиттерге тән.

Әртүрлі кен орындарындағы табиғи графиттерде түрленудің (модификацияның) бір түрі сияқты басқа да түрінің кристалдары болады, оған қоса ромбоэдрлік формасы 30 %

дейін жетеді. Механикалық және химиялық әсерлер графиттің ромбоэдрлік модификациясының салыстырмалы болуын өзгертеді, ол көміртегілік торлардың жазықтарының бір-біріне қатысты қозғалысымен түсіндіріледі. Жасанды графиттегі ромбоэдрлік түрленудің толық дерлік жоқтығы, сонымен қатар оның 2000 ÷ 3000 ^{0}C гексагондыға толық өтуі соңғы түрленудің үлкен тұрақтылығының барын білдіреді.

Графиттердің нақты кристалл құрылымы идеалдысынан құрылымында жинақтап айтқанда, ақау деп аталатын әртүрлі бұзылудың бар болуымен айрықшаланады. Құрылым ақауларының сипаты мен дәрежесі жасанды графиттердің және көмірграфитті материалдардың жылуфизикалық, механикалық, жартылай өткізгішті мен көптеген басқа қасиеттеріне әсер етеді.

Құрылымдық ақауларды екі топқа бөлу ыңғайлы: *қабаттар арасындағы бұзылуға жататын ақаулар* және *тордағы байланыс ақаулары*. Қабаттар арасындағы бұзылған қабаттар орналасуының ақауларымен болуы мүмкін. Жетілдірілген гексагондық тордан тұратын қабаттарының параллельдігі сақталатын, бірақ олардың жиналуының бірізділігінің тәртібі бұзылған осындай көміртегіні үздіксіз орналасқан көміртегі немесе турбостратты деп атайды.

Көміртегілік материалдардың кристалл торының жетілгендігінің маңызды көрсеткіші, шикізат түріне қарай өзгеріп отырады. Графит дайындағанда қолданылатын, сонымен қатар, оның кейбір химиялық реагенттермен өзара әрекетінің температурасына байланысты болатын қабат аралық арақашықтығы $\mathbf{d_c}$ болып табылады.

Ақырғы өлшемдегі торды көміртегінің үлкен макромолекуласы деп санауға болады. Бұл көрініс графиттегі байланыс ақауларының негізгі типтерін қарастыруға ыңғайлы. Оларға бұрандалы және шеттік дислокацияны, изомерлі байланыс ақауларын, радиациялық ақауларды, химиялық ақауларды (бөтен атомдарды енгізу) және тұрпайы ақауларды жатқызады. Осы ақаулардың барлығы сол немесе басқа дәрежеде графиттің физика-химиялық қасиеттеріне әсер етеді. Түрлі ақаулардың пайда болуының бір себебі көміртегілік материалдарда майда кеуектің және құрылымдық анизотропияның болуы болып табылады.

Қабатаралық арақашықтықты, пакеттердің (кристаллиттердің) өлшемі, сонымен қатар, басқа кристаллографиялық қасиеттерін зерттеу көміртекті заттарды – ***графиттелген*** және ***графиттелмеген*** деп екі класқа бөлуге мүмкіндік береді.

Графиттелген және графиттелмеген көміртегі құрылымдарының негізгі айырмашылығы соңғысында үшөлшемді атомдық реттіліктің мүлдем болмауы, яғни бар болғаны жалпақ өзара ретсіз графитке ұқсас екіөлшемді торлардың болуы. Графиттелмеген көміртекті заттардың осындай құрылысы оларды аморфты және кристалды заттардың ортасындағы аралық затқа жатқызуға мәжбүрлейді.

Жоғары температурада өтетін графиттену процесін Франклин, В. И. Касаточкин жетілдірген көрініске және басқа зерттеулерге сәйкес, екіден үшөлшемдік көміртегінің кристалды құрастырылатындарға өту деп қарастыруға болатындығын дәлелдеді.

Осы процестің бастапқы кезеңі – жалпақ өскен көміртекті торлардың арқасында және майда торлардың анағұрлым ірілерімен (екіөлшемді кристалдану) қосылуы арқылы өтетін – «карбонизация» және «кристалданудың алдыңғы периоды» деп аталады.

Екінші кезеңінде көміртегі атомдарының өсуі мен үшөлшемді аймағының (үшөлшемді кристалдану) жетілдірілуі жүреді. Көміртекті материалдың графиттенуге қабілеттілігі ондағы кристаллиттердің бейімделуі қаншалықты параллельді екендігімен анықталады. Кристаллиттердің арасында кесе көлденең байланыстың болуы графиттенуге кедергі болады.

Пирографиттің құрылымы қызығушылық танытып отыр. Белгілі болғандай, пиролитикалық көміртегі, газды фазадан тұратын қыздырылған беттерде көміртегінің бөлініп шығуы нәтижесінде алынады. Пиролитикалық көміртегінің құрылымы қабаттану (шөгінділер) жүретін температураға байланысты келеді. 700 ÷ 1000 ^{0}C температурада қара күйе (құрым) түріндегі пирокөміртегі пайда болады. 1400 ÷ 1600 ^{0}C температурада алынған пиро-көміртегінің турбостратты құрылымы болады. Қабаттанудың температурасын көбейткен сайын турбостратты құрылым бірте-бірте графиттіге өтеді (бұл жағдайда материалды *пирографит* деп атайды). Пирографиттің тығыздығы теориялық

тығыздыққа жақын келеді, соның арқасында өткізгіштігі өте аз 10^{-10} $см^2/с$ шамасында болады. Графитті қабаттардың қабаттану жүрген жазықтыққа параллельді болуында (монокристалды құрылым) пирографитке тән ерекшелік көрініс табады. Пирографиттің кристаллографиялық бағытта болуының дәрежесі 100-ден 1000-ға дейінгі аралықта болады, сол сияқты техникалық графитте оның бар болғаны 3-ке тең. Қабаттардың орналасуындағы ақаулар 13 заңдылықтың олардың кезектесіп бұзылу нәтижесінде пайда болады. Жасанды графиттерде параллельді қабаттардың пакеттері бір-біріне әртүрлі бұрыштағы бағытта болатын турбостратты құрылым жиі кездеседі. Сонымен, жазықтық арасындағы арақашықтық 0,345 нм дейін көбейіп, жалпақ торлардың өлшемдері азаяды.

Турбостратты қабаттардың блоктарының арасында ретке келтірілмеген бөлігі болады, көрініп тұрғандай, олар графитке ұқсас түрдегі аса ұсақ микрокристаллиттер болуы мүмкін. Тек ғана, температура 2100 ÷ 2300 ^{0}C жоғары болғанда турбостратты құрылымнан графиттің үшөлшемді құрылымына бірте-бірте өту жүреді.

Графит торының байланыстарындағы ақаулар графиттің алтықырлылары бұрыштарының бөліктері көміртегі атомдарымен толтырылмағандығымен түсіндіріледі. «Вакансиялар» немесе «тесіктер» дегеніміз, көміртегі атомынан бос түйіндер пайда болуын айтады. Атомдардың кейбір саны түйін сыртында қалады («түйін аралық атомдар»). Осы «атомдардың» және «тесіктердің» жиналуы (көбеюі) көміртекті жалпақ торлардың қисаюына, олардың үзілуіне және графитті материалдың денесінде қуыстың пайда болуына әкеледі.

Құрылымдағы ақаулар және де гетероатомдарды көміртекті торға енгізгенде пайда болады, олар қабатаралық кеңістікке түсіп қоймай, тордағы бос (вакантты) түйіндерді де басып алады. Әрине, осыған ұқсас ақаулар графиттің өзіне тән қасиеттеріне кері әсерін тигізеді, оның электрлік кедергісін көтереді, механикалық қасиеттерін нашарлатады, анизотропиясын бұзып материалдың құрылымын қуысты етіп құрастыруға жағдай тудырады.

Бастапқы шикізаттық көміртекті материалдар алынатын көмірграфитті материалдардан графитке ұқсас элементтерінің

ақауларының көптігімен, сонымен қатар, бөтен атомдардың өте көптігімен де айрықшаланады. Көп жағдайда, шикізаттық материалдардың қасиеттері өнім құрылымы ақауларының дәрежесін анықтайды.

3.3. Көміртегінің қасиеттері

Көміртегінің физикалық қасиеттері

Техниканың түрлі саласында көмірграфитті материалдардың кең қолданысы келесі қасиеттеріне байланысты:

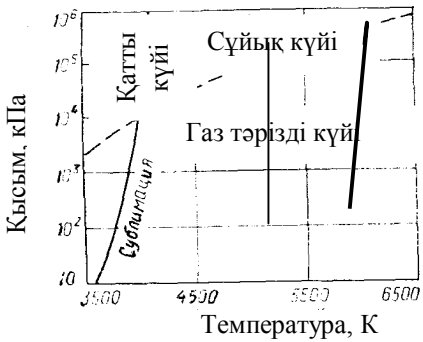
1) техникада қолданылатын температурада көміртегі балқымайды;

2) жоғары температурада булардың қысымы төмен келеді;

3) электр тоғын және жылуды жақсы өткізеді;

4) көмірграфитті материалдардан жасалған өнімдердің механикалық мықтылығы тұрақты болып қалады және тіпті температураны 2000 ÷ 2500 ^{0}C дейін көтергенде көбейеді. Бірақ, осындай бірегей қасиеттерінің ұштасуы, өнім дайындағанда әдеттегі жәй амалды қолдануға мүмкіндік бермейді. Құйма да, дәнекерлеу де және ұнтақты металлургия әдістерін қолдану да бастапқы материалдың балқу температурасына жақын температураға дейін қыздырылуын талап етеді.

Дегенмен, 3.2-суреттен байқағанымыздай, сұйық көміртегі тек ғана 980 МПа шамасындағы қысым мен 3700 ^{0}C температурада алынуы мүмкін.



3.2-сурет. Көміртегінің агрегаттық күйінің диаграммасы

Процестің осындай көрсеткіштерінің қиын қолжетімділігі оны тәжірибеде жүзеге асыруға мүмкіндік бермейді. Сондықтан жалғыз мүмкін болатыны, ол керамикалық өнеркәсіпте қолданылатын технология болып отыр.

Байланыстыратын заттарымен көміртекті материалдардың ішінде термиялық өңдеуде монолитті қосылыс жасауға қабілеттісі иілімді (созылмалы) материал болып табылады. Одан берілген өлшемдегі және конфигурациядағы қалып даярлап, соңынан күйдіруге және графиттенуге салады. Нәтижесінде негізінен көміртегіден тұратын және берілген қасиеттердің кешені бар материал алынады.

Графиттің физикалық қасиеттері оның шарттасқан гексагондық қабатты құрылымымен жарқын бейнедегі анизотропиясымен сипатталады.

Өстің түрлі бағыттағы графит кристалының қасиеттері кенет өзгешеленеді. Мысалы, қабаттарға параллельді графит кристалының оларға перпендикуляр болатынына қарағанда, электрөткізгіштігі жүздеген есе көп. Графиттің маңызды қасиеттерінің бірі – оның кеуектігі. Көміртегі материалдарының кеуекті құрылымын сынапты сығу, оптикалық және электронды микроскопиялық, рентгенографиялық, аз бұрыштан рентген сәулелерін шашырату әдістерімен, сонымен қатар газдардың және булардың адсорбциясымен зерттейді.

Көрсетілген әдістердің әрқайсысы көміртегілік материалдағы кеуектердің өлшемдерінің белгілі бір диапазонында таратылуы туралы көрініс береді. Оптикалық микроскопия әдісін қолдану 200 нм кем емес кеуектің нышаны мен өлшемі туралы жорамалдауға мүмкіндік береді. Электронды микроскоп 5÷10 нм өлшемдегі кеуекті бақылауға мүмкіндік туғызады. Осы екі әдіс те, көп еңбекті талап етеді және кеуектің өлшемдері бойынша таратылуының тұрпайы бағасын алуға мүмкіндік тудырады.

Адсорбция-десорбция изотермалары бойынша және капиллярлық конденсация құбылысына, олармен байланысқан көміртекті материалдардың кеуекті құрылымын зерттеудің адсорбционды әдісі кең таралған. Бұл әдіс меншікті беттің шамаларын және кеуектің өлшемдері бойынша таратылуын анықтауға қолданылады.

Сынапты порометрия әдісі (сынапты сығып шығару) кеуектің өлшемдері бойынша таратылуын өте үлкен диапазонда ($1,5 \div 3,5 * 10^5$ нм), зерттеуге мүмкіндік береді, яғни молекулярлық өлшемдегі кеуектермен бірге макрокеуектерді де анықтауға болады. Сынапты порометрия әдісі өзінің қарапайымдылығының, салыстырмалы түрде жылдамдығының және материалдардың кеуекті құрылымының сипаттамасын дәл анықтауының арқасында кең қолданыс тапты. Ол сынаптың қатты денелерді суландырмай және белгілі бір гидростатистикалық қысымда кеуектің белгілі өлшемін толтыру қасиетіне негізделген.

Көміртекті материалдардың кеуектігі белсенділенген көмір де зерттелген. Анықталғандай, белсенділенген көмірде кеуектің 3 түрі болады: өлшемі бірнеше нанометрден аспайтын микрокеуектер, бірнеше ондық нанометрлі өтпелі кеуектер және макрокеуекке жататын өлшемі үлкен кеуектер.

Белсендірілген көмірдің барлық меншікті бетінің 90 % микрокеуектің үлесіне және 8÷10 % өткінші кеуекке жатады, ал макрокеуек 0,5 % аспайды.

Кеуектердің өлшемдері бойынша таратылуын зерттеу үшін кеуекті үлгілерден сұйықтықтың өзара бірін-бірі итеріп шығаруына негізделген әдісті де қолданады. Бұл әдіс кеуектердің өлшемдерінің белгілі тығыздықтағы сұйықтықты сіңіріп, басқа тығыздықтағы сұйықтыққа батырылған үлгі массасының өзгеру жылдамдығына байланысты екендігін анықтауға мүмкіндік береді.

Көмірграфитті материалдардың кеуектілігінің сипаты өте күрделі және көбіне-көп оларды даярлау және бастапқы шикізаттық материалдардың технологиялық процестеріне байланысты келеді (3.1-кесте). Кеуектіліктің (техникалық графит үшін) жалпы шамасы 15÷30 % арасында ауытқиды.

Жалпы кеуектілік материалдың және кристалдардың тығыздығын салыстырудан табылуы мүмкін. Табиғи, тіпті «жақсы орналасқан» графиттің тығыздығы 2 г/см^3 көп болғаны сирек кездеседі. Өнеркәсіптік маркадағы жасанды графиттің тығыздығы 1,4÷2,2 г/см^3 шегінде ауытқиды, ол рентгендік әдіспен анықталатын тығыздықтан (2,25÷2,27 г/см^3) төмен болады. Тұйықталған кеуектік жалпы және ашық кеуектіктің

айырмасы ретінде анықталады және жасанды графиттер үшін шамасы 1÷4 % тең болады. Табиғи графиттердің жақсы кристалдарының тығыздығын негізінен әртүрлі ортаға батыру әдісімен анықтайды. Тығыздықтың мәні жасанды графиттер үшін де осы әдіспен алынған болатын.

3.1-кесте

Техникалық графиттің кейбір маркалары тығыздығының сипаттамасы

Графиттің маркасы	Көлемдік массасы, г/см^3	Кеуектілік, %
ПРОГ (қысып шығару әдісімен дайындалған)	1,64	24
ЭЭГ (металды электрэрозионды өңдеу үшін)	1,65	-
ПГ-50 (кеуекті графит)	1,02	52
ГЭ (электродты графит)	1,52	24
ГМЗ (күлі аз графит)	1,70	24
МГ (майда дәнді графит)	1,55	28

Хитчин мен Прайстың көміртегі материалдарының кейбір қасиеттерін тығыздық деп анықтамақ болған әрекеттері қызықты болды. Эмпирикалық байланыстылықта табылған электркедергі мына формула бойынша өзгереді:

$$\tau / \tau_{П} = 6{,}2/\rho - 2{,}8 \qquad (3.8)$$

мұндағы $\boldsymbol{\tau}$ – тығыздығы ρ (г/см^3) болатын үлгінің меншікті электркедергісі;

$\boldsymbol{\tau_{П}}$ – тығыздығы $\boldsymbol{\rho_{П}}$ = 1,6 г/ см^3 болатын үлгінің меншікті электркедергісі.

Кеуектік графиттің бетіне әсер етеді. Графит бетінің ауданы, оны азоттың адсорбция және десорбция изотермалары бойынша анықтағанда 0,47÷0,87 м^2/г тең болып табылды. Одан басқа, беттің ауданы өткізгіштігімен де анықталды. Беттің ауданы ішкі кеуектіктерді ашқанда тотықтыру нәтижесінде 2 м^2/г дейін көбейетіндігі анықталды. Сәулелендіргенде ол азаяды, бірақ қыздырғанда қайтадан көбейеді.

Графиттің тығыздығы оны алудың әдістеріне байланысты кеңейтілген шектерде өзгеретіндігін атап айту керек, осында үлгінің тығыздығы белгілі бір әсер етеді. Графиттің электрондық құрылысы өте өзгеше. Жоғарыда атап көрсетілгендей, графиттің гексагондық қабатты құрылымы бар. Қабаттардың ішіндегі байланыстар ковалентті сипатта болады және тригондық гибридтер (2s, 2px, 2py) есебінде көрініс табады.

Қабаттар арасындағы байланысты Ван-дер-Вальс күштерімен шарттастырылған, оған қоса осы байланыстардың энергиясы қабаттардағы байланыстар қуатынан екі еседен артық аз болады. Орбиталар (2pz) өте шеткері анизотропты қасиеттері бар электрондық өткізгіштік жолағын жасайды.

Өнеркәсіптік маркадағы графиттердің электрлік кедергісі негіздік (базалық) жазықтықтарға параллельді келетін бағыттағы монокристалдардың кедергісінен шамамен 20 есеге көп. Жасанды графиттің көптеген маркаларының меншікті электрлік кедергісі өлшеу температурасы көтерілген сайын, 400÷600 ^{0}C аралығында ең төменгі шамасына жетіп төмендейді. Әрі қарай ол өсе бастайды және 1000 ^{0}C жоғары температурада бірсызықты дерлік көтеріліп, 1600÷1800 ^{0}C температурада бөлме температурасындағы кедергінің шамасына жетеді.

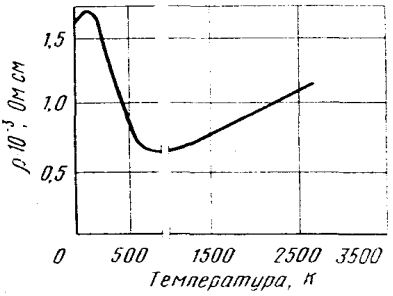
Идеалды графиттің электрөткізгіштігін кристалдардың зондық теориясының көзқарасы арқылы қарастыруға мүмкіндік әбден бар. Бірақ нақты көмірграфитті материалдар үшін, зон теориясын қолдану тек ғана сапалы болуы мүмкін, себебі дискретті электронды деңгейлердің үздіксіз зонаға қосылып кетуі көптеп болуы мүмкін ақаулар мен кристаллиттер шекарасының әсерінен бұзылады. Сонымен егер қазіргі уақытта шешімі қиын болып отырған, өткізгіштіктің әртүрлі механизмдері ескерілсе ғана графиттің электрөткізгіштігіне теориялық талдау берілуі (интерпретациясы) мүмкін болар еді.

Поликристалды графиттің электрондық қасиеттерін қарастырғанда ондағы кеуектік санының көптігін оның салдарынан графиттің кедергісі оның тығыздығы іспеттес функциясы болуын ескеру қажет. 10,5 МПа дейінгі қысыммен қысқанда графит электркедергісінің азаятындығы туралы

мәліметтер бар, оған қоса қысым алып тасталғанда кедергінің алғашқы шамасы қайта орнына келмейді.

Жасанды поликристалды графиттерде электркедергінің анизотропиясы берілген материалдың өндіріс технологиясына байланысты кристаллиттердің көбірек бейімделуімен анықталады.

Графиттің поликристалдарындағы өткізгіштік механизміне келетін болсақ, онда кристалды торлардың негізгі жазықтықтарына перпендикуляр және параллельді бағыттар бойынша кедергілердегі айырмашылықтың күрт өзгеруі себебінен барлық тоқ кейбір кристаллитердің ***a*** өстеріне параллельді бағытта жүретіндігін қабылдауға болады. Сонымен, өлшенетін кедергі графиттің түрлеріне сәйкес келетін ұзындықпен анықталады. Поликристалды графиттің электркедергісінің температуралық байланыстылығы 3.3-суретте көрсетілген.



3.3-сурет. Поликристалды графиттің меншікті электркедергісінің температурадан тәуелділігі

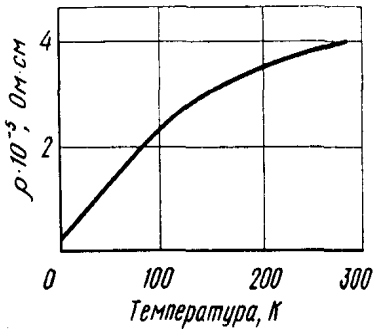
Монокристалды графиттің (табиғи және пиролитті) электркедергісін өлшеу, көп жағдайда ***a*** өсінің бойымен жүргізілді, себебі ***c*** өсі бойында кедергі көп есе жоғары. Кристалдың электрлік анизотропиясын сипаттауға болатын осы екі бағытта τ_c және τ_a, өлшенген меншікті кедергілерінің қатынасы пирографитте де және табиғи монокристалдарда да 104-ке жетеді.

Көрсетілген қатынастың шамасына графит кристалдарындағы үшөлшемді ақаулардың болуы күшті әсер етеді (мысалы,

өстері гексагондық көміртекті торларға перпендикуляр бағытталған бұрандалы дислокациялар).

Негізгі жазықтыққа параллельді бағыттағы монокристалды үлгілер кедергісінің температуралық коэффициенті металдар жағдайындағыдай оң болады. Қарама-қарсы монокристалдардың кедергісі температураның төмендеуімен **C** өсінің бойымен өсіп отырады, бірақ кейбір зерттеушілер сұйық азоттың температурасында кері байланысты анықтаған.

Графиттің монокристалдары электркедергісінің температурадан тәуелділігі 3.4-суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, абсолютті нөлге жақын температурада монокристалдардың кедергісі күрт түседі, бірақ графиттегі және оның кристалды қосындыларындағы жоғарыөткізгіштік тіпті 1,25 К-де де байқалмайды.



3.4-сурет. Базистік жазықтыққа параллелді бағыттағы монокристалды графиттің меншікті электркедергісі

Графиттің монокристалдарында кейбір қабаттарын тоқ тасушысының бос электрон массасына тең тиімді массасы бар екіөлшемді металл есебінде қарастыруға болады. Қабаттарға перпендикулярлы бағытта графит жартылай өткізгіш болады. Сонымен, графиттегі тоқ электрондармен де және оң зарядталған тесіктермен де өткізіледі, олардың қозғалғыштығын Холл әсерін (эффектін) өлшеп бағалауға болады. Көміртекті материалдың энергетикалық құрылысы туралы қызықты мәліметтерді электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісі береді.

Осы әдісті қолдана отырып, бір мезгілде химиялық байланыстың табиғаты, кристалды құрылымы туралы ақпарат алуға болады, қоспалардың түрі мен концентрациясын, олардың матрицамен өзара әрекетін анықтауға және материалдағы химиялық айналымдардың кинетикасын зерттеуге болады. Графитте парамагнитті қасиеттері бар газдардың болуы, атап айтқанда ауа оттегісі ЭПР-ге белгілі бір әсер етеді.

Көміртегінің химиялық қасиеттері

Химиялық тұрғыдан графит салыстырмалы түрде тұрақты материал болып табылады. Ол органикалық және органикалық емес еріткіштерде ерімейді, жоғары тотықтырғыш қабілеттісінен басқа қышқылдар мен тұздарға әрекет етпейді.

Графиттің реакциялық қабілеті келесі негізгі факторлармен анықталады:

1) материалдың макро- және микроқұрылымымен (бөлшектердің өлшемдері, олардың сыртқы және ортақ беті, кеуектіктің сипаты, құрылымның ақаулары, кристалдардың реттелуінің шамасы мен дәрежесі);

2) қоспалардың болуы (химиялық байланысқан немесе адсорбирленген сутегі, ұшқыш және каталитикалық әсер ететін заттар).

В.И. Касаточкин және Г.Б. Финкельштейн көміртегінің реакциялық қабілеті мен оның «өткінші формалары» деп аталатын қатынасы арасындағы байланысқа көңіл аударған. Басқа жұмыста графиттің және графиттелетін материалдардың (гафний, цирконий және танталдың тотықтарына қатысты) «шындық» реакциялық қабілеті графиттелмейтін материалдардың реакциялық қабілетінен көп артық екендігі атап өтілді.

Соңғысының реакциялық қабілеті термиялық өңдеуде төмендейді. Зерттелген көміртегілі материалдардың реакциялық қабілеттерінің айырмашылығын авторлар, олардың меншікті беттері мен кристалдыхимиялық құрылысымен түсіндіреді.

Графит негізінен үш түрлі: карбид жасау, тотықтыру және қабатталған қосылыстар жасау реакцияларына қатысады. Графиттің галоидты, сілтілі металдармен кристалды қосындылар деп аталатын, сонымен қатар кейбір тотықтармен

және тұздармен қабатталған қосындылар жасауға бейімділігі, оның кристалды құрылысының өзіне тән ерекшелігімен түсіндіріледі.

Графиттің кристалды тор жазықтықтарының арасына атомдар мен молекулалардың енуі ***c*** өсі бағытындағы кристаллиттердің геометриялық өлшемдерінің көбеюіне және бос энергияның азаюына әкеледі. Мысалы, калий атомдары графитке ене отырып, негізгі жазықтықтар арасын 0,546 нм дейін, рубидий және цезий атомдары – сәйкесінше 0,565 және 0,595 нм көбейтеді. Күрделі (хлоридтердің және басқа қосындылардың) молекулалары енгізілгенде арақашықтық 0,8 нм дейін өседі.

Крофт графитке металдардың бірқатар тотықтарын, соның ішінде молибденнің үштотығын енгізу туралы мәлімет келтіреді.

Графиттің қабаттанған қосындысы пайда болғанда, оның өткізгіштігі материалдың **π**-электронды жолақтарының өзгеруі нәтижесінде металдардың өткізгіштігіне жақындайтындығын атап өтуі қызықты болды.

Графиттің осы қосындысынан фтор мен оттегіден айырмашылығы төмендетілген электрөткізгіштігі болып табылады. Бұл қосылыстар графитті сәйкесінше фтормен және күшті тотықтырғыштармен өңдегенде пайда болады. Графит тотығының пайда болуы негіз аралық арақашықтықтың 0,6 нм дейін көбейгенінде қатар жүріп отырады. Графит фториднідегі F:C қатынасы 1:1; графит тотығындағы (C_2O) O:C қатынасы – шамамен 1:2 құрайды. Нақты ірімасштабты процестерде көміртегінің тотықтырғыштармен өзара әрекетінің үлкен тәжірибелік мәні бар. Тотықтырғыш реагенттер ретінде бос молекулярлы оттегі, газ түріндегі тотықтар: H_2O, SO_2, CO_2, P_2O_5, және металдардың қаттыфазалы тотықтары бола алады. Осы тотықтырғыштармен өзара әрекетте көміртегінің құрылымдық күйі көріне бастайды. Молекулярлы оттегімен өзара әрекетте (3.1) ÷ (3.4) реакцияларында көрсетілгендей, көміртегінің толық жануының жылулық әсері құрылымға байланысты әртүрлі шамада болады.

Аморфты көміртегі 409720 Дж жылулық әсерімен жанады. Пайда болатын үшатомды газ CO_2 барлық реакцияларда тұрақты

химиялық мықтылықта (беріктікте) болады және көміртегімен мына реакция бойынша өзара әрекетте болады:

$$CO_2 + C = 2CO \qquad (3.9)$$

(3.9) реакциясы эндотермиялық және теріс жылулық әсерінің мәні сондай-ақ, көміртегінің **C** құрылымына тәуелді келеді.

Қайтадан пайда болған газ – көміртегі монототығының қандай көміртегіден пайда болса да өзінің тұрақты термодинамикалық сипаттамалары бар. Сонымен бірге, оның көптеген металдар тотығына қарағанда едәуір редукциялық потенциалы болады. Сондықтан CO газы металлургияда металдардың газды редукционері ретінде кең қолданыс тауып отыр.

Көміртегі металдардың тотықтарынан CO_2 мен CO газдарын жасай отырып, редукциялау үшін тікелей қолданылуы мүмкін. Металл тотықтарымен көміртегінің өзара әрекетінің жылулық әсері тікелей немесе CO газды фаза арқылы кез келген жағдайда алғашқы көміртегінің құрылымына тәуелді болады. Сондықтан процестерді басқарудың химиялық өзара әрекеттерде ғана емес, сол сияқты пайдаланылатын көміртегі мен құрамында көмірі бар реагенттердің құрылымын да басқару маңызды орын алады.

Процестерді осылай ұйымдастыру реагенттерді тиімді пайдалануға жағдай жасайды және жаңа технологияларды жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

4. МЕТАЛДЫҢ ТАБИҒИ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ДИССОЦИАЦИЯСЫ

4.1. Диссоциация термодинамикасы

Табиғаттағы металдардың химиялық қосылыстары таралуына қарай мынадай тәртіпте берілген: тотықтар, сульфидтер, карбонаттар және сульфаттар. Бұл қосылыстар топтарының химиялық байланыстары негізінен металдың табиғатына тәуелді және олардың күйлері атмосфераның параметрлерімен сипатталады. Алғашқы немесе дайындалған шикізаттан металл алу ең алдымен олардың сәйкес келетін металл емес элементтерімен немесе молекулярлы заттарымен (O, S, CO_2, SO_4) химиялық байланыстарын үзу мүмкіндігін жорамалдайды. Қосындылардың химиялық байланысын үзу сырттан жеткізілетін энергияның немесе металдармен қосылыстағы металл емес заттарға белсенділігі анағұрлым көп енгізілетін реагенттің химиялық біріктілігінің әсерінен жүруі мүмкін. Құрамында металл бар қосылыстардың енгізілген реагенттермен өзара әрекетінің басталуы көп жағдайда жүйеге қосымша жеткізілетін энергияның әсерінен жүреді.

Дәл осы энергияның шамасын ***активтендіру энергиясы*** деп атайды. Дәлірек айтсақ, өзара әрекеттесетін реагенттер күтілген химиялық реакция жүруі үшін энергетикалық тосқауылды (барьерді) еңсерулері қажет.

Байқағанымыздай, диссоциация мен химиялық реакция немесе масса ауысу осы жағдайда бір-бірімен тығыз байланыста болуы соншалық, олар бір операцияның екі кезеңі секілді. Сонымен, пайда болатын жаңа химиялық қосылыстар металдардың алғашқы қосылыстарына қарағанда анағұрлым мықты химиялық байланыста болады. Шикізаттағы металл қосылыстарының химиялық байланысының бұзылуы жүйенің температурасын көтеру жолымен мақсатқа сәйкес, химиялық реагентті енгізбей-ақ жүзеге асырылуы мүмкін. Металдың химиялық байланысын өте қарапайым молекулаларға немесе атомдарға ыдырату сырттан жеткізілетін энергияның химиялық байланыс энергиясынан асып түскен жағдайында жүреді.

Осындай ыдыратуды ***термиялық диссоциация*** деп атайды. Сонымен бірге, жоғарыда аталған металдың химиялық қосылыстарының топтары диссоциацияланғанда екі жаңа фазаны түзеді:

$$MeO_{(к)} \rightarrow Me_{(к)} + O_{(г)};$$

$$MeS_{2(к)} \rightarrow Me_{(к)} + S_{2(г)}; \qquad (4.1)$$

$$MeCO_{3(к)} \rightarrow MeO_{(к)} + CO_{2(г)};$$

$$MeSO_{4(к)} \rightarrow MeO_{(к)} + SO_{3(г)}.$$

Көрініп тұрғандай, жүйе барлық аталған реакциялар бойынша екі қатты және бір газ тәрізді үш фазадан тұрады. Реакциялардың біреуінің константасы (тұрақтысы) қалған басқаларына тән және жалпы түрдегі теңдеумен жазылады:

$$K_P = \frac{a_{Me} \cdot f_O}{a_{MeO}} \qquad (4.2)$$

Конденсацияланған фазалардың белсенділігінің бірлігі $a_{Me}=1;\ a_{MeO}=1$ және газды фазаның фугитивтігін парциалды қысымға $f_0=P_0$ теңестіре отырып алатынымыз:

$$K_0 = P_0 \qquad (4.3)$$

Жоғарыда келтірілген реакцияларды фаза ережесі тұрғысынан қарастыра отырып, жүйенің екі компоненттен және үш фазадан тұратындығын көреміз:

$$f = к + 2 - ф \qquad (4.4)$$

мұндағы **f** – еркіндік дәрежесінің саны;
к – компоненттердің саны;
ф – фазалар саны.

Олай болса, еркіндік дәрежесінің саны бірге тең, f = 2+2-3=1, яғни ол газды фазаның тең салмақты парциалды

қысымының тек ғана температураға функционалды тәуелділігін білдіреді, яғни

$$P_0 = \varphi(T) \tag{4.5}$$

Газды фазаның тең салмақты парциалды қысымының температураға аналитикалық тәуелділігін мына теңдеулерді пайдаланып көрсетуге болады:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^{\dot{O}} \Delta C_P dT \tag{4.6}$$

мұндағы: $\Delta\mathbf{H}$ –энтальпияның өзгеруі, кДж/кмоль;

R – газдың тұрақтысы;

T – абсолютті температура;

$\Delta\mathbf{C_p}$ – жүйедегі температура мен өзара әрекеттегі реагенттердің құрамына байланысты болатын заттардың жылу сыйымдылығының өзгерісі.

Теңдеулер жүйесін өзгерту және шешуден кейін мынадай тәуелділік функциясын аламыз:

$$\ln P_0 = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta \tilde{n}}{6R}T^2 + \ldots C \tag{4.7}$$

мұндағы **C** – интегралдау тұрақтысы (константасы).

а, в, с – $C = a + bT + cT^2$ мәніндегі жылу сыйымдылықтардың коэффициенттері.

Байқағанымыздай, **C** тұрақтысы $\mathbf{P_0}$ мәнінің байқап көріп (эксперименталды) анықтау арқылы табылуы мүмкін.

Тар температуралық аралықта (интервалда) процестің энтальпиясы шамамен азғантай ғана өзгеріске ұшырағанда және $\Delta H = const$ болғанда мынадай жеңілдетілген түрдегі өрнек қолданылуы мүмкін:

$$\ln P_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + C \tag{4.8}$$

Қарастырылып отырған жүйенің тең салмақты қысымын қатты фазалық қосылыстың (карбонат, тотық, сульфид) диссоциациясының серпімділігі деп атау және оны тек жүйенің нақты бар тең салмақты жағдайы деп ғана қоймай, қосылыстың мықтылығының белгісі (критерийі) деп те қарастыру қабылданып отыр. Диссоциация процесі және онымен байланысты химиялық реакциялар тең салмақтылыққа талпынады. Процестің жүруі газды фазаның нағыз күшіндегі парциалды қысымының $\mathbf{P'_0}$ мәні мен диссоциация серпімділігінің $\mathbf{P_0}$ мәні арасындағы қатынаспен бағалануы мүмкін.

Егер $\mathbf{P'_0 < P_0}$ болса, онда диссоциация жүреді. Егер $\mathbf{P'_0 > P_0}$ болса, онда қаттыфазалық қосылыстың (тотықтың, карбонаттың) пайда болуының кері процесі жүреді.

Ал, $\mathbf{P'_0 = P_0}$ болғанда тең салмақтылыққа қол жеткізіледі.

Сонымен, металлургиялық процестердің термодинамикасында диссоциация серпімділігі күрделі қатты қосылыстар диссоциациясының мүмкіндігі мен өсу көрсеткіштері болып табылады. Термодинамикадағы диссоциация серпімділігінің физикалық маңызы ыдыстағы газды фазаның қысымы сияқты қарастырылады және ыдыстың қабырғасына ұрылатын газ молекулаларының орташа статистикалық нәтижесі болып табылады. Бұл дегеніміз, жүйеде молекулалар санының көптігін білдіреді. Қысым мен молекулалар санының арасындағы қатынасты мына теңдеумен өрнектеуге болады:

$$p = cRT \qquad (4.9)$$

мұндағы **p** – қысым, МПа;

c – 1дм^3-тегі мольдер саны.

Молекула санын Авогадро санымен көрсете отырып,

$$n = c \cdot N \qquad (4.10)$$

мұндағы **N**=6,022·10^{23} (Авогадро саны) және оны (4.9) теңдеуіне қойып, қайта санағаннан кейін айқын күдіксіз төмендегідей өрнек аламыз:

$$n = \frac{P \cdot N}{RT} = \frac{P}{RT} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \qquad (4.11)$$

Тәжірибелік көзқараспен, газ жалпақ бір ағын секілді алып кетсе, ал (4.1) реакциясы бойынша қатты фаза Ме немесе МеО түрінде мақсатқа сай өнім есебінде қалып, газды фазаның парциалды қысымының жеткілікті көп мәні болғанда диссоциациялық процестің жүзеге асырылуы қызығушылық танытады. Бірақ, көптеген металдардың тотықтары мен сульфидтері жүйеде нақты қолдануға болатын температуралық деңгейлерде диссоциация серпімділігінің мәні өте аз болады. Сөйтіп, металл алудың дағдылы мақсатына диссоциацияны химиялық реакциямен толықтырғанда қол жеткізуге болады. Мысалы, алғашқы тотықтың немесе сульфидтің қатты фазалы қосылыстарына қарағанда, оттегі мен күкіртке химиялық біріктілігі өте жоғары химиялық реагенттерді жүйеге енгізу арқылы мақсатына жетеді. Сонда процесс жалпы екі звенодан – диссоциациядан және химиялық реакциядан тұратын болады.

Металлургияның негізгі міндеті металды, оның бастапқы тотықты және сульфидті қосылыстарынан редуциялауда (қалпына келтіруде) болғандықтан, академик А. А. Байков әуелі тотықтың диссоциациясы жүретін металл редукциясының екі кезеңді белгілі теориясын

$$MeO \rightarrow Me + O \qquad (4.12)$$

және содан кейінгі, редукционердің оттегімен:

$$C + O = CO \qquad (4.13)$$

өзара әрекетін тұжырымдады.

Бірақ, А.А. Байковтың «диссоциациялық механизм» атты екі кезеңді теориясы кейіннен Г.И. Чуфаров тұжырымдаған балама (альтернативті) адсорбциондық-автокаталитикалық механизмді кездестірді. Г.И. Чуфаров теориясының ережелеріне сәйкес, металды, оның тотықтарынан редукциялау реакциясы тек ғана бірыңғай газды фаза арқылы, яғни тотықтар бөлшектерінің бетіне редукционер-газ адсорбциясының сатылары, оның қатты фазамен кристалды-химиялық өзара әрекеті, реакцияның газ түріндегі өнімінің пайда болуы мен десорбциясы арқылы жүзеге асырылады.

А.А. Байковтың диссоциациондық механизмінің алдында осы теорияның артықшылығын және тәжірибелік қолжетімділігін мойындау, оны металлургияның техникалық саясатының негізіне алды.

Күрделі металлургиялық процесті ұйымдастыру газды ағынды энергия тасығыш және редукциялық реагенттер ретінде қолдануға негізделген. Сонымен бірге, Г.И. Чуфаровтың теориясының артықшылығын мойындағанда, жоғары температуралық жүйедегі компоненттер арасындағы физика-химиялық өзара әрекеттерінің іргелі белгілі заңдарының толығырақ қолданылуынан бұрын, фазалық айналымдардың көрініс табуының логикалық тізбегі есебінде салмақтырақ орын алды.

Қатты фазадағы күрделі қосылыстардың диссоциациясы біркелкі болып көрінді: (4.1) реакцияға сәйкес, жүйені күйдіргенде пайда болатын газды фаза біркелкі құрамы бар идеалды газ сияқты көрінеді және оның осы сәтте қатты фазамен химиялық байланысы болмайды. Дегенмен, диссоциацияның осындай көрінісі барынша қарапайым еді.

Іргелі физикалық заңдарға сәйкес, диссоциация процесі, біріншіден қатты фаза айналуының полиморфтылығына және газды фазаның пайда болу табиғатына тәуелді болып әртүрлі жүреді. Екіншіден газды фазаның құрамы біркелкі болмайды (онда бірмезгілде газдар молекулярлы, атомды және ионды жағдайда болуы мүмкін). Үшіншіден, газ түріндегі фаза қатты фазаның бетімен кері байланыста болады. Сондықтан күшті- және әлсіз хемосорбирленген, адсорбирленген және диффузионды қабаттарға бөлінеді.

Осы күрделі құбылыстар әсіресе полиморфты айналымдары бар көп атомды тотықтардың диссоциациясында көрініс табады. Металдардың тотықтары олардың оттегімен байланысының мықтылығы жағынан мынадай бірізділікте таратылады: Fe, Mn, Cr, V, Si, Ti, Al. Оттегінің металға – O/Me атомдық қатынасымен өрнектелетін әрбір металдың тотыққыштығының төменгі және жоғарғы шегі болады. Металдардың тотығы үшін бұл қатынас әрқашан O/Me≥1,0 болады. Тотыққыштықтың жоғарғы шегі мына химиялық өрнектерімен беріледі: Fe_2O_3; MnO_2; Cr_2O_3; V_2O_5; SiO_2; TiO_2;

Al_2O_3. Жоғарғы тотықтар металдарының редукциясы атомдық қатынастың О/Ме ең үлкенінен (максимум) бірге дейін және төмен бірте-бірте азаюымен қатар жүреді. Осы қатынастың азаюына қарай, тотық диссоциациясының серпімділігі соншама төмендеп, газды фазаның термодинамикалық пайда болуын елестету өте қиынға соғады.

Авогадро санының кері шамасының деңгейіне дейін диссоциацияның (оттегінің тең салмақты парциалды қысымы) серпімділігі MnO, CrO ж.б. тотықтар үшін $p=10^{-20}\div10^{-22}$МПа дейін төмендегенде тотықтардың қатты фазасының үстінде бұл өрнектің термодинамикалық түсінігіндегі газды фаза емес, бірнеше ондаған атомдар немесе молекулалардың саны болады. Дәл осындай тотықтардың диссоциациясына деген есептік көзқарас пен түсініктік тәжірибелік жұмыстарда академик А.А. Байковтың екі кезеңдік механизмінің жүзеге асырылуын кері қайтарудың негізі болды.

Осы жағдайда, тотықтар мен редукционерлер арасындағы масса ауыстырудың жүруін адсорбциондық- автокаталитикалық механизм бойынша жүзеге асырылатын сияқты химиялық реакция деп қабылдауға тура келді. Бірақ, осында тотықтардың диссоциациясы серпімділігінің өте аздығы (шамамен $P_0 = 10^{-20}$ МПа) диссоциациялық механизмнің тіптен жүзеге асырылмайтындығын айта кету қажет.

Егер тотықтың айналасындағы диссоциацияланатын оттегінің парциалды қысымы $\mathbf{P_0}$ төмен, яғни $P_0' < P_0$, мысалы, $P_0' = 10^{-24}$ МПа болса, диссоциациялық механизм диссоциация серпімділігінің сондай аз мәнінде де ойдағыдай жұмыс істей береді. Егер жүйеде басқа бірдей жағдайда күшті редукционер болатын болса, шығарылатын металдың тотығын оттегімен тотықтырып жасалған химиялық қосылыс диссоциациясының серпімділігі металл тотығының серпімділігіне қарағанда төмен болса (мысалы, шамамен $P_0 = 10^{-24}$ МПа), осындай парциалды қысым жасау әбден мүмкін.

Редукциялық реакцияны ұйымдастыруда осылайша жағдай жасау процестің кинетикалық аймағына өтеді. Масса алмасудың жылдамдығы алғашқы металл тотығы мен өзара әрекеттесу өнімінің – жаңадан пайда болған тотық серпімділіктерінің айырмасына тіке пропорционал өсіп отырады, яғни

$$\omega_в = f(P_{0(OK)} - P_{O(R)}) = f(\Delta P_O) \quad (4.14)$$

мұндағы $\mathbf{P_{O(R)}}$, $\mathbf{P_{0(OK)}}$ – редукциялық реагентпен жаңадан жасалған тотықтың және металдың алғашқы тотығы диссоциацияларының сәйкесінше серпімділіктері.

Табиғи минералдар – карбонаттар мен сульфаттар – металл тотықтары және көміртегі мен күкірт тотықтары жұп тотықтардың химиялық қосылыстары болып табылады.

Осы қосылыстарда металға атомының қатынасы жоғары: $FeCO_3$, $FeSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$. Металмен қатар көміртегінің де, күкірттің де оттегіге біріктілігі барынша жоғары.

Сондықтан жүйені қыздырғанда, химиялық байланыстың осындай ірі молекуладағы үзілуі тотықтар арасында жүреді, яғни ірі молекула майдалауына диссоциацияланады:

$FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2$.

Диссоциациялық механизмде шикі материалдарды күйдіру тәжірибесі негіз табады.

4.2. Химиялық реакция

Карбонаттарды күйдірудің металлургияда практикалық мәні зор. Металлургиядағы көбірек таралған шикі материалдарға, құрамында сәйкесінше металдардың карбонаттары көбірек орын алатын әк, доломит, сидеритті темір кендері жатады. Олар диссоциация кезінде алғашқы карбонатпен шектесетін дербес қатты фазаларды жасайды.

Кальциттің диссоциациясы былай жүреді:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO_{(қатты)} + CO_{2\,(газ)} \quad (4.15)$$

Реакцияға қатысушылардың жылу сыйымдылығына температуралық тәуелділік төменде келтірілген теңдеулермен көрсетіледі:

$$Cp_{CO_2} = 29,3 + 30 \cdot 10^{-3} - 7,8 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ Дж/град·моль} \quad (4.16)$$

$$Cp_{CaCO_3} = 61,7 + 76,2 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ Дж/град·моль} \quad (4.17)$$

$$Cp_{CaO} = 46,2 + 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ Дж/град·моль} \quad (4.18)$$

Қалыпты, яғни 298 К және 0,1 МПа шарттарда диссоциацияның энтальпиясы ΔH_{298} = 178000 Дж/моль тең болады. Осыны ескере отырып, энтальпияның температуралық тәуелділігін төмендегі теңдеу бойынша анықтаймыз:

$$\Delta H_T = 175700 + 13{,}8 \cdot T - 21 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot T^3, \text{ Дж/моль} \qquad (4.19)$$

ал, Гибсс энергиясын мына теңдеу арқылы анықтаймыз:

$$\Delta G^0_T = 175700 + 13{,}8 \cdot \ln T - 21 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + CT, \text{ Дж/моль} \qquad (4.20)$$

$P_{CO_2} = 0{,}1$ МПа болғанда және (4.20) теңдеуін интегралдаудан кейін алатынымыз мынау:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln P_{CO_2} = 0 \qquad (4.21)$$

Осы теңдікке көбірек ықтимал температура Т=910 болады. Осы температураны қабылдай отырып, интегралдаудың тұрақтысын С=-26 деңгейде анықтаймыз, сосын одан шешімін аламыз:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{9160}{T} + 1{,}66 \cdot \lg T - 1{,}09 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6{,}8 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 5{,}69 \qquad (4.22)$$

Қарастырылып отырған жүйе үшін толық дәл емес шешімді мына түрдегі теңдеу береді:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{9160}{T} + 8{,}4 \qquad (4.23)$$

С.Т. Ростовцевтің деректеріне сүйенсек, теңдеу аздап өзгеше және мына түрде болады:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{9160}{T} + 7{,}85 \qquad (4.24)$$

Жоғарыдағы теңдеулерде температураның 900÷1300 К аралығындағы мәнін көрсете отырып, кальцит диссоциациясының серпімділігі $P_{CO_2} = \left(10^{-2} \div 10^{+1{,}3}\right) \cdot 0{,}1$ МПа шегінде барынша

жоғары екендігін көру қиын емес. 1200÷1300 К температурадағы диссоциация серпімділігінің шамасы бойынша кесектердегі кальциттің диссоциациясы жоспарсыз (спонтанно) жүреді, яғни жалпы атмосфералық қысымнан асып кетеді.

Магний карбонатын қыздырғанда осыған ұқсас диссоциация жүреді:

$$MgCO_{3(қат)} \rightarrow MgO_{(қат)} + CO_{2(газ)}; \qquad \Delta H_{298} = 109500 \text{ Дж/моль}.$$

Диссоциация серпімділігінің температуралық тәуелділігі шамамен жасалған есептер бойынша мына теңдеулермен өрнектелуі мүмкін:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{5710}{T} + 1{,}75 \cdot \lg T + 3{,}2 ,$$

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{5710}{T} + 1{,}75 \cdot \lg T + 1{,}09 .$$

900÷1200 К температуралар аралығында диссоциация серпімділігінің мәні $10^{-2} \div 10^{+0,1}$ шегінде өзгереді, бұл да химиялық реакциясыз жоспарсыз диссоциацияның мүмкіндігін білдіреді.

Диссоциация нәтижесінде қатты фазалық тотықтар CaO және MgO химиялық реагенттердің қатысуынсыз пайда болады, атмосфералық шарттарда тұрақты қалпын сақтайды және металлургиялық процестерде шихтаның белсенді қож жасаушы компоненттері ретінде дербес қолданылады. Барлық карбонаттардың диссоциациялары негізінен осы сызба бойынша – қатты фазалық тотықтың және көміртегінің газды фазалық екітотығының ірі молекулалары арасындағы химиялық байланыстың үзілу нәтижесінде жүреді. Диссоциацияның температуралық шарттары химиялық байланыстарының беріктігі әралуан өзгешеленетін карбонаттардың табиғатымен анықталады. Дегенмен, барлық дерлік карбонаттар салыстырмалы түрдегі біркелкі 90÷1400 ^{0}C температурада қайтымсыз диссоциацияланады. Жоғарыда айтылғандай, егер диссоциацияның барлық қатты фазалық өнімдері металдар мен

металл еместердің тотықтары түрінде металлургиялық процестерде қолданыс тауып жатса, онда мұны CO_2 газды фазалық өнім туралы айтуға болмайды. Көп жағдайда, ішіндегі едәуір жылуымен тіпті 100 %-ы CO_2 атмосфераға лақтырылады. Шындығында, CO_2 карбонаттары диссоциациясының газды ағыны жоғары концентрациялы CO_2 бар өңделген өнеркәсіптік газдардан ерекше болады.

Редукциялық газ көлемінің көп есеге көбеюімен біршама жоғары емес энергия жұмсалғанда көміртегі екітотығының тотыққа айналу мүмкіншілігін ескере отырып, оның металлургияда тиімді қолданыс табатындығын алдын ала білуге болады. 2-ші бөлімде CO_2 қолданыла отырып, табиғи газ бен қатты көміртегінің редукциялық газдарға конверсиясы мына реакциялар бойынша көрсетілген болатын:

$$CH_4 + CO_2 = CO + 2H_2, \quad C + CO_2 = 2CO.$$

Бұл реакциялар эндотермиялық әсерлер арқылы жүреді. Бірақ, көрсетілген реакциялар бойынша диссоциацияланған CO_2 пайда болуының өнеркәсіптік жағдайын және оның күйдіру пештерінен шығу ауызындағы жылуын қолдануы ескеріле отырып, конверсия ұйымдастыру жұмсалатын энергия бөлігінің орнын толтырады және редукциялық газ алудың тиімділігін арттырады. Металлургияда тотықтырғыш-редукциялы химиялық реакцияларға маңызды орын беріледі. Бұл реакциялардың көп бөлігі қатты фазалық өзара әрекеттесу жағдайында өтеді.

Металлургиялық процестің негізгі шикізаты дайындалған тотықты материалдар, ал химиялық реагенттер ретінде газ түріндегі (CO, H_2) және қатты редукционерлер (C) болғандықтан, олардың өзара әрекеттесуінің механизмін жасап алу үшін өзара әрекетте болатын компоненттердің күйі мен мәнісінің көрінісінен бастау маңызды. Ақырында металдар тотықтары мен редукционерлердің арасында масса аумасушылық жүзеге асырылады, ең алдымен ол реагенттер мен реакция өнімдерін тасымалдауды болжайды.

Редукциялық процесс реакциясының өнімі болып әдетте, қолданылатын реагенттердің (CO, H_2, C) агрегатты жағдайына байланыссыз келетін газ түріндегі заттар (CO_2, H_2O, CO) болып

табылады. Реакцияның газ түріндегі өнімдерінің тасымалдануына байланысты жеткілікті ғылыми негізделген көріністер – десорбция, ішкі және сыртқы диффузия, газды ағын болып табылады. Ал, реагенттердің тасымалы мен олардың өзара әрекетіне келсек, бірінші жақындауда молекулярлық және атомдық кристалды деңгейде көрініс табуы болып отыр.

Академик Г.И. Чуфаров ұсынған адсорбциондық-автокаталитикалық механизмі жүйенің дәл термодинамикалық күйінің талдауы сияқты, жүйедегі өзара әрекетте болатын компоненттердің күйін атомдық-молекулярлық көріністен шығарады. Қатты фазалық тотықтар мен газ тәрізді редукционерлер арасындағы адсорбция, кристалдыхимиялық айналымдар, кристалл торынан оттегі атомдарының жұлынып алынуы, жаңа (үшатомды) молекуланың пайда болуы және реакцияның газ тәрізді өнімнің десорбциясы сияқты өзара әрекеттерінің осындай кезеңдері, өзара әрекеттесетін бөлшектердің таза атомдық-молекулярлық көрінісінен шығып жатады. Дәл осындай көрініс, агенттің тасымалын жүзеге асырушы газды фазаның анықтаушы орын алатындығын мойындауға мәжбүр етті. Осы тұрғыдан, қатты көміртегіні конденсацияланған фаза есебінде көру газды фазалық теория қорғаушыларының түсінігі бойынша оның тотықтармен адсорбциондық-автокатилитикалық механизм бойынша оған тек ғана түйіспелі-диффузиондық (контактты-диффузиондық) қозғалыс мүмкіндігін қалдыра отырып, тікелей өзара әрекетін шектеді.

Түйіспелі-диффузиондық масса ауысымдылықтың жылдамдығы мән берілмейтіндей аз болғандықтан, металдардың тотықтары мен редукционерлер (соның ішінде қатты көміртегімен) арасындағы барлық редукциондық реакциялар CO және H_2 газдарының қатысуымен жүзеге асырылады деген ереже қабылданған. Дәл осы жерде, редукциялық процесс үшін емес, отынның мол көміртегімен жануы үшін Будуардың ұсынған CO регенерация реакциясы бойынша көміртегіні қолдану мүмкіндігін түсіндірудің төмендегідей ыңғайлы нұсқасы болған еді:

$$MeO + CO = Me + CO_2,$$

$$C + CO_2 = 2CO. \qquad (4.15)$$

Көрініп тұрғандай, қатты көміртегіні нақты редукциялық компонент ретінде тиімді қолданудың мүмкіндігі (4.15) бойынша параллельді реакцияның жүруімен түсіндірілді. Белгілі болғандай, (4.15) реакциясының жүруі және оның Будуарға сәйкес орнығуы тек ғана мына жүйеге қатысы бар:

$$CO_2 \leftrightarrow C \leftrightarrow CO \qquad (4.16)$$

Металлургиялық процесс жағдайында жүйеде әрқашан қосымша металл тотығы болады. Сондықтан металлургиялық жүйе келесі құрылыммен көрініс табуы мүмкін:

$$MeO \leftrightarrow CO_2 \leftrightarrow C \leftrightarrow CO \qquad (4.17)$$

Егер екі CO_2 және CO газдарынан тұратын (4.16) жүйеде CO_2-нің диссоциация серпімділігі көбірек болса, ал CO қол жетімді температурада тіптен диссоциацияланбайды, онда C көміртегі CO-ға дейін тотығуы үшін тек ғана CO_2 газы оттегінің көзі болып табылады.

Металлургиялық (4.17) жүйеде, оттегінің қосымша көзі – (4.16) жүйесінде тең салмақтылықты сөзсіз бұзуға әкелетін металл тотығы болады.

Енгізілетін өзгерістердің дәрежесі металл тотығының диссоциация серпімділігіне тәуелді болады. Қолданылып жүрген металдардың дағдылы көбі CO_2 диссоциациясының серпімділігіне пара-пар, кейде анағұрлым жоғары. Көрініп тұрғандай, жүйеде металл тотығының кез келген түрінде болуы жалпы оның тотыққыштығын көтереді. Оның фактіге негізделген тотыққандығы жүйедегі MeO мен C массалық қатынасына да тәуелді. Бұл қатынасты көбейту (4.17) жүйедегі реакцияның тепе-теңдігін CO_2 газының концентрациясын көбейту жағына қарай ығыстырады. Одан басқа, диссоциация серпімділігінің мәні көп металдар тотықтарының (мысалы, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Mn_2O_3, Mn_3O_4) және көміртегінің массасына қарағанда, көп массалық шамадағы жүйеде болуы жүйені өзгертетіні соншалық, оны (4.16) жүйесімен салыстыруға болмайды.

Іргелі ғалымдардың ережелеріне сүйенсек, біздің бұрынғы қабылдаған қатты тотықтардың бетінде газдың біркелкі

молекулаларынан тұратын газды фазаны жасайтын тотықтардың диссоциациясы туралы көрінісіміздің шындыққа сәйкес келмейтіндігін байқауға болады. Жоғарыда айтылғандай, қатты фазалық күрделі қосылыстардың диссоциациясында пайда болған газ түріндегі заттар, тек молекуладан емес, атомдардан да, иондардан да тұрады. Сонымен қоса, олар қатты фазалық компоненттердің бетінен газды қабаттардың тереңіне дейін таратылуы біркелкі болмайды.

Газды қабаттар сәйкесінше хемосорбирленген, адсорбирленген және диффузионды қабаттарға бөлінеді. Жүйенің осындай күйі атомдар мен молекулалар деңгейлерінде емес, электрондар мен иондар деңгейінде де өзара әрекет етуші бөлшектердің көрінісінен заңды түрде шығады.

Қатты фазада немесе газ түріндегі фазада болмасын атомдар мен молекулалардың өзара әрекеттері және химиялық байланыстары қозғалыссыз және электрон алмасуынсыз, бір фазаның кристалл торының бұзылуымен және басқа фазаның жаңа кристалл торының жасалуымен түпкілікті және толық қарастырылуы мүмкін емес. Термодинимикалық жүйе компоненттерін осындай қарапайым бөлшектердің деңгейінде көзге елестету диссоциация мен химиялық реакциялардың жүруі туралы жаңа түсінікті түзейді.

Ертеректегі қабылданған көрініске сәйкес, (4.11) теңдеу бойынша қатты фазаның үстінде жүздеген газ түріндегі молекулалардың пайда болуын нақты диссоциация деп қарастыруға болмайды. Осында қатты фаза барлық көлемінде бірдей кристалды торы бар біртекті зат есебінде қарастырылады. Жаңа түсінік бойынша қатты фазадан газдың жүздеген бос молекулаларының бөлінуі бұзылған және ақаулы кристалл торларынан толық босай алмайтын мың және миллион адсорбирленген және хемосорбирленген газдарды өзімен бірге тартады. Газдың бұл атомдары немесе молекулалары қатты бөлшектің үстінде кристалл торларының ішіндегіге қарағанда, кристалл торларымен өте нашар байланысқан. Дегенмен, егер диффузиялық (анағұрлым бос) қабаттан бірнеше газ молекуласын алып тастаса, бірден атүсті (тез) адсорбирленген қабаттардың молекулалары немесе атомдары олардың орынын алады.

Тепе-теңдіктің бұзылуы қабаттардың қайта таратылуына, бөлшектердің қозғалысына әкеп соғады.

Заттың күйі және құрылымы бөлшектердің өзара әрекет жасауына тікелей байланысты болады. Өзара әрекет жасау – бөлшектер қозғалысының жайына өзгеріс әкелетін олардың бір-біріне әрекет жасауы болып табылады. Заттың молекулалары мен атомдарының күйі протондардың электронға әсерімен және электрондардың қозғалысымен анықталатын болғандықтан, химиялық реакциялардың негізінде электромагниттік өзара әрекет жатқандығын айтуға болады. Электромагнитті өзара әрекет атомдар мен (электрондардың ядролармен өзара әрекетімен) молекулалар (иондар мен атомдардың өзара әрекетімен) сияқты микрожүйенің күйін анықтайды.

Ол конденсацияланған және газ түріндегі жағдайдағы заттың құрылысында, сонымен қатар агрегатты жағдайдың біреуінен екіншісіне өту процестерінде де шешуші орын алады. Конденсацияланған заттың диссоциациясы, диссоциация серпімділігі, беттік тартулар, химиялық айналымдар және басқа құбылыстар сияқты, осындай қасиеттері бөлшектің құрамындағы заттардың электромагниттік өзара әрекетімен анықталады. Өзара әрекеттесудің жүрісі туралы процестердің жылдамдығына қарай жорамалдауға болады, әдетте ол процестер жылдамдығының көрсеткішімен қоздырылатын қарапайым бөлшектің физикасына тән шамамен 1 Гэв энергияда жүретін айналымдарды қабылдайды. Электромагниттік өзара әрекетпен шарттасқан осындай энергияда процесс $\sim 10^{-21}$ сек уақытта жүріп өтеді. Сонымен, қатты фазалық жағдайдағы заттың диссоциациясы сияқты химиялық реакция да электрондар мен атом ядроларының деңгейіндегі қарапайым бөлшектердің электромагниттік өзара әрекетінің нәтижесі болып табылады. Қарапайым бөлшектердің өзара әрекеттері идеал газды фазаны идеалды кристалл торынан бөлмейтін белгілі бір фазалық шекарамен бөлінбеген. Қатты заттың диссоциациясының серпімділігі туралы айтқанда, қатты заттың үстінде идеал газды фазаның болуы тұспалданады. Шындығында, газды фазаның немесе қатты фазаның кристалл торының идеалды күйі тіптен болмайды. Нақты жағдайларда жүйеде параллельді осы фазаның бір жағынан реттелген күйі болса, басқа жағынан реттелмегені

де болады. Егер өзара әрекетте болатын қатты және газды фазадан тұратын жүйені қарастырсақ, онда әрбір өзара әрекеттесетін компоненттердің көбірек реттелмеген жағдайы фаза арасындағы шекарада орналасады және белгілі бір қабатты алып жатады. Қабаттағы атомдар мен молекулалар көбінесе деформацияланған және қатты сондай-ақ, газды беттерімен де байланысы болады. Оларды анағұрлым реттелген газды фазаға өткізу үшін кристалл торының көлемінен шығаруға кететін энергиядан едәуір аз энергия жұмсау қажет. Осыдан барып тұжырымдайтынымыз, реттелмеген қабаттың болуы арқасында химиялық реакциялар басталады және сол қабатта жасалады. Дәл осы қабатта жаңа химиялық қосылыстың пайда болуына қатты фазаның реттелген қабатына қарағанда аз энергия жұмсалады. Қатты заттың диссоциациясы оның серпімділігі қаншалықты аз болса да белсенді молекулаларды немесе атомдарды бөліп шығара отырып, сонымен бірге реттелмеген қабат жасайды.

Жүйенің термодинамикалық жағдайын осылай түсіну күрделі қосылыстың (мысалы, тотықтардың) диссоциациясы химиялық реакцияның алдын алады деп толық пайымдауға болады. Химиялық реагент газ тәрізді болсын немесе қатты зат болсын бөлшектермен, атомдармен, молекулалармен реттелмеген қабатта аз энергия шығынымен өзара әрекеттеседі. Реагенттердің атомдары мен молекулаларына материал бөлшегінің ішіндегі реттелген кристалл торлардың бетіне дейін ену керек емес. Реттелмеген қабатта олардың бөлшектерімен өзара әрекеттесуі және жаңа молекуланың пайда болуы өзімен бірге қабаттың тереңіне қарай түрі өзгерген қабаттың қозғалысымен жүреді, бұл жүйенің термодинамикалық тепетеңдікке талпынуына сәйкес келеді.

Осы позициядан, диссоциацияның оңайлатылған жазуы мен (4.12) және (4.13) бойынша химиялық реакциялардың туралығын растауға болады, яғни диссоциациялық және химиялық звенолардан тұратын екі кезеңді механизм іргелі ғылымның негізін қалаушы ережелерінен шығады.

4.3. Қатты фазалық химиялық реакциялар

Іргелі ғылыми ережелер екі кезеңді механизмнің ғылыми негізін дәлелдеп қоймай, сонымен бірге процестің жеткілікті жоғары жылдамдықпен нақты жүзеге асырылатындығын көрсетуге мүмкіндік береді.

Қатты фазалық реакцияның өз бетімен (тікелей) жүруі келесідей:

$$MeO + C = Me + CO \qquad (4.18)$$

Тотық пен химиялық реагент қатты кристалдық зат болып саналса, онда адсорбциондық-автокаталитикалық теория бойынша оны жүзеге асырылмайтын деп санайды. Осындай қорытындылар жүйе мен компоненттердің атомдық-молекулярлық деңгейдегі өзара әрекеті көрінісінен шыққан. Химиялық реакция жүруі үшін қатты көміртегінің металл тотығының кристалдық торының бетімен тікелей түйісуі қажет.

Біріншіден, тотықты материалдың және кокстың (көміртегінің) қатты бөлшектерінің (кесектері) түйісу нүктелерінде бір-бірімен жанасуы мүмкін, ол бөлшек бетінің мыңдаған бөлігін алатындықтан, осының өзі реакцияның шектеулі екендігін білдіреді.

Екіншіден, көміртегінің атомы өзінің кристалды торынан жұлынып кетуі және тотықтың кристалл торына шығуы керек, әрі қарай ол жаңа металдық фазаның кристалды торы арқылы диффундирленуі қажет, ол сонымен қатар, көп энергия шығынын талап етеді және диффузияның жылдамдығы өте аз болады. Сондықтан шихтаның құрамына тотықтан көміртегіге оттегі тасушы газ енгізу мақсатқа лайықты болмақ. Ал, көміртегі (4.15) реакциясы бойынша тек генератор рөлінде ғана болады. Осындай шешім тәжірибелік көзқарастан ыңғайлы. Бірақ, ол іргелі ғылым ережелерінен әлдеқайда қашық. Түсіндіріліп отырған ереженің растығы үшін, қыздырғанда тіпті газды фазаны да жасай алмайтын, бірақ кристалдық фазаның айналасында адсорбирленген оттегілік қабат (оттегілік бұлт) жасайтын MnO анағұрлым мықты тотықты – диссоциацияның ең нашар нұсқасын аламыз:

$$mMnO \xrightarrow{кыздыру} mMn + mO,$$

$$mMnO \rightarrow mMn^{2+} + mO^{-2} \qquad (4.19)$$

Физика заңдары ережелерінің негізінде жүйедегі көміртегінің кристалдары (кокстың бөлшектері), бөлшектердің айналасына электронды бұлт жасай отырып, электрондарды эмиссиялайды.

$$mC \xrightarrow{кыздыру} mC^{4+}+4me \qquad (4.20)$$

Көрініп тұрғандай, бұл айналымдар электрондық және иондық деңгейде жүреді және жүйенің қыздыру дәрежесіне сөзсіз тәуелді. Бөлшектердің айналасында пайда болатын сәйкесінше тотықтың және кокстың оттегілік және электрондық бұлттарының кристалды торларының көлеміндегі сәйкес келетін бөлшектердікіне қарағанда, олардың қозғалғыштығы анағұрлым үлкен. Бұл бір жағдай.

Басқа жағдай, беттің үстінде жиналған салыстырмалы түрде бос белсенді бөлшектердің өзара әрекетінде болып отыр.

$$mO + 2me = mO^{2-},$$

$$mC^{4+} + 4mO^{2-} = CO_2,$$

$$mC^{4+} + 2mO^{2-} = CO \qquad (4.21)$$

Көріп отырғандай, тотық пен көміртегінің қатты бөлшектерінің статикалық күйі олардың газды фазаны – процестің ақырғы және көрсетілімді нәтижесі болатын реакция өнімін жасай отырып, белсенді және қарқынды өзара әрекетіне кедергі болмайды.

Адсорбциондық-автокаталитикалық механизмде температура реттеуші фактор есебінде жоқ, бірақ механизм жалпы белгілі бір температуралық режимде жорамалданады. Көрініп тұрғандай, екі кезеңді механизмде, қарапайым бөлшектердің беттік қабаттарының пайда болуы, олардың қозғалысы және өзара әрекеттерінің қарқыны тікелей қыздырудың әсерімен, жүйе температурасының деңгейімен шартталады. Әрі қарай,

(4.19), (4.20) және (4.21) сызбалары бойынша қатты фазалық реакциялар температураға және шихтаның өзара әрекеттесетін компоненттерінің дисперстілігіне тәуелді бола отырып жүреді.

Шихтаның жоғары температурасында және дисперстілігінде <1,0 мм диссоциация процесінің және редукцияның жылдамдығы газды ағынмен кесектелген шикізат редукциясының жылдамдығына жетеді және тіпті одан да асып түседі.

Бұл нәтижелер бірмезгілде, тотықтың және құрамында көміртегі бар реагенттердің атомдар мен молекулалар механизм элементтері деп қабылданған, тек ғана жанасу-диффузионды механизмінің шегіндегі өзара әрекеттерінің көне көрінісінің негізсіз жасалғандығын атап көрсетіп отыр.

Атомдардың, молекулалардың өзара әрекеттері және жаңа молекулалардың пайда болуы механизмнің нәтижесі болып табылады. Ал, механизмдердің өздері, яғни жүйе күйін оның компоненттерінің өзара әрекеттесуіне дайындаудағы бізге көрінетін спектрінің ең тереңінде жатыр.

Іс-тәжірибеде қабаттағы барлық қатты фазалық химиялық реакциялар жүйені қыздырғанда және нақты өзара әрекеттесетін компоненттер үшін белгілі бір температуралық деңгейге жеткенде жүреді. Мысалы, темір тотығы мен қатты көміртегі арасындағы өзара әрекет 710÷800 ^{0}C температурада басталса, онда CO көміртегі тотығымен 400÷500 ^{0}C температурада басталады. Реакция басталуының жалпы шарты, редукционер реагент C немесе CO табиғаты мен күйіне тәуелсіз жүйені қыздыру болып табылады, яғни жүйеге қосымша энергияны жеткізу арқылы.

Темір тотығының C көміртегімен де, CO-мен де өзара әрекеттесуі көрсетілген температурадан төмен жағдайда, оларды жүйеде қанша ұстасақ та басталмайды. Олай болса, жүйеге сырттан жеткізілетін энергия бөлшектердің (электрондардың, иондардың) кристалды торындағы байланысқан кинетикалық энергиясын көтереді, олардың электромагниттік алаңын кеңейтеді, астына қойылатын төсеніштің және реагент бөлшектерінің арасындағы электрстатикалық күштің пайда болуына әкеледі. Пайда болатын қозулар мен өзара әрекеттердің қарқыны жеткізілетін энергияның шамасына тікелей тәуелді

және жүйенің химиялық реакция жасауға дайындығын сипаттайды. Жүйенің бұл күйі қатты, сондай-ақ газ тәрізді реагентке де бірдей қатысы бар. Олай болса, қатты фазаның бетіне газдың адсорбирленуі өзара әрекеттесудің механизмін түбегейлі өзгертетін анықтаушы фактор болып табылмайды және одан бетер, газды фазалық реакцияның жүруін абсолютті даусыз ете алмайды. Осы орайда, айта кететін жәйт, қатты фазаның бетіне газдың адсорбциясы температура көтерілген сайын нашарлай береді. Егер газдар кристалл тордың бетіндегі бөлшектерге қатысты бейтарап болса, онда олар 400÷500 ^{0}C температурада тіптен толық десорбирленеді. Сондықтан CO мен H_2 редукционер газдардың адсорбциясы шын мәнінде электрондар мен иондар деңгейінде дайындалған беттік қабаттағы қарапайым бөлшектер мен CO және H_2 молекулаларының өзара әрекетінің салдарынан пайда болатын тотықтар бөлшектерінің бетіндегі хемосорбция болып табылады.

Беттік - дайындалған қабатпен CO мен H_2 өзара әрекеттерінің механизмі қатты көміртегімен бірдей, айырмашылығы тек ғана, газдың молекулалары қатты көміртегінің атомдарына қарағанда жақынырақ арақашықтықта болуға қабілеттілігінде. Осымен, реакцияның анағұрлым жоғары жылдамдығында қатты көміртегіден гөрі газдың кейбір артықшылығының болуымен түсіндіріледі.

Механизмнің басқа бөлімдері (звенолары) өзгеріссіз қалады. Жүйеге энергия жеткізгенде, қатты фаза бетінің дайындығы айналымдарымен (4.19) реакциясы бойынша қайталанады. Ал, CO мен H_2 газдарының молекулаларына келсек, онда олар да құрылымдық өзгерістерге мына тәртіппен ұшырайды:

$$CO \xrightarrow{\text{қыздыру}} (CO)^{2+} + 2e, \qquad (4.22)$$

$$H_2 \rightarrow H_2^{2+} + 2e$$

Газдардың деформацияланған молекулаларының қатты фазаның дайындалған бетіне жақын орналасуы оларға электрстатикалық күштің әсерімен бұрылуға мүмкіндік береді:

$$m(O = C =) + mO^{2-} = mCO_2, \qquad (4.23)$$

$$m(H_2 =) + mO^{2-} = mH_2O$$

Байқағанымыздай, (4.19) бойынша механизм бөлігі осында қатты фазаның жоғарғы беттік қабатының дайындалған жағдайы деп аталғанмен, негізінен ертеректе диссоциациялық бөлім (звено) деп аталған болатын. Қатты және газ тәрізді редукционерлердің күйін сипаттайтын бөлім, сәйкесінше (4.20) және (4.22) бойынша жүретін айналулармен түсіндіріледі. Көрініп тұрғандай, өзара әрекеттің химиялық акті болғанша реагенттер (тотықтар мен редукционерлер) сыртқы энергияның әсерімен өзара әрекетке дайындалады. Олардың химиялық өзара әрекеттері қатты, сондай-ақ газ түріндегі редукционерлерді қолданғанда, электрмагниттік өзара әрекет заңына бағынып, сәйкесінше (4.21) және (4.23) бойынша жүреді.

Көрсетілген айырмашылық пен салыстырылатын термодинамикалық жүйелердің сәйкес келмейтіндігіне қарамастан, металл тотықтарының болуын елемейтін ұйғару қабылданған болатын, ол металлургиялық процестерде тотықтыру-редукциялық реакциясы теориясының «үйлесімділігін» (дұрыстығын) сақтауға мүмкіндік берді. Бірақ, соңғы 20 жылдықта адсорбциондық-автокаталитикалық механизм және CO-ның Будуар реакциясы бойынша регенерациясының тұрғысынан түсіндіруге келмейтін жаңа құбылыстар анықталып, көптеген тәжірибелік нәтижелер алынды. Атап айтқанда, тұйықталған реакциялық ұяшығында 1050÷1100 ^{0}C температурада вюститтен және қатты көміртегінің стехиометрикалық санынан тұратын жүйе газдың бұрқыраған шығу көзі болды.

Адсорбциондық-автокаталитикалық теорияға және (4.15) реакциясы бойынша CO регенерациясына сәйкес, біріншіден реакция жылдамдығы өте аз болуы керек, екіншіден, бұл газ таза CO-дан тұруы қажет. Бірақ, тәжірибенің барлық өту уақытындағы нақты зерттеулер CO-мен қатар 20÷25 % аралығында CO_2-нің мәні барынша жоғары болды.

Көміртегінің көбірек бөлігінің CO_2 газы пайда болғанша тиімді қолданылуы жүйеде оның молшылығына және

балқытылатын металдағы көміртегі концентрациясы [C]=5 % дейін көбеюіне әкелді.

Нақты алынған нәтижелердің теориялық күтілгендермен сәйкес келмеуі, осындай құбылыстарды түсіндіру үшін жаңа теориялық шешімдерді іздеуге негіз бола алды. Ең алдымен, қарастырылатын жүйедегі компоненттердің өзара әрекеттерінің деңгейлері өзіне көңіл аудартты. Атом-молекулярлық деңгейдегі барлық теория өзара әрекетке негізделген. Онда жүйенің күйі атомдар мен молекулалардың иондық-электрондық өзара әрекеттерінің деңгейінде қарастырылған жоқ, қазір оны салмақты білместік (қателік) деп айтуға тура келеді.

Макробөлшектердің шектелген деңгейінде масса ауысу туралы дәл осындай оңайлатылған түсінік қатты қалдықтардың бетіндегі жалпыламай және «еркін» газды атмосфераны жасай отырып, диссоциация туралы күрделі тотықтардың ыдырауы деген көріністің қалыптасуына шешуші әсерін тигізді. Көптеген жағдайда осындай көрініс негізінен шындыққа сәйкес келмейді.

Химиялық реакцияның диссоциациясы туралы айтқанда негізінен барлық оқулықтар мен ғылыми монографияларда карбонаттардың диссоциациясы мына реакция мысалында қарастырылады:

$$CaCO_{3(Кат)} = CaO_{(Кат)} + CO_2 \qquad (4.24)$$

Ол, температура 900 ^{0}C жоғары болғанда, жоспарсыз (спонтанно) өтеді. Диссоциация серпімділігі атмосферадағы CO_2 газының парциалды қысымына жетеді немесе асып түседі. Карбонаттардың көпшілігінің химиялық байланысы азғантай болады, сондықтан тотықтардың қатты фазасының үстінде CO_2 тұратын жалпақ газды ағын жасайтын диссоциацияға оңай түседі. Ауысудың молекулярлық деңгейінде көрсетілетін дәл осы мысал, диссоциациондық процестің сипаттамасы үшін ең ыңғайлысы болып отыр. Металдар тотықтарының химиялық беріктігі анағұрлым көбірек болады. Сондықтан олардың диссоциациясының дәрежесі карбонаттар диссоциациясының сипатына әрқашанда сәйкес келмейді. Әсіресе, беріктігінің өсуіне қарай бұл мынадай берік тотықтардың: FeO, MnO, Cr_2O_3,V_2O_3, SiO_2, TiO_2 диссоциациясына қатысы бар.

Егер 1000 ^{0}C температурада (4.17) бойынша карбонаттардың бетінен CO_2 жалпақ ағынының қайтуы жүрген болса, онда FeO немесе MnO тотықтары үшін (4.12) реакциясы бойынша аздаған оттегінің атомдары мен молекулаларының ғана қайтуы мүмкін.

Тотықтар диссоциациясының $P_0=10^{-20}\div10^{-25}$ атм шамасында өлшенетін өте аз серпімділігі карбонаттар диссоциациясы $P_{CO_2}=10^{-2}\div10^{-5}$атм деңгейіндегі серпімділігімен салыстырғанда, берік тотықтарға қатысты диссоциациялық механизмді елемеуге негіз берді.

Химиялық реакциялар, атап айтқанда тотықтардың қатты фазалық редукция реакциясы процестің диссоциациялық бөлігінсіз қарастырылды. Сонымен бірге, кристалды химиялық ауысулар химиялық реакцияның механизміндегі көшкіндік звеносының бір бөлігімен қалдырылған болатын.

Белгілі болғандай, осы сияқты ауысулардың қатты фазада топохимиялық сипаттамасы болады екен, яғни кристалдардың жаңа орталықтарының пайда болуы мен өсуі әдетте, қарастырылып отырған қосылыстың сыртқы немесе фазааралық шекарасында болатын бөлшектердің әсерінен жүреді. «Бөлшектер» деп, атомдар мен молекулаларды айтқанда, жанасудың (түйісудің) тікелей өз бетімен болуына талап қою параллельді пайда болады. Яғни, әсер етуші компоненттердің атомдары мен молекулалары тікелей түйіс (контакт) болған жағдайда ғана қатты фазалы қосылыстың кристалл торына әсер етуі мүмкін.

Өздерінің физикалық қасиеттері бойынша газдың молекулалары анағұрлым қозғалғыш бөлшектер болғандықтан, газдың адсорбциясы жоғары бағаланады. Сонымен бірге, тәжірибеде металтермиялық (редукциялау) деп аталатын реакциялар кездеседі, мысалы

$$2MnO + Si = 2Mn + SiO_2 \qquad (4.25)$$

Классикалық теориялы көріністер бойынша осы реакцияның өрбуі MnO тотықтарынан Si біркелкі таралуы мен тікелей түйісуін қамтамасыз ететін сұйық фазалық процестерді ұйымдастыруға негізделген. Көрініп тұрғандай, тікелей түйісу де реакцияның жүзеге асырылуының шарты болып табылады.

Соңғы бірнеше жылда темір, марганец тотықтарының және басқа металдардың осыған ұқсас металтермиялық редукция реакциялары қатты фазада да, оның үстіне реагенттерді араластыру сияқты оның қабаттарының кеңістіктегі бытыраңқы орналасқандығы жағдайында да жүзеге асырылды.

Редукционер-металл ұшқыш емес және адсорбирлеуші зат болмағандықтан, қабаттардың кеңістіктік бытыраңқылығы атомдар мен молекулалар деңгейінде тікелей түйісті болдырмайды. Осыған қарамастан, химиялық реакциялардың – металды Si мен Al қабаттардың жағында SiO_2, Al_2O_3 және басқаларының пайда болуымен MnO және FeO қабаттарының жағында металды Mn пен Fe пайда болуы оттегінің нақты тасымалдануы, яғни тотықтардың диссоциациясы туралы хабар айтады.

5. МЕТАЛДАР РЕДУКЦИЯСЫНЫҢ ПРОЦЕСТЕРІ

Металлургиялық процестер бойынша арнайы әдебиеттерде халықаралық «редукция» деген терминнен орыс тіліне аударылған металдардың «тотықсыздандыру» («восстановление») деген ұғым таралған.

Бірқатар техникалық және әсіресе металлургиялық әдебиеттерде орыс тілінде металдардың «редукциясы» да қатар қолданылады, осы жұмыста «тотықсыздандырудың» («восстановление») орнына бастапқы «редукцияны» алуды мақсатқа сәйкес деп есептедік, әсіресе ол «восстановления» терминін қолданғандағы жиі болатыны сияқты, басқа тілге аударғанда бұрмаланбайды.

«Редукция» немесе «восстановление» ұғымдарының антонимі «тотығу» («окисление») болып табылады, ол тотыққан-тотық түбірінен шығады. Бірақ, соңғы 20 жылда орыстың техникалық әдебиетінде «тотыққан» («окисель») сөзінің орнына «тотық» («оксид») деп еуропалық елдердің әдебиетіндегідей жазып жүр. Бірдей терминдерді қолдану өзара түсіністікке пайдалы ғана емес, сонымен қатар арнайы әдебиеттің аудармасын жеңілдетеді.

Осы қағидатты ұстана отырып, әрі қарай осы мәселе бойынша «редукция» терминін қолданып түсіндіретін боламыз.

5.1. Редукциялы процестердің теориялық негіздері

Атмосфера және параметрлер (температура мен қысым) күйінің әсерінен жасалған металдардың табиғи қосылыстары тұрақты жағдайда болады. Шаруашылықтың белгілі бір бөлігінде (құрылыста) бұл табиғи қосылыстар, олардың химиялық байланысы өзгеріссіз пайдаланылуы мүмкін. Шаруашылық жүргізудің техникалық деңгейінің өсуі табиғи ресурстардың негізінде ерекше қасиеттері бар жаңа материалдар алу қажеттілігін талап етеді. Материалдардың жаңа және ерекше қасиеттерін олардың химиялық қосылыстарынан таза зат шығару арқылы анықтап отыруға болады. Осы заттарға, ең бірінші болып металдар жатады. Затты металл түрінде алу үшін, оларды табиғи қосылыстардан – тотықтардан, сульфидтерден,

карбонаттардан және сульфаттардан босату қажет. Яғни, оттегіге, күкіртке, CO_2 мен SO_3 қатысты осы металдарға қарағанда анағұрлым белсенді келетін басқа заттармен редукциялық реакцияларды ұйымдастыру керек. Табиғатта темір және темірлі топтардың металдары тотықты түрде болғандықтан, оларға қатысты, металдан гөрі оттегіге жақындығы тым жоғары белсенді реагенттер редукционер бола алады.

Белсенді реагенттердің ішінде газ тәрізді екеуінің – **CO** мен $\mathbf{H_2}$ және бір қатты – **C** реагентінің тәжірибелік мәні зор. Бірақ, олардың өзара әрекеттерінің реакциясы температураға, газдардың қысымына және әсер етуші реагенттердің күйлеріне тәуелді белгілі бір шарттарда басталады. Газ тәрізді реагенттер екі атомды газдардан тұрады. Олар металл тотықтарымен өзара әрекетте болғанда, оттегінің бір атомын өзіне қосып ала отырып, үшатомды газдарға – $\mathbf{CO_2}$ мен $\mathbf{H_2O}$ айналады. Металдардың тотығы әдетте қатты денеде болады. Олардың қатты күйінің физика-химиялық қасиеттері көптеген дәрежеде бөлшектердің өлшеміне, олардың кеуектілігіне (қуыстылығына) тәуелді келеді.

Материалдың өңделетін қабаттары кендік дененің бөлшектерінің өлшеміне қарай ірікесекті (40 мм-ден көп), кесекті (40÷10 мм), дәнді (10÷1,0 мм), дисперсті (1,0÷0,075 мм), ультрадисперсті (0,075 мм-ден аз) болып бөлінеді.

Сонда, олардың редукционерден айырмашылығы сол, металдар тотықтарының өздері екі- және одан көп атомдардан тұруы мүмкін. Көпатомды тотықтар оттегі мен металдың әртүрлі сандық қатынастағы атомдарынан тұрады. Металдың тотыққандығы оттегінің металға – O/Me атомдық қатынасымен сипатталады. Көптеген металдар үшін, айталық, мына қатар бойынша – Me_2O_5; Me_2O_3; Me_3O_4; MeO бұл қатынас 2,5-нан 1,0-ге дейін өзгеріп отырады. Осы қатынастың көбеюіне қарай, оттегі мен металл атомдарының арасындағы байланыс энергиясы төмендейді. Сондықтан редукциялық процесс алғашында жоғары тотықтармен өзара әрекеттескенде басталады және жоғары тотықтардың жойылуына қарай төменгі тотықтарға көшеді. Кезінде академик А.А. Байков, осы заңдылықтарға сүйене отырып, металл тотықтарының айналуы біртіндеп көп сатылы болатындығы туралы ережені ұсынды:

$$Me_2O_5 \rightarrow Me_2O_3 \rightarrow Me_3O_4 \rightarrow MeO \rightarrow Me \qquad (5.1)$$

Термодинамика үшатомды газдардың – CO_2 мен H_2O редукциясы процесінде пайда болатын молекулалардағы байланыс энергиясына тең сияқты, тотықтардың молекулаларындағы, олардың біртіндеп айналуындағы байланыс энергиясының өзгеруін ескереді. Көрініп тұрғандай, металдар тотықтарының редукциясы редукционердің тотығуына және газ тәрізді тотықтардың пайда болуына әкеледі.

Пайда болатын үшатомды газдардың байланыс энергиясы немесе диссоциациясы, бастапқы тотықтардыкімен салыстырғанда, реакцияның тепе-теңдігі басталады. Реакция кері қайтымды сипат алады. Химиялық реакция жүрген кезде термодинамика «қатты» атомдық және молекулярлық бөлшектер шегінде өтетін салмақ (масса) алмасуды қарастырады. Осында, «қатты» бөлшек терминінің астары есебінде, бөлшектердің кристалл торы олардың химиялық қосылысының молекулярлық формуласына қандай да бір бұрмалаусыз қатаң сәйкес келуі тұспалданады.

Шындығында кристалл торларының нақты бөлшектерінде аномалиялық бұрмаланулар болады, олар бос орындардың (вакансия) концентрациясы деген атаумен сипатталады. Оларды бір қосылыстан басқасына өткізудің энергетикалық шығынды немесе пайдалануын қатаң сақтауы керек. «Қатты» бөлшектің қозғалысы энергетикалық баланспен (тепе-теңдікпен) бағаланады және энергия сақтау заңына сәйкес келеді. Әрекет етуші заттардың жаппай арақатынасы энергетикалық тепе-теңдіктің тұрақтысымен анықталады. Әрекет етуші заттардың күйі реагент шығынының өзгерісіне едәуір дәрежеде себепші болады, сонымен бірге, реакция өнімдерінің табиғатына және пайда болу жылдамдығына әсер етеді.

Жүйе күйінің параметрлері шамасына байланысты, қажетті бағытта реагенттің меншікті шығынын және алынатын өнімнің бірлігіне қажетті энергияны өзгертуге болады. Бұл көрсеткіштерді реагенттердің өзара әрекетінің механизмі мен кинетикасының заңдылықтарын пайдалана отырып анықтауға болады. Реагенттер арасындағы салмақ алмасудың механизмі мен кинетикасын зерттегенде термодинамикадан айырмашылығы, атомдар мен молекулаларды «қатты» бөлшектер деп емес, серпімді бөлшектер деп қарастыруға болады. Шындығында,

реагенттер бөлшектерінің арасында өзара әрекет жүретін әрбір бөлшек белгілі бір күшті өріспен қоршалған. Серпімді бөлшектің күшті өрісі кристалл торында алған орнына байланысты бірдей болмауы мүмкін. Әрине олардың өзара әрекеті қозғалыстағы электрондар орбитасының тек ғана саны арқылы жүреді. Осы күні электрондарды бірдей өлшемді, зарядты, массалы қарапайым (элементар) бөлшек деп санайды.

Сондықтан «қатты» қарапайым бөлшек деп атомдар мен молекулаларды емес, электрондарды қарастыруға болады. Сонда, осы көріністен реагенттердің өзара әрекеттерін атомдық немесе молекулярлық емес, электрондық деңгейде мақсатқа лайықты қарастыруға болады.

Химиялық реакциялардағы атомдар мен молекулалардың өзара әрекеттері әдетте, электрондық орбиталардың өзара әрекеті және электрон алмасу арқылы басталады. Атомдық немесе молекулярлық алмасу процестің аяқталу кезеңі болып табылады. Физика мен химияның іргелі заңдары заттың табиғатын атомдардың құрылысы негізінде анықтайды.

Атомдардың сыртқы бөлінбейтін бөлшектері электрондар болғандықтан, олардың орталықпен (протонмен) байланысының сипатын (байланыс күшін) әртүрлі атомдардың өзара әрекеттесуінің мүмкіндігімен анықтайды.

Химияда заттың *электртерістігі* деген ұғым бар, ол атомдардың немесе молекулалардың сыртқы орбаталарына электрондардың үстеме санын қосып алу мүмкіншілігімен сипатталады. Осындай заттарға оттегі, күкірт, фтор жатады. Дегенмен, әртүрлі заттар атомдарының арасындағы электрондық алмасуы мен электртерістігі теріс сипат алады. Әртүрлі атомдардың өзара әрекетінің сипаттамасы үшін *электронды потенциал* деген ұғым енгізу мақсатқа лайықты болып отыр.

Атомдардың табиғатына байланысты бір-біріне қатысты теріс және оң *электронды потенциалы* болады. Электронды потенциалының айырмашылығы атомдардың молекулаға бірігуіне әкеледі, көбіне потенциалдың бұл айырмашылығы жүйенің жай-күйі (температура, қысымның) өзгеруінің әсерінен пайда болады немесе өсіп өнеді. Температураның көтерілуі атомдардың барлық түрінің орбитасындағы кинетикалық

энергияның әртүрлі дәрежеде көбеюіне әкеледі. Мысалы, температураны бір ғана шамаға көбейткенде, көміртегінің атомдары электрондарды эмиссирлейді, ал оттегінің атомдары оларды барынша мықты ұстап тұрады және анағұрлым көп кинетикалық энергиясы бар үстеме электрондарды тартып алуы мүмкін. Бұл жағдайда оттегі атомдарының теріс, ал көміртегі атомдарының – оң электрондық потенциалы болады.

Жүйеге сыртқы энергияны (температураның көтерілуі арқылы) жеткізу электрондардың кинетикалық энергиясын көбейте отырып, кристалдық тордағы атомдардың жағдайын нашарлатады. Кейбір атомдардың басқасына байланысты орын ауыстыруына дейін жеткізеді, ол ақырында бір түрдің химиялық қосылысы диссоциациясының серпімділігін біршама көтеруге әкеледі. Басқа түрдің атомдары немесе химиялық қосылыстардың күйі де осындай өзгеріске ұшырайды. Қоздырылған бөлшектердегі (атомдардағы) және әртүрлі химиялық қосылыстардағы электрондық потенциалдың айырмашылығы олардың қайта бейімделуіне әкеледі. Сонымен, бұл қоздырылған бөлшектер (атомдар) алғашқы және жаңа химиялық қосылыстардың арасында қалады және олардың жағдайы бастапқы химиялық қосындыға қарағанда, жаңа молекуладағы соның әсерінде болатын реагенттердің электрондық потенциалының анағұрлым жоғары айырмасымен анықталады.

Көріп отырғандай, химиялық реакцияның басталуына, әдетте, реагенттердің өздеріндегі сыртқы энергия импульстарының әсерінен болатын ішкі айналымдары бастау алады. Ең алдымен, бұл сыртқы әсерлерді өздерінің қозғалысының жылдамдығын, электронды орбитасының немесе бұлтының тығыздығын көбейте немесе азайта отырып, біріншіден электрондар қабылдайды. Электрондардың кинетикалық энергиясын өзгерту арқылы кристалл тордағы атомдардың, кристалдық тордағы адсорбирленген молекулалардың, сонымен қатар қатты редукционерлердің жақын жатқан атомдарының ығысуы жүреді. Осындай деформацияның немесе тепе-теңдік жағдайынан бөлшектердің жылжуы нәтижесінде атомдар мен молекулалар өзара әрекеттесуге көбірек белсенділік (позиция) танытады. Металдардың тотықтары, біздің зерттеулеріміздің

объектісі есебінде, химиялық реакциялардың жүзеге асырылуына дейін сол сияқты ішкі ауысуларға ұшырайды.

Күйдің дайындалған өзгерістерінің мынадай негізгі бөлімдерін (звеноларын) атауға болады:

1) тотықтағы оттегі атомдарының кейбір бөліктері мен металл арасындағы химиялық байланыстың үзілуі немесе нашарлауы;

2) тотықтардың жаңа анағұрлым төмен фазасының және бос немесе нашар байланысқан оттегі атомдарының пайда болуы немесе құрастырылуы;

3) фаза бөлімдерінің шекарасында босатылған оттегінің адсорбциясы немесе хемосорбциясы;

4) босатылған хемосорбирленген немесе адсорбирленген оттегі атомдарының жинақталуы және O_2 молекуласының пайда болуы;

5) фазалар бойынша тотықтардың кристалл торларының біртіндеп қайта құрылуы.

Бұл ішкі айналулар сыртқы энергияның әсерінен жүреді және химиялық реакцияның дайындық бөлімі болып табылады.

Редукционер сияқты, екінші реагент сондай-ақ, сыртқы энергияның әсерінен температура көтерілуіне және олардың белгілі бір бөлігін фаза бөлімінің шекарасында шығарып тастауына, оттегінің адсорбирленген атомдарының орналасқан тасқында редукционерлердің атомдары мен молекулаларының бағдарлануына (ориентациясына) қарай электрондардың кинетикалық энергиясын көтерумен аяқталатын ауысуларға ұшырайды. Сөйтіп, дайындауға арналған айналулардың нәтижесінде реагенттер жүйеде екі қарама-қайшы немесе жұп орын (позиция) алады – бір жағынан донор болып және екінші жағынан – электрондардың акцепторы болады.

Барлық реагенттер, қатты және сондай-ақ, газ тәрізді жағдайда электрондардың доноры болады, ал тотықтар – оларды жұтатын акцепторлар болады. Бұл айнымас ережелер келешекте редукциялық процестердің механизмі мен кинетикасын дәлелдеп ашып береді.

Металл тотығы мен редукционердің өзара әрекеттерін қарастыра отырып, олардың арасында реакция жүргенде тотық металға немесе төменгі тотыққа айнала отырып, оттегіден

босайтындығын, ал редукционердің өзіне оттегін қосып алып тотығатынын байқаймыз. Сондықтан металл редукциясы бірмезгілде екінші реагент болып табылатын редукционердің тотығуын да білдіреді. Бір жағынан металдың және басқа жағынан редукционердің аралығында оттегінің үлестірілуі – оттегіге тиісті реагенттің химиялық біріктілігінің қабылданған ұғымына жалпы байланысты болады. Егер бастапқы тотықта металдың оттегіге редукционерден гөрі химиялық біріктілігі аз болса, онда ол редукцияланады, ал егер көп болса, онда редукция жүрмейді. Оттегіге біріктілік элементтерден тотықтың пайда болуының термодинамикалық потенциалымен бағаланады. Осындай бағалануға сәйкес, редукцияның жүру мүмкіндігін ΔG^0 (изобарлы потенциалдың) шамасын мына екі реакция үшін салыстырып анықтауға болады:

$$2Me + O_2 = 2MeO \qquad (а)$$

$$2B + O_2 = 2BO \qquad (б) \qquad (5.2)$$

мұндағы **Ме** және **В** – сәйкесінше, металл және редукционер. Химиялық таза заттардың өзара әрекеттерін ескере отырып, Ме мен В оттегіге химиялық біріктілігінің шамасын төмендегі теңдеулермен анықтауға болады:

$$\Delta G^0_a = -RT\ln K_{ра} = - RT\ln(P_{O_2})_{MeO} \qquad (5.3)$$

$$\Delta G^0_a = -RT\ln K_{рв} = - RT\ln(P_{O_2})_{BO} \qquad (5.4)$$

мұндағы **R** – молярлық газды тұрақты = 8,3144 Дж/моль·град;

$(P_{O_2})_{MeO}$ мен $(P_{O_2})_{BO}$ – MeO мен BO тотықтары диссоциациясының серпімділігі.

Заттың оттегіге біріктілігі жоғары болған сайын, оның тотығының изобарлы потенциалы біраз төмен болады, яғни ΔG^0 көбірек теріс мәнге ие.

Осыдан шығатыны сол, редукциялық реакцияның

$$MeO + B = Me + BO_{(г)} \qquad (5.5)$$

жүру мүмкіндігінің шарты мына теңсіздіктер болып табылады:

$$\Delta G_{в}^{0} < \Delta G_{а}^{0} \quad \text{немесе} \quad /\Delta G_{в}^{0}/ < /\Delta G_{а}^{0}/ \qquad (5.6)$$

Металдың осындай тотығына қатысты редукционердің изобарлы потенциалының шамасы, оның редукциялық потенциалын бағалауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бастапқы және пайда болатын тотықтар диссоциациясы серпімділігінің критерийі бойынша металл пайда болу бағытында редукциялық реакцияның шарттарын төмендегідей бағалауға болады, яғни

$$(P_{O_2})_{ВО} < (P_{O_2})_{МеО} \qquad (5.7)$$

Пайда болатын тотық диссоциациясының серпімділігі металдың бастапқы тотығы диссоциациясының серпімділігінен аз болған жағдайда редукциялық реакцияның жүруі мүмкін. Осыған ұқсас жолмен әртүрлі металдардың тотықтарын да салыстыруға болады. Тотықтардағы оттегі мен металдың химиялық байланысының көбеюімен олардың диссоциациясының серпімділігі азаяды. Диссоциациясының серпімділігі аз болатын металл жасаушы тотықтар диссоциациясының серпімділігі көп металл тотықтарына қарағанда редукционер болып саналады. Сол бір металл әртүрлі атомдық қатынаспен О/Ме тотық жасайтындықтан, полиморфты айналымдардың кейбір деңгейлерінде диссоциация серпімділігі қатты өзгереді. Мысалы, (5.1) сатылы айналымдағы жоғары тотықтардың төменгіге дейінгі айналымдары диссоциация серпімділігінің төмендеуімен ере жүреді.

Диссоциация серпімділігінің анағұрлым көп мәні Me_2O_5 жоғары тотығына және төменгісі – МеО төменгі тотығына сәйкес келеді. Бұл ережені бір ғана металдың тотықтарына қолдануға болады. Табиғаты бір төменгі тотық (МеО) немесе металл (Ме) мына реакциялар бойынша сол металдың жоғарғы тотықтарының редукционері бола алады:

$$Me_2O_5 + MeO \leftrightarrow 3Me_2O_3 \qquad (5.8)$$

немесе

$$Me_2O_5 + Me \leftrightarrow 5MeO \qquad (5.9)$$

Бұл реакциялар газды фазаны жасамай-ақ қатты фазалық болады, қайтымды және олардың тепе-теңдігіне тотықтар күйлерінің параметрлері – температурасы және құрамымен қол жеткізіледі. Мысалы, металды темір гематитке қатысты барынша белсенді редукционер болып табылады және 700÷800 ^{0}C гематит пен $Fe_{МЕТ}$ өзара әрекеттескенде Fe_3O_4 және FeO айналады. Редукциялық процестердің мақсаты тотықтардың металдар алуға дейінгі әбден толық айналуында болып отыр. Сондықтан редукцияның ақырғы реакциясы мына сатыда MeO → Me жүзеге асырылады. Ақырғы мақсатқа жету MeO диссоциациясының тығыздығын еңсеруіне сәйкес келеді.

Тотықтық айналулардың осы сатысында әртүрлі металдардың оттегімен химиялық байланысы беріктігінің мәндері тіптен бөлек болады. Осы байланыс күшінің шамасы бойынша немесе оның кері мәні – диссоциация серпімділігі бойынша металдарды *жеңіл-*, *орташа-* және *қиын* редукцияланатындар деп шек қойып айыруға болады.

Металдардың тотықтарын осы өсу тәртібінде бөлуге болады: Ag_2O; CuO; NiO; PbO; ZnO; FeO; MnO; CrO; VO; SiO; TiO.

Аталған тотықтардың ішінде: CrO; VO; SiO; TiO атмосфералық жағдайда болмайды. Шихтаның құрамында бұл металдар әдетте, берік тотықтар түрінде: Cr_2O_3; V_2O_5; SiO_2 және TiO_2 беріледі. Тәжірибелік есептерде әдетте дәл осы тотықтардың байланыс энергиясы қолданылады. Төмен тотықтардың пайда болуы жоғары температурада (>1500 ^{0}C) және металдардың кейбіреулері үшін өте аз уақытта жүреді. Дегенмен, барлық металдардың редукциясы ақырында төмен тотықтар жасалу сатысы арқылы металға дейін жүреді. Металдар тотықтарының орналасу қатарынан анағұрлым оңай редукцияланатын металдар күміс, мыс және никель екендігі көрініп тұр. Қорғасын, мырыш, темір *орташа* редукцияланатын металдарға жатады.

Марганец, хром, ванадий, кремний, титан *қиын* редукцияланатындар болып табылады. Сонымен бірге, темірдің, марганецтің, хромның, ванадийдің тотықтары жоғарғыдан төменгіге дейін полиморфты күйде болады. Мысалы, марганецтің және ванадийдің тотықтарының айналуларының сатылары төртеуден болады:

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn \qquad (5.10)$$

$$V_2O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V_3O_4 \rightarrow VO \rightarrow V \qquad (5.11)$$

Осы металдардың төменгі тотықтардан қиын редукцияланатындығына қарамастан, олардың жоғарғы тотықтары диссоциациясының серпімділігінің мәні барынша жоғары болады. Мысалы, марганец пен ванадийдің жоғарғы тотықтары редукционердің қатысуынсыз 800^0C температура шамасында күйдіргенде, мына реакциялар бойынша оңай диссоциацияланады:

$$3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2, \qquad (5.12)$$

$$V_2O_5 \rightarrow V_2O_3 + O_2 \qquad (5.13)$$

Көрініп тұрғандай, берілген температурада диссоциацияның жоғары серпімділігі жүйеде бос оттегінің белгілі бір артықшылығын жасайды.

Бұл жүйеде редукциялық реагент болғанда қандай реакция жүрер екен деген сұрақ туындайды. Әрине, тіпті ең нашар редукциялық реагент (мысалы, CO) оттегімен мына реакция бойынша сөзсіз өзара әрекеттеседі:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (5.14)$$

Бұл марганецтің редукциясы $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ сатысында көміртегі тотығымен қайтымсыз CO_2 жасай отырып жүреді.

$$3MnO_2 + 2CO = Mn_3O_4 + 2CO_2 \qquad (5.15)$$

Марганецтің көміртегі тотығымен редукциясы айналудың келесі сатыларында $Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$ тіпті 1000^0C қиындап кетеді.

$Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ сатысында аздаған CO_2 жасала отырып мына реакция жүреді:

$$Mn_3O_4 \rightarrow nCO = 3MnO + CO_2 + (n\text{-}1)CO \qquad (5.16)$$

Бірақ, көрініп тұрғандай, CO-ның артықшылығы көп болады.

Соңғы $MnO \rightarrow Mn$ сатысына келетін болсақ, онда адсорбциондық-автокаталитикалық механизмнің 3-ші тармағына қарама-қарсы, яғни газ тәрізді редукционерлер CO - да емес, H_2 -де емес, осы тотықтың оттегісін «қосып ала» алмайды. Жалпы, екіатомды газ тәрізді редукционерлер мықтырақ мынадай тотықтармен - MnO, Cr_2O_3, CrO, SiO_2, TiO_2 реакцияға түсе алмайды. Екіатомды газды редукционерлердің *қиын* редукцияланатын металдарды олардың тотықтарынан редукциялауды жүзеге асыруға қабілетсіздігінің себебін түсіндіру үшін, әсер етуші тотықтың сондай газды тәрізді тотық жасаушымен диссоциациясы серпімділіктерінің салыстырмалылығы туралы ереже іске кіріседі.

Екіатомды редукциялық газ бен металл тотығының өзара әрекеті реакциясының нәтижесінде үшатомды газ-реакция өнімі жасалуы керек. Жүйенің осы температурасында, осы металдардың редукциясы жалпы мүмкін болатын температурада, үшатомды газ диссоциациясының серпімділігі, мысалы, CO_2 салыстыруға келеді немесе тіпті MnO диссоциациясының серпімділігінен де жоғары (Cr_3O_4, CrO және басқалары).

Газды редукционер, егер тотықтар CO_2 немесе H_2O диссоциациясының серпімділігінен жоғары деңгейіне дейін диссоциацияланбаса, мықты байланысқан тотықтардан оттегіні «тартып ала алмайды». Осында редукциялық процестің диссоциациялық кезеңдерін елемейтін белгілі адсорбциондық-автокаталитикалық механизмінің кемшілігі болмаса, ашықтан-ашық (күдіксіз) шектеулілігі көрініп тұр.

Адсорбциондық-автокаталитикалық механизм бөлшектердің өзара әрекетінің молекулярлық деңгейінің негізінде жасалған. Шындығында, атомдар мен молекулалар аралығындағы өзара әрекет механизмі, жоғарыда айтылғандай, реакцияға қатысушы әрбір компонент бөлшегінің энергетикалық күй өзгеруінің электрондық деңгейінде жатыр.

Авторлар адсорбциондық-автокаталитикалық механизмнің әсері қандай шектердегі және қандай тотықтармен өзара әрекеті үшін әділ екендігін айтпай отыр. Олар механизмнің әмбебаптығына үміттенеді. Бірақ, тәжірибе көрсеткеніндей, газ

тәрізді редукционерлер (бұл жерде: H_2 және CO газдары туралы айтылып отыр) анағұрлым мықты тотықтарға қатысты, газ тәрізді өнімдер (H_2O, CO_2) жасайтын тотықтарға қарағанда, редукциялық реагенттің рөлін орындай алмайды. Осыған байланысты, барлық қиын редукцияланатын металдар өздерінің мықты байланысқан тотықтарынан қатты көміртегімен редукциялануы мүмкін. Бұл біріншіден, қарапайым көміртегінің жоғары редукциялық потенциалы болатындығынан, екіншіден, ол мықты тотықтармен өзара әрекеттескенде, диссоциация серпімділігі бастапқы мықты тотық диссоциациясының серпімділігінен әлдеқайда аз болатын реакция өнімі – екіатомды газ CO жасайтындығымен түсіндіріледі.

Редукция процестерінің айтылған талдауынан, ортақ теориялық жағдайлармен қатар, масса айырбастау негізінде, жеке алғанда редукция реакцияларының негізінде диссоциациондық-адсорбциондық механизм жатқандығы, ол туралы бұдан әрі тарауларда толығырақ айтылады. Бұдан басқа, диссоциацияны кез келген масса алмастыру реакциясының бөлінбейтін кезеңі деп қарастыруға болады.

(5.5), (5.15), (5.16) реакциялардың жүру нәтижесінде металды және газ тәрізді фаза жасалады: металдық негіз жаңа конденсирленген фазаға өтеді, ал оттегі әрқашан да газды фазаға өтеді. Сондықтан металдың тотықтарынан олардың редукциясын қарастырғанда, шихтаның «*газдалған* және *газдалатын оттегісі*» деген терминді қолдану әбден орынды.

Реакция жүру процесіндегі шихтаның бірлігінен (1кг) газ тәрізді күйіне CO, CO_2 немесе H_2O түріне нақты өткен оттегінің саны *газдалған* оттегі болып табылады. Шихтаның *газдалатын* оттегісі деп, 1 кг шихта тотықтарындағы, газды фазаға өтуге нақты мүмкіндігі бар оттегінің санын атаймыз.

Редукциялық процестің жүру сатысы жалпы алғанда редукцияның дәрежесімен бағаланады. Бұл термин газданған оттегі салмағының 1 кг шихтадан газдалатын оттегінің салмағына қатынасымен өрнектеледі. Оның сандық мәні әрқашан бірден аз екендігі анық, яғни

$$R = \frac{\Delta O_{(г)}}{O_{(жалпы)}} \leq 1 \qquad (5.17)$$

Темір мен болат металлургиясында процестің барлық сатысында темір басты компонент болып саналады. Редукциялық процестерді ұйымдастырғанда темір тотықтарының редукционерлермен (CO, H_2, C) өзара әрекетіне негізгі көңіл бөлінеді. Сонда темірдің редукциясының дәрежесі анықтаушы мәнге ие және (5.5) теңдеуі тек темір тотықтарына қатысты болады. Егер күрделі заттар арасындағы салмақ ауысымдық реакцияны жүйенің донорлық және акцепторлық құрастырушыларының өзара әрекеті ретінде қарастыру қабылданған болса, онда газ тәрізді заттармен алмасу газдың парциалды қысымы мен «донордың» және «акцептордың» шекарасы айырмасының есебінен заңды түрде жүреді.

Осында, адсорбциондық-автокаталитикалық механизмнің осы кітаптың 3-ші тармағында айтылған жағдайдағы акцептор рөліндегі редукционер донордан (мысалы, тотықтан) атом немесе молекуланы «жұлады» деудің өзі қателік болады. Тотық-донордың энергетикалық өрісіндегі акцептор-редукционердің болуы оттегінің металмен байланысының күйіне әсерін әлдеқашан тигізеді. Осында, әрине кристалл торында осыған дейін тепе-теңсіздік жағдайында, яғни кристалл торының ақаулы түйіндерінде болған бөлшектерге ең көп әсер етіледі. Көлемнің бірлігіндегі кристалдық тор ақауларының концентрациясы немесе бастапқы қатты фазалық компоненттің салмағы, әрине, бөлшектердің өлшемдері азайған сайын, яғни оның ұсақталғанына қарай бірте-бірте үдемелі көбейеді.

Қатты фазалық реагенттің салмақ бірлігіндегі кристалдық тор ақаулары шоғырлануының көбеюі, реакцияны бәрі бір реакция өнімін аз энергия шығынымен жасау жағына қарай ысырады. Редукциялық процестерді ұйымдастырудың басты мақсаты металды анағұрлым толық алу болғандықтан, қолданылатын редукционердің өтетін затқа қатысты яғни, осы жағдайда оттегіге белсенділігі маңызды орын алады.

Осыдан, редукционердің белсенділігін шығындалатын реагент-редукционердің бірлігіне шихта тотығынан газдалған оттегінің санымен бағалауға болатындығын көреміз. Жоғарыда

айтылғандай, газ тәрізді редукционерлер (CO, H_2) тотықтармен өзара әрекеттескенде, реакцияның газ тәрізді өнімдері есебінде үшатомды газдарды: CO_2 мен H_2O жасайды. Сол себепті, газ тәрізді редукционерлерді қолдану дәрежесін бағалау газды қоспадағы үшатомды газдың көлемдік үлесі арқылы көрсетілуі мүмкін.

(5.15) және (5.16) реакцияларынан көрініп тұрғандай, газды редукцияда газды фазаның көлемі өзгермейді, тек газдың құрамы өзгереді. Сондықтан сәйкес келетін газ-редукционерді қолдану дәрежесін мына қатынаспен өрнектеуге болады:

$$\eta_{CO} = \frac{CO_2}{CO_2 + CO} \qquad \text{және} \qquad (5.18)$$

$$\eta_H = \frac{H_2O}{H_2O + H_2} \qquad (5.19)$$

Беріліп отырған өрнектерден көріп отырғанымыз, газды редукционерді қолдану дәрежесі тек ғана бастапқы газ-редукционер (CO немесе H_2) толық үшатомды газдарға айналғанда, яғни CO = 0 және H_2 = 0 болғанда, бірге тең болады. Бұл шарт газдардың тотықтарымен, яғни әлсіз химиялық берік тотықтармен немесе диссоциациясының серпімділігі жоғары қайтымсыз реакциясында орындалуы мүмкін. Мысалы, темірдің тотықты фазаларының: Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO ішінде гематит ең әлсізі және газбен редукцияланғанда реакциясы қайтымсыз өтеді:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 \qquad (5.20)$$

Сондықтан реакцияның осы кезеңінде CO-ның қолдану дәрежесі бірге жақындауы мүмкін. Магнетит және вюститтің мықтырақ тотықтарының редукциясында реакция қайтымды жүреді, яғни CO-ның анағұрлым артықшылығымен өтеді, ол CO газын қолданудың дәрежесін 0,3÷0,4 дейін төмендетеді. Егер CO газының қолданылу дәрежесін редукция реакциясына кететін көміртегінің шығыны ретінде қарастырылса, онда (5.18) өрнегі CO газының құрамындағы көміртегінің қолданылу дәрежесіне де сәйкес болады.

Қатты көміртегіні тікелей редукционер ретінде қолдану газды редукционерлерден қатты айырмашылығы болады. Біріншіден, қатты көміртегі салмақтық өлшем бірлігімен шығындалады, екіншіден, қатты көміртегі металл тотықтарымен өзара әрекеттескенде бірмезгілде немесе біртіндеп екіатомды CO және үшатомды CO_2 газдарын жасайды. Оған қоса, осы температурада қатты көміртегінің тотықтарымен өзара әрекеттесуінің реакциялары қайтымсыз болып табылады.

Бұл дегеніміз, әрбір өзара әрекеттесетін көміртегінің атомы тотықтан біреуден кем емес оттегінің атомын өзіне қосып алатындығын білдіреді. Көміртегінің белгілі бір бөлігі оттегінің екі атомын (CO_2) қосып алуы мүмкін. Осындай атомдардың үлесі тотықтар диссоциациясының серпімділігі көбейген сайын артады. Осыны ескере отырып, көміртегінің қолданылу дәрежесін мына өрнекпен бағалауға болады:

$$\eta_C = \frac{2CO_2 + CO}{CO_2 + CO}, \qquad (5.21)$$

мұндағы CO_2 және CO – реакциясының газ тәрізді өнімдерінің құрамы, %.

(5.21) теңдеуіндегі алымы газдалған оттегі атомдарының санын білдіреді, ал бөліміндегі – реакцияларға шығындалған көміртегі атомдарының саны. Байқағандай, $CO_2>0$ шартында көміртегіні қолдану дәрежесі бірден жоғары бола бастайды және $CO_2=0$ тең болғанда $\eta_C = 1$.

Металдар тотықтары диссоциациясының серпімділігі жоғары болғанда (мысалы, мыстың, никелдің тотықтары), олардың қатты көміртегімен редукциясында CO_2 концентрациясы үлкен шамаларға ~80÷90 % жетеді.

Сонда $\eta_C \approx 1{,}8 \div 1{,}9$ тең болады. Тотық диссоциациясының серпімділігі аз болғанда (мысалы Cr_2O_3; TiO_2), реакция жүруінің нәтижесінде негізінен CO≈90÷100 % газ пайда болады. Сонда $\eta_C \approx 1{,}1 \div 1{,}0$ тең болады. Бұл газды редукционерлерге қарағанда қатты көміртегі редукционер ретінде өңделетін тотықты материалдың химиялық беріктігіне байланысты,

$\eta_C \approx 1{,}0 \div 1{,}9$ шектегі дәрежемен қолданылатындығын білдіреді.

Газды редукционерлердің қолданылу дәрежесі, белгілі болғандай, $\eta_{CO} \approx 0{,}35 \div 0{,}45$; $\eta_{CO} \approx 0{,}4 \div 0{,}5$ аралығында шектеулі. Сөйтіп, көміртегінің редукциялық реакцияларда қолданылу дәрежесі газ тәрізді редукционерлерге қарағанда 2÷4 есе жоғары екен.

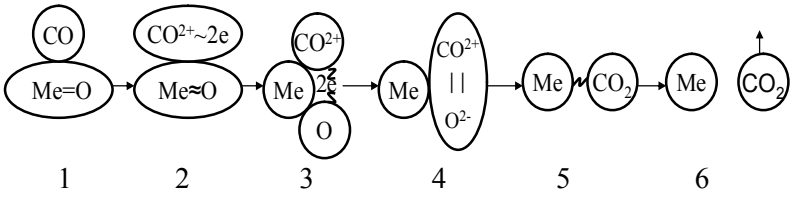
Оны тікелей қолдану редукциялық реагенттің аса көп үнемделуіне әкеледі. Бірақ, тәжірибеде осы үнемдеуге қалай қол жеткізу керектігі қатты фазалық процестерді ұйымдастыруға байланысты болады. Мәселе жаңа технологиялар дамуының келешегі процесті ұйымдастырудың дұрыс шешімдерінің дәл өзінде жатыр. Қатты тотықтар мен газ тәрізді редукционерлерден тұратын жүйедегі металдардың редукциясында газдың қозғалғыштығы мен оның қатты бөлшектерінің бетін адсорбцияның белгілі бір дәрежесімен жабу қабілеттілігін процестің артықшылығы деп есептеу қабылданған. Сонымен бірге, реагенттер арасындағы химиялық өзара әрекеттесудің табиғаты, басқадан емес, электрондық айырбастаудан тұрады.

Қатты фазада тотықтар металдарының иондары мен оттегіден тұратын кристалл торлары болады. Температураны көтеру, тотықтардың кристалл торларында болсын және редукционды газдардың молекуласында болсын, ең алдымен электрондар қозғалысының сипатына әсер етеді. Электрондардың энергиясын көтеру бір жағынан, олардың тығыздығын кристалл торының катиондарынан аниондарына қайта таратады және газды редукционерлердің коваленттi молекулаларының сыртқы қауызындағы жалпы электрондардың орбитасының радиусын кеңейтеді.

Кристалл торындағы электрондардың қайта таратылуы оның түрінің деформациясына әкеледі. Оттегінің металмен өзара әрекетінің ішкі күштерін әлсіретеді және егер олардың орбитадан алшақталған электрондары болса, онда сыртқы адсорбирленген молекулалармен, өзара әрекетінің күшін одан бетер ұлғайтады. Редукциялық газдардың адсорбирленген молекулалар электрондарының тасқыны тотық бөлшектерінің бетінде хемосорбирленген оттегілік қабатқа түскенде, сыртқы

қабаттан электрондардың түсуі тотықтың ішкі қабаттарынан түсетін электрондарға қарағанда, едәуір жеңілдейді және оттегінің атомдары хемосорбирленген қабаттан адсорбирленген қабатқа шығу немесе бос атомдар мен молекулаларға диссоциациялану үшін қосымша энергия алады.

Бұл айналымды сызбаша түрінде төмендегі тәртіппен көрсетуге болады 5.1-сурет:



5.1-сурет. Металдар тотықтарының бетіндегі біртіндеп айналулардың сызбасы

1 – тотық бетіндегі газдың адсорбциясы; 2 – жүйенің қызған күйі, металл мен оттегі және адсорбирленген газ молекуласының сыртқы қауызындағы электрондар байланысының әлсізденуі; 3 – тотықтың диссоциациясы және газдан электрондардың шығарылуы, электрондардың газбен және оттегімен тұтастығы; 4 – газ-редукционерден оттегіге электрондардың өтуі, иондардың (катион және анионның) пайда болуы; 5 – иондардың қосылуы, реакцияның газ-өнімінің молекуласының жасалуы; 6 – реакцияның газ-өнімінің десорбциясы

Металл тотығының сутегі молекулаларымен өзара әрекеті осыған ұқсас жүреді. Берілген сызбадан байқағандай, редукциялық салмақ ауысу мол энергияны сырттан енгізгенде, жүйенің ішіндегі энергия таратылуы өзгеруінің нәтижесінде болады. Негізінде тотықтың өзі таза тотықтырғыш (оттегі) редукциялық (металл) заттардан тұрады. Жүйеге сырттан енгізілетін газды редукционердің (CO мен H_2), үлкен редукциялық потенциалы болады, басқаша айтқанда, оттегімен байланысқан металға қарағанда, үлкен электрондық потенциалы болады.

Сырттан енгізілетін мол энергия оларға әртүрлі әсер етеді: бір жағынан тотықтағы металл мен оттегінің арасындағы байланысты әлсіретеді, басқа жағынан адсорбирленген

редукциялық газдардағы босайтын электрондар санын көбейтеді. Тотықтардағы химиялық байланыстардың әлсіреуі сонымен қатар, электрондардың кинетикалық энергиясының және олардың орбиталар радиусының көбеюі арқылы жүреді. Осы жерде оттегімен байланысқан металдан және адсорбирленген газдардан (CO және H_2) электрондардың бөлініп шығу жұмыстарын салыстыру күшіне енеді.

Жүйенің осы энергетикалық күйінде адсорбирленген газдардың редукционерлер ретіндегі өзара әрекеті тотықтан гөрі, олардан электрондардың шығу жұмысының мәні әлде қайда аз болғанда көрінеді, яғни газдар анағұрлым белсенді донарлық сапасын көрсетеді. Сондықтан тотықтан оттегі атом немесе молекула түрінде аса көп дәрежеде бөліне алады (яғни диссоциацияланады) және тотықтың сыртында адсорбирленген газдармен оңай жеткізілетін электрондардың тасқынын қарсы ала отырып, иондық күйге өтеді. Сонымен, тотықтардың тікелей бетінде оттегі мен редукциялық газдың иондарынан реакцияның газ тәрізді өнімдерінің пайда болуы жүреді:

$$O^{-2} + CO^{+2} = CO_2, \qquad (5.22)$$

$$O^{-2} + 2H_2^{+1} = H_2O \qquad (5.23)$$

Газ-редукционер болмағанда, бірақ басқа едәуір жоғары энергетикалық деңгейде иондардың пайда болуы металды оттегімен байланыстыратын тек ішкі электрондардың қайта таратылуының есебінен де жүреді.

Бірақ, бұл иондар электростатикалық өзара әрекетте болады. Оларды бөлу үшін, анод пен катоды бар электродты потенциалды салу керек және ол зат алудың электролизді әдісінде әлде қашаннан жүзеге асырылып жүр.

Беріктігі аздау металл тотықтарымен (темірдің, никелдің, мыстың, қорғасынның және басқаларымен) жүретін реакция үшін жоғарыда аталған редукционерлерден CO мен H_2 газды реагенттерін қолдануға болады.

Металдың анағұрлым берік тотықтардан (MnO, Cr_2O_3, V_2O_3, TiO_2, SiO_2 және басқалары) редукциясы үшін көрсетілген газды реагенттердің потенциалы жеткіліксіз. Сондықтан әдетте

олардың редукциясы үшін қатты көміртегіні қолданады. Жоғарыда мәлімделінген көзқарастағыдай, яғни электронды деңгейде редукциялық процестерді түсіну, көміртегінің макробөлшектерінің үстінде адсорбирлене алмау қабілетіне бола және диффузиямен тасымалдануының шектеулі мүмкіндігінен, редукциялық реакцияға тікелей қатысуының мүмкіндігі шектелгендігі туралы қалыптасқан көрініске айтарлықтай өзгеріс енгізеді. Осындай көрініс, тотықты материалдардың майда кесектерінен және кокстан тұратын макрожүйені қарастырғанда шыққандығын айта кету керек. Кокстың майда кесегі, сонымен бірге қатты көміртегі де адсорбирлене де, тасымалдана да алмайды деген алдын-ала түсінік жасалды. Бірақ, осындай жүйенің өзі дербес жағдай болатын.

Осыдан жасалған қорытындылар қатты көміртегінің қатысымен болатын редукциялық жүйелерге жалпыламай таратылды, ол қалыптасқан процестерді теориялық түйіндеу тәртібін өрескел бұзады. Егер еске алсақ, кесектелген шикізат пен кокстың қатысуымен редукциялық жүйе тасымалдау үшін бос кеңістікті және жылу-салмақ алмасуды қажет ететін, газ тәрізді редукционерлер мен энергия тасушыларды қолданудың техникалық шарттары бойынша жасалады. Қатты көміртегі-редукционері үшін осыған ұқсас талаптар жойылған. Қатты көміртегі ықшам, жоғары қуатты, тотықтарға қатысты жүйенің температурасын жоғарылатқан сайын, белсенділігі жоғары және оның электрондық эмиссиясы жоғары болады.

Қатты көміртегінің физика-химиялық ерекшеліктерін редукционды реакцияларда тиімді қолдану үшін газ тәрізді редукционерлердің талаптарынан басқа процестерді ұйымдастырудың сәйкес келетін әдістері қажет. Жүйе кесекті емес, майда және дисперсті материалдардан тұруы мүмкін. Осындай жүйе бөлшектерінің физика-химиялық өзара әрекетін процестің басқа жаңа аясына ауыстырады. Қоспалардың қабаттарында немесе тотықты және құрамында көміртегі бар реагенттердің араласпайтын қабаттарында олардың арасындағы реакцияның жылдамдығы берілген температурада бөлшектің диаметріне кері пропорционалды өседі.

Кесектелген материалды ұсақтау реакциялық бетті ашады, оның алаңын біраз кеңейтеді, беттік ақаулар мен қуатты пропорционалды көбейтеді.

Бұл факторлардың газ тәрізді редукционерлер үшін бос кеңістік пен шикізаттың кесектелгендігі сияқты, қатты көміртегі үшін де маңызы аз емес.

Газ тәрізді және қатты редукционерлермен реакцияны өрбіту үшін қойылатын техникалық шарттарды салыстыра отырып және олардың редукциялық процесті дайындаудағы орындалуының экономикалық мақсатқа пайдалылығын зерттей отырып, редукциялық реагенттің артықшылығы туралы қорытынды жасауға болады. Реагенттің сол немесе басқа түрін таңдауға, әрине жергілікті жағдайлар әсер етеді. Бірақ, басқа бірдей шарттарда энергетикалық көзқараспен қатты реагенттің артықшылығы көрініп-ақ тұр. Біріншіден, қазіргі жағдайларда шикізаттың барлығы дерлік бастапқы бөлшектерінің өлшемі 1 мм-ден аз болатын концентрат түрінде жеткізіледі. Құрамында майда көміртегі бар редукционер бір жағынан және ұсақ концентраттар басқа жағынан олардың кесектелгенін (кокстелгенін, агломерациясын немесе жұмырлануын) талап етпейді, өзара әрекетке дәл осы күйінде түсе береді.

Бұл олардың өздеріне сәйкес келетін энергетикалық және материалдық жұмсалатын қаражатымен және шығындарымен өндірістік кешеннен шикізатты кесектейтін ірі фабриканы, құрылысты алып тастауды білдіреді. Осы фактордың өзі-ақ құрамында көміртегі бар редукционердің өте үлкен экономикалық және техникалық артықшылығын береді. Одан басқа, жоғарыда көрсетілгендей, тиісті температуралық режимдерде көміртегінің газ тәрізді редукционерлерге қарағанда, екі еседей жоғары редукциялық потенциалы болады және соған жақын есе төмен газ шығарып тастай алады. Қатты көміртегіні қолданудың тиімділігі мұнымен шектелмейді. Жүйедегі көміртегінің қатысуымен жүретін физика-химиялық зерттеулерді тереңдету бойынша жаңа технологиялық процестер ұйымдастыруға жол ашатын өте қызықты құбылыстарды күтуге болады.

Дисперсті жүйелердің аясында қатты көміртегінің белсенділігін арттыруды мынадай мысалдармен суреттеп дәлелдеуге болады. Мысалы, құрамында металы бар тотықты материал, белгіленген кесімді салмақтағы гематиттің тұрақты құрамында бөлшектердің орташа диаметріне байланысты олардың әртүрлі саны болуы мүмкін. Егер бөлшектер шариктер түрінде қарастырылса және көлемдік салмақ $\gamma_{Көл}$=4,5 гр/см^{3}деп қабылданса, онда ***m*** қабатындағы бастапқы шикізаттың қосылған салмақтағы ***d*** диаметрлі макробөлшектерінің санын мына теңдеумен бағалауға болады:

$$n = \frac{6 \cdot m}{\pi \cdot \gamma_{Кол} \cdot d^3} \qquad (5.24)$$

Шар тәрізді бөлшектің үстіңгі қабаты мынаған тең:

$$S = \pi \cdot d^2 \qquad (5.25)$$

Қабаттағы макробөлшектің қосылған үстіңгі қабаты бір бөлшектің үстіңгі қабатының бөлшектер санына көбейтіндісіне тең, яғни

$$F_{СЛ} = n \cdot S = \frac{6 \cdot m}{\gamma_{Кол} \cdot d} \qquad (5.26)$$

(5.24) өрнегінен көрініп тұрғандай, қабаттағы бөлшектің саны оның тұрақты **m** салмақ тасқындағы диаметрінен кері пропорционалды текшелік тәуелділікте болады. Сондықтан қабаттағы бөлшектердің ұсақталуына қарай, түйісудің жалпы үстіңгі беті үдемелі (прогресті) көбейеді. Дәл осы ашық бетте кристалл торының ақаулары шоғырланады (концентрациясы көбейеді).

Кристалл тордың параметрі, атомаралық арақашықтығы – ***a*** сияқты макробөлшектің үстіңгі бетіндегі оның ашық ауданын анықтайды, яғни

$$S'_{КР} = a^2 \qquad (5.27)$$

Деформацияланған кристалл торларының дислокациясы бірнеше қабаттардан тұруы мүмкін. Әрбір кристалл торында дислокацияның 1-ден кем емес атомы болады. Егер металл тотықтарын оттегінің металға атомдық қатынасымен ***O/Me*** қарастырса, онда көптеген тотықтардың қатынасы ***O/Me>1*** болады, ол дислоцирленген оттегі атомдарының санына тән. Осыны ескере отырып, 1 см^2 ашық үстіңгі бетке дислокация тығыздығын мына формуламен өрнектеуге болады:

$$\rho_g \geq \frac{K}{a^2} \cdot 10^{16}, \text{ бірл/см}^2 \qquad (5.28)$$

мұндағы ***K*** – металл тотығының бір кристалл торындағы оттегінің дислоцирленген атомдар санын ескеретін коэффициенті;

a – кристалл торының параметрі, нанометр (10^{-7} см).

Мысалы, K = 1,2; a = 0,4 нм болса, онда 1 см^2 дислокациясының тығыздығы ρ=3,0·10^{14} бірл/см^2 тең болады.

(5.28) формуласы бірмезгілде макробөлшектегі ашық беттегі көміртегінің потенциалдық атомдарының тығыздығын көрсетеді, онда тотықтар тиісті температуралық режимде және қатты редукционерден электрондар тасқыны түскенде бірінші кезектегі диссоциацияға жатады.

Төменде ***d*** диаметрдің 1-ден 0,0625 мм-ге дейін еселеп өзгеруіндегі макробөлшектің саны мен бетінің ауданын (см^2) есептеудің нәтижелері 5.1-кестеде берілген.

5.1-кесте

Диаметрді өзгерткендегі макробөлшектің *m = 1000 гр* салмақты тығыз қабатының сипаттамасы

Көрсеткіштер	Бөлшектің орташалаған диаметрлері, *d, мм*				
	1,0	0,5	0,25	0,125	0,0625
Диаметрдің еселенуі	1,0	2	4	8	16
Санның еселенуі n x10^{-3}	425	3397	27220	217758	1740280
Үстіңгі беті $F_{Қаб}$ x10^{-3}	13,33	26,66	53,32	106,66	213,28

Кестеде көрсетілген нәтижелерден қатты әсер етуші бөлшектердің реакциялық беттерінің өсуі салмақ алмасулық процесінің жүрісін реттеуге кең мүмкіндік ашатындығын көреміз. Сол немесе басқа редукциялық реагенттің, газ тәрізді немесе қатты редукционердің табиғатына, химиялық және гранулометриялық құрамына, өңделетін шихтаның физикалық сипаттамасына байланысты шешуге болады. Осында шихталық материалдардың сипаттамасын ескермей, барлық дерлік металдардың редукциясына шихтаның сипатына қарамастан, ең алдымен металл тотықтарының редукционерлермен өзара әрекетінің басталуын қамтамасыз ететін қыздыру қажет екендігін атап көрсетеміз. Процестің тәжірибелік жүзеге асырылуы процестің жүруіне дайындалған шихта компонент-терінің табиғатын, құрамын және физика-химиялық ерекшелік-терін ескеретін арнайы металлургиялық құрылғыларда жүреді.

Көбірек тиімдісі процестердің үздіксіз жүруі: қыздыру-редукция-балқыту, яғни редукциялық-балқыту процестерінің жүзеге асырылуы қарастырылған металлургиялық агрегаттар болып табылады.

Дәл осындай агрегаттар:

а) доменді пештер;

б) шахталы пештер;

в) кендік термиялық пештер өнеркәсіпте тәжірибелік қолданыс және таралым табуда. Осы агрегаттарда редукциялық процестер металдардың тотықты түрінен металдық күйіне айналуы және олардың шихтадан қорытылуы маңызды орын алады. Металды және қожды қорытпалардан тұратын қорытпа алумен және олардың меншікті салмақтары айырмашылығының табиғи жағдайына қарай бөлінуімен процесс аяқталады.

5.2. Металл редукциясы процестерінің термодинамикасы

5.2.1. Металдарды газбен редукциялаудың термодинамикасы

Жоғарыда айтылғандай, редукциялық процестердің негізгі газды реагенті ретінде $\mathbf{H_2}$ мен **CO** – екі газдың тәжірибелік

маңызы бар. Газды редукционерлер екіатомды болғандықтан, реакция жүру нәтижесінде екі жағдайда да молекулада барынша мүмкін болатын оттегі атомдарының санымен H_2O мен CO_2 үшатомды газдары пайда болады. Мысалы, темір өзінің тотықтарынан редукцияланғанда газдың әрбір молекуласы оттегінің бір-бір атомын қосып алуға қабілетті келеді. Тотықтардың біртіндеп айналуында реакцияның сипаты тіпті бірдей болады және екі газдың да қатар қатысуымен осы реакцияларды мына түрде жазуға мүмкіндік береді:

$$3Fe_2O_{3(\text{қатты})}+CO(H_2)_{(\text{г})}=2Fe_3O_{4(\text{қатты})}+CO_2(H_2O)_{(\text{г})}; \qquad (5.29)$$

$$Fe_3O_{4(\text{қатты})}+CO(H_2)_{(\text{г})}=3FeO_{(\text{қатты})}+CO_2(H_2O)_{(\text{г})}; \qquad (5.30)$$

$$FeO_{(\text{қатты})}+CO(H_2)_{(\text{г})}=Fe_{(\text{қатты})}+CO_2(H_2O)_{(\text{г})}. \qquad (5.31)$$

Көрініп тұрғандай, аталған реакциялардың әрқайсысы үш компоненттен және үш фазадан тұрады және екі дәрежелі жинағы бар.

Бұл жүйені сипаттайтын төрт шаманың: Р, Т, $p_{(CO,H_2)}$ және $p_{(CO_2,H_2O)}$ тек ғана екеуі еркін өзгере алатындығын және олардың арақатынасынан табылу мүмкіндігін білдіреді:

$$p_{(CO,H_2)} + p_{(CO_2,H_2O)} = P, \qquad (5.32)$$

$$\frac{a^n_{Fe_xO_y} \cdot f_{(CO_2,H_2O)}}{a^m_{Fe_zOq} \cdot f_{(CO,H_2)}} = K = \varphi(T) \qquad (5.33)$$

Металлургиялық агрегаттарда әдетте, тұрақты қысымды ұстап тұрады, сондықтан, газдардың фугитивтігін – $f_{(CO_2,H_2O)}$, $f_{(CO,H_2)}$ олардың парциалды қысымына – $p_{(CO_2,H_2O)}$, $p_{(CO,H_2)}$, ал тұрақты құрамының конденсирленген фазасының белсенділігін бірге теңеуге болады.

Олай болса, (5.31) теңдеуі жеңілдетілген төмендегідей түрге ие болады:

$$\frac{p_{(CO_2,H_2O)}}{p_{(CO,H_2)}} = K = \varphi(T) \qquad (5.34)$$

Аталған (5.29–5.31) реакциялардан маңызы аз емес тағы бір құбылысты байқауға болады. Газдың мольдік көлемінің және жүріп жатырған реакция сипатының тұрақтылығы байқалады. Реакцияның оң жағындағы газ мольдерінің саны сол жағындағы мольдердің санына тең – көлемі өзгеріссіз бірге еріп жүреді. Жүйенің бұл күйі, реакциядағы газдардың тең салмақты құрамы жүйедегі жалпы қысымға – **P** байланысты емес екендігін көрсетеді. Газдардың мольдік көлемінің тұрақтылығы шартынан газдардың парциалды қысымын олардың пайыздық немесе көлемдік үлесімен алмастыру мүмкіндігі шығады.

Реакцияның газ тәрізді әрбір қатысушысының көлемдік үлесі мынадай:

$$r_{CO} = \frac{\%CO}{100};\ r_{CO_2} = \frac{\%CO_2}{100};\ r_{H_2} = \frac{\%H_2}{100};\ r_{H_2O} = \frac{\%H_2O}{100} \qquad (5.35)$$

Осыны ескере отырып, былай жазуға болады:

$$P_{CO} = r_{CO}; P_{CO_2} = r_{CO_2}; P_{H_2} = r_{H_2}; P_{H_2O} = r_{H_2O} \qquad (5.36)$$

Ал, тепе-теңдіктің тұрақтысын мына түрде көрсетуге болады:

$$\frac{r_{(CO_2,H_2O)}}{r_{(CO,H_2)}} = K_p = \varphi(T)\ . \qquad (5.37)$$

Газдардың оң және сол жақтарының көлемдік үлестерінің қосындысы бірге тең болғандықтан, яғни:

$$r_{(CO_2,H_2O)} + r_{(CO,H_2)} = 1 \qquad (5.38)$$

реакциясының тепе-теңдігін мына формуламен сипаттауға болады:

$$\frac{1 - r_{(CO\ ,H_2)}}{r_{(CO\ ,H_2)}} = K_p = \varphi(T) \qquad (5.39)$$

Жүйенің изобарлы потенциалының өзгеруін тепе-теңдіктің тұрақтысы арқылы теңдеудің мына түрімен көрсетеміз:

$$\Delta G = RT\ln K_P \qquad (5.40)$$

Бұл өрнекті тәжірибелік нақты параметрлерге қолданылатындай етіп өзгертуге болады:

$$\Delta G = RT\ln\left(\frac{1 - r_{(CO\ ,H_2)}}{r_{(CO\ ,H_2)}}\right) \qquad (5.41)$$

(5.37–5.40) теңдеулерінен көрініп тұрғандай, газдың тепе-теңдік құрамы температураға байланысты анықталады. Бұл тәуелділікті темір мен CO және H_2 газдарының белгілі бір дәрежеге дейін тотығуы үшін және олардың шамаларын мына реакциялар мен теңдеулер бойынша салыстырып, изобарлы потенциалдың мәнін есептей отырып, жанама жолмен алуға болады:

$$2Fe+1{,}5O_2=Fe_2O_3,\ \Delta G^0=-811067+253{,}05T \qquad (5.42)$$

$$3Fe+2O_2=Fe_3O_4,\ \Delta G^0=-1092\cdot10^3+309{,}20T \qquad (5.43)$$

$$Fe+0{,}5O_2=FeO,\ \Delta G^0=-259790+62{,}59T \qquad (5.44)$$

$$CO+0{,}5O_2=CO_2,\ \Delta G^0=-282609+86{,}87T \qquad (5.45)$$

$$H_2+0{,}5O_2=H_2O,\ \Delta G^0=-246602+54{,}85T \qquad (5.46)$$

Темірдің жоғары тотығының (гематиттің) редукциясы мына реакция бойынша көміртегі тотығы мен сутегі редукциясында экзотермиялық (жылу шығарумен) өтеді:

$$3Fe_2O_{3(\text{қатты})} + CO\ (H_2)_{(г)} = 2Fe_3O_{4(\text{тқатты})} + CO_2\ (H_2O) \qquad (5.47)$$

Сондықтан температураны көтеру реакцияның тепе-тең газды фазадағы CO мен H_2 концентрациясын көтеру бағытында жүруіне әсер етеді.

Изобарлы потенциалдың өзгеруінің салыстырмалы талдауы енді реакция үшін мынадай нәтижелерді береді:

1. CO-мен реакция үшін:

$$\Delta G^0=32992-53{,}88T;\ \lg Kp=-\frac{7214}{T}+11{,}806 \qquad (5.48)$$

2. H_2 мен реакция үшін:

$$\Delta G^0=3014{,}5-85{,}91T;\ \lg Kp=-\frac{657{,}3}{T}+18{,}8 \qquad (5.49)$$

Реакцияның тепе-теңдік тұрақтысының есептелген мәндері төменде 5.2-кестеде беріліп отыр.

5.2-кесте

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ кезеңіндегі CO мен H_2 газдарымен редукциясы тепе-теңдігінің тұрақтысы

Температура, ^{0}C	lgKp шамалары	
	CO-мен реакциядағы	H_2-мен реакциядағы
800	4,201	4,294
1000	4,170	4,333
1200	3,985	4,359
1400	3,900	4,378

Көрініп тұрғандай, **Кр** алынған шамаларының үлкендігі соншама, гематит редукциясы реакциясының қайтымсыз екендігі туралы және тепе-тең газды фазадағы CO мен H_2 концентрациясының елеусіз аздығы туралы айтуға болады, яғни қатынасы бойынша:

$$\frac{1-r_{(CO,H_2)}}{r_{(CO,H_2)}} \approx 10^{3,9}-10^{4,37} \qquad (5.50)$$

Осыдан көретініміз, гематиттің CO мен H_2 газдарымен $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ кезеңіндегі редукциясы шыға берісте концентрациялары 100 % жақын газ тәрізді CO_2 мен H_2O өнімдерін жасау арқылы жүреді.

$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ кезеңдегі редукция мына реакция бойынша жүреді:

$$Fe_3O_{4(қатты)} + CO\ (H_2)_{(г)} = 3FeO_{(қатты)} + CO_2\ (H_2O)_{(г)} \qquad (5.51)$$

және оның эндотермиялық әсері көп емес. Сондықтан бұл жүйеге температураны көбейту тепе-тең газды фазадағы бастапқы CO мен H_2 газдарының концентрациясын азайту жағына немесе CO_2 мен H_2O газдарының концентрациясын көбейту жағына әсер етеді.

Гиббс энергиясы және (5.51) реакциясы тепе-теңдігінің тұрақтысы магнетиттің CO мен H_2 сутегімен өзара әрекеттесуінде айырмашылығы болады және ол мына теңдеулермен жазылуы мүмкін:

Көміртегі тотығымен редукцияда

$$\Delta G^0 = 29730 - 38{,}1 \cdot T;\ \lg Kp = -\frac{1553}{T} + 1{,}99 \qquad (5.52)$$

Сутегімен үрлегенде

$$\Delta G^0 = 65314 - 69{,}1 \cdot T;\ \lg Kp = -\frac{3410}{T} + 3{,}61 \qquad (5.53)$$

(5.51) реакциясының тепе-теңдік тұрақтысын есептеу нәтижелерінің эксперименттік көрсеткіштері және оларды (5.52) мен (5.53) формулалары бойынша салыстыру 5.3-кестеде беріліп отыр.

lg Kp сандық мәндерінің эксперименттік көрсеткіштері бойынша және термодинамикалық теңдеулер бойынша салыстырудан олардың жақындығын байқауға болады. Ол магнетиттің көміртегі тотығы және сутегімен редукция реакциясының жүру заңдылықтарының ортақтығын дәлелдейді.

5.3-кесте

(5.51) реакциясының тепе-теңдік тұрақтысының температураға байланысты өзгеруі

Температура, C^0	lg Kp шамасы			
	Эксперименттік көрсеткіштер бойынша		CO-мен (5.48) бойынша	H_2 – мен (5.49) бойынша
	CO-мен реакция	H_2–мен реакция		
700	0,225	+0,161	0,39	+0,11
900	0,511	+0,747	0,67	+0,71
1100	0,787	+1,104	0,86	+1,13
1300	1,030	+1,46	1,00	+1,44

FeO→Fe$_{МЕТ}$ кезеңдегі темірдің газдармен редукциясы мына реакция арқылы жүреді:

$$FeO_{(К)} + CO_Г\,(H_2) = Fe_{(К)} + CO_{2(Г)}\,(H_2O_{(Г)}) \qquad (5.54)$$

Бұл реакция үшін термодинамикалық мынадай теңдеулер алынды:

CO-мен редукцияда

$$\Delta G^0 = -22800 + 24{,}2 \cdot T;\ \lg Kp = \frac{1191}{T} - 1{,}27 \qquad (5.55)$$

Сутегімен үрлегенде

$$\Delta G^0 = 12560 - 6{,}70 \cdot T;\ \lg Kp = -\frac{660}{T} + 0{,}35 \qquad (5.56)$$

(5.54) реакциясының тепе-теңдік тұрақтысын есептеу нәтижелерінің эксперименттік көрсеткіштері және олардың термодинамикалық теңдеулері бойынша салыстыру 5.4-кестеде берілген.

Ертеректе айтылғандай, (5.30) реакциясы қайтымсыз және реакция өнімін CO_2 100 % жақын деңгейде жасай отырып жүреді.

5.4-кесте

Эксперименттік көрсеткіштер және температураға байланысты теңдеулер бойынша (5.54) реакциясының тепе-теңдік тұрақтысының шамалары

Температура, C^0	lg Kp шамалары			
	Эксперименттік көрсеткіштер бойынша		CO-мен (5.51) бойынша	H_2-мен (5.52) бойынша
	CO-мен реакция	H_2–мен реакция		
700	-0,165	-0,30	-0,050	-0,32
900	-0,332	-0,22	-0,140	-0,213
1100	-0,450	-0,132	-0,400	-0,130
1300	-0,492	-0,064	-0,510	-0,069

(5.31) және (5.32) реакциялары қайтымды болып табылады және реакцияның CO_2 газ-өнімі тотықтардың беріктігіне және температураға тәуелді. Бұл реакциялар үшін термодинамика газды қоспаның тепе-теңдік құрамының өзгерісін береді, олар 5.5-кестеде көрсетілген.

5.5-кесте

Температураға байланысты газдың тепе-теңдік құрамының өзгеруі

Реакциялар	600		800		1000		1200	
	^{0}C, температурадағы							
	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	55,2	44,8	71,9	28,1	82,2	17,8	88,9	11,1
$FeO + CO = Fe + CO_2$	47,2	52,8	34,7	65,3	28,4	71,6	24,3	75,7

5.5-кестесінен байқайтынымыз, термодинамика іргелі заң ретінде металдың бастапқы тотықтары мен үшатомды газдардың (CO_2) пайда болатын тотықтарының байланыстары химиялық күштерінің беріктігін салыстырудан газ құрамының өзгеруін есептеуге мүмкіндік береді.

(5.30) реакциясынан көрініп тұрғандай, температураның көтерілуі CO_2 концентрациясының үздіксіз көтерілуімен қатар жүріп отырады. Бұл әрине CO_2 қарағанда, Fe_3O_4 тотығымен диссоциация серпімділігі шамасының жоғары болуына байланысты. (5.31) реакциясында кері көрініс байқалады. Температураның көтерілуі CO_2 концентрациясының 600 ^{0}C температурада 47,2 %-дан 1200 ^{0}C температурада 24,3 %-ға дейін монотонды төмендеуімен қатар жүреді. Одан басқа, (5.31) реакциясы тотық-металл шекарасында жүреді, яғни $FeO \rightarrow Fe_{МЕТ.}$

Екі қатты фазаның FeO және $Fe_{МЕТ}$ болуы реакцияның тепетеңдігіне елеулі әсер етеді. Біріншіден, температура көтерілген сайын, бастапқы тотықтағы газдалатын оттегінің саны азаяды, яғни шындығында FeO $FeO_{(1-X)}$ -ке айналады, мұндағы x 0-ден 1-ге дейін өседі. Тотық мына кезеңдерден – $Fe_{1,1}O$; $Fe_{1,2}O$; $Fe_{1,3}O$; $Fe_{1,4}O$;… Fe_2O өтеді.

X көбейген сайын темір тотығының диссоциация серпімділігі төмендейді, ал CO_2 диссоциациясы серпімділігі көтеріледі.

Осы жағдайда металды темір редукционер ретінде бола алады, яғни:

$$Fe_{МЕТ} + CO_2 = FeO + CO \quad \text{немесе} \qquad (5.57)$$

$$Fe_2O + CO_2 = 2FeO + CO \qquad (5.58)$$

Бұл ережелер 5.5-кестедегі газдар құрамының өзгеруіне сәйкес келеді. Дегенмен, кестеден байқағандай, CO-ның жоғары концентрациясында FeO диссоциациясы орын алады және 1200 ^{0}C температурада жеткілікті жоғары – 24,3 % болады. CO_2 осындай шамасы нақты жағдайларда да ұсталып тұрады. Бұл дегеніміз, нақты жағдайдағы FeO диссоциациясын және көміртегінің вюститпен тікелей өзара әрекетінде CO_2 жасау мүмкіндігін жасанды елемеу технологиялық көзқарастан, көрініс пен есептеу нәтижесінің қателігіне әкеледі.

Марганецтің редукциясы

Табиғатта марганец темірге ұқсас әртүрлі атомдық қатынасымен O/Me бірнеше тотық жасайды. Марганецтің редукциясы жоғары тотықтардан төмengісіне қарай біртіндеп жүреді:

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$$

Атомдық қатынастың төмендеуіне қарай, тотықтың беріктігі жоғарылайды.

Минерал-пиролюзит – MnO_2 600÷700 К температурада оңай диссоциацияланады. Оның диссоциациясының серпімділігі

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2$$

мына теңдеумен жазылады:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{6600}{T} + 10,33 \qquad (5.59)$$

Минерал браунит – Mn_2O_3 те сондай-ақ, Mn_3O_4 жасай отырып, оңай диссоциацияланады

$$6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$$

Тепе-теңдік диссоциациясының серпімділігін мына теңдеумен жазамыз:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{11040}{T} + 10,69 \qquad (5.60)$$

Минерал гаусманит – Mn_3O_4 те солай диссоциацияланады.

$$2Mn_3O_4 \rightarrow 6MnO + O_2$$

Оның диссоциациясының серпімділігі мынаған тең болады:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{25010}{T} + 1,75 \lg T + 4.79 \qquad (5.61)$$

Марганец тотықтарының диссоциация серпімділігін бірізді бейнелеп түсіндіруден, олардың мәнінің сәйкесінше төмендеуін байқау қиын емес, ол тотықтың беріктенуін атап көрсетеді. Осыған қарамастан, олардың абсолютті мәндері сондай, CO мен H_2 газдарымен редукцияға толық беріледі.

Бірақ, MnO тотығының соңғы сатысы соншалықты берік болғаны сол, оны температура көтерілуіне қарай диссоциация серпімділігінің өзгеруімен көрсетуге болады:

$$\text{Т=298-1517 К; } \lg P_{O_2} = -\frac{40220}{T} + 12,7 \qquad (5.62)$$

$$\text{Т=1517-2058 К; } \lg P_{O_2} = -\frac{42480}{T} + 14,2 \qquad (5.63)$$

$$\text{Т=2058-2320 К; } \lg P_{O_2} = -\frac{22450}{T} + 11,45 \qquad (5.64)$$

MnO диссоциациясы серпімділігінің осындай өте аз мәнінде, оның CO мен H_2 газдарымен редукциясының мүмкіндігі туралы айту қиын. Ол аз болса, MnO-дан Mn бұл газдармен тіпті редукцияланбайды. Осындай реакцияның болмауы, қатысатын екіатомды редукциялық газдар CO мен H_2 тіпті редукция болған жағдайда да, жоғарыда көрсетілген температураларда диссоциациясының серпімділігіне MnO қарағанда едәуір жоғары үшатомды газдар – CO_2 мен H_2O жасаған болар еді. Бұл дегеніміз, реакцияның CO_2 мен H_2O газ тәрізді өнімдері марганецке қатысты тіпті тотықтырғыш болатындығын білдіреді, яғни:

$$Mn + CO_2 = MnO + CO \qquad (5.65)$$

$$Mn + H_2O = MnO + H_2 \qquad (5.66)$$

Бұл заңдылық химиялық беріктігі MnO-дан жоғары барлық тотықтарға қатысты таралады. MnO қарағанда, металдың мынадай тотықтары – Cr_2O_3, VO, TiO_2, SiO_2 анағұрлым берік немесе MnO қарағанда, олардың диссоциация серпімділігі өте төмен болады. Сондықтан осы металдарды газды редукционерлердің көмегімен алу мүмкін емес. Осы құбылыстың анықтығы бір уақытта адсорбциондық-автокаталитикалық механизмнің ғылыми жеткіліксіз негізделгендігін көрсетеді.

MnO, Cr_2O_3 және басқа берік тотықтардың бетіне газдардың абсорбциясының барлық мүмкіндігінде осы газдармен реакция жүрмейді, себебі, осы механизмді жасағанда, металл тотықтары мен реакция өнімдері болып табылатын үшатомды газдардың тотықтары диссоциациясының арақатынасы ескерілмеген.

5.2.2. Металдың көміртегімен редукциясының термодинамикасы

Салмақ тасымалдау екі параметрдің – температура мен концентрацияның бірден бірге градиенттерінің (сатылануының) шамаларына тәуелді екендігі тәжірибе түрінде анықталды. Екі параметр де тотықтардың диссоциациясына тікелей әсер етеді.

Кейбір берік тотықтар диссоциациясының қатысуымен салмақ тасымалдауды қарастыру және арақашықтықта оттегінің тасымалдануы қосымша факторлардың есебін алудың қажеттілігін көрсетеді. Диссоциацияланған бөлшектерді (атомдар мен молекулалар) қатты дененің сыртына тасымалдау мүмкіндігі олардың концентрациясы айырмасында ғана емес, сондай-ақ химиялық қуаттың квантты және электростатикалық күштер түрінде өзгеріп айқындалуына негізделген. Химиялық энергия тікелей қосылудағы сияқты бөлшектердің салыстырмалы орналасуында да әрбір заттың бір-біріне қатысты химиялық потенциалымен сипатталады. Мысалы, мына:

$$2FeO \rightarrow 2Fe + O_2 \qquad (5.67)$$

диссоциацияның температуралық тәуелділігі мынадай:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{27200}{T} + 5,43 \qquad (5.68)$$

Мысалы, 1400 К температурада $P_{O_2} = 10^{-14}$ МПа, көміртегінің қатысуымен ыдырау реакциясының жоғары химиялық потенциалында мына реакция:

$$O_2 + 2C = 2CO \qquad (5.69)$$

бойынша оттегінің қарсылық білдіруімен үдетіледі (интенсифицирленеді).

(5.67) мен (5.69) реакцияларын қосу мынаны береді:

$$FeO + C = Fe + CO \qquad (5.70)$$

Осы жағдайда газды фазаның тепе-теңдік парциалды қысымы мына теңдеумен бейнеленеді:

$$\lg P_{CO} = -\frac{7730}{T} + 6,04 \qquad (5.71)$$

Мысалы, 1200 К температурада $P_{CO} = 10^{0,4}$ МПа вюститтің үстіндегі оттегінің тепе-теңдік парциалды қысымынан 14,6 шамасында жоғары болады. Оқшауланған жағдайда магнетиттің диссоциациясы:

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 2O_2 \qquad (5.72)$$

бойынша және 1400 К температурада $P_{O_2} = 10^{-13,45}$ атм ұқсас жүреді.

$$\lg P_{O_2} = -\frac{29221}{T} + 6,42$$

Бірақ, редукционердің химиялық потенциалының әсері оттегінің шығуын мына реакция:

$$Fe_3O_4 + 2C \rightarrow 3Fe + 2CO_2 \qquad (5.73)$$

бойынша тез өзгертуі мүмкін.

Термодинамикалық есеп (200 К $P_{CO_2} = 10^{29}$ МПа жағдайда да) мынадай теңдеу алуға мүмкіндік берді:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{17232}{T} + (12,97 \cdot \lg T + 12,45) - 6,34 \cdot 10^{-3} T + 0,37 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} \qquad (5.74)$$

Көміртегінің тотығуы өз кезегінде, (5.72) реакциясы бойынша кері бағытта қатты көміртегі бетінің жанында пайда болатын тотықтар диссоциациясының мүмкіндігімен байланысқан кейбір тотықтырғыш потенциал жасайды. Оттегінің тепе-теңдік парциалды қысымы мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\lg P_{O_2(5.68)} = -\frac{26580}{T} - 21 \qquad (5.75)$$

және 1400 К температурада, оның мәні $P_{O_2(5.68)} = 10^{-40}$ МПа құрайды.

CO_2 -нің CO-ға және O_2 диссоциациясының реакциясы бойынша ұқсас теңдеу аламыз:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{67950}{T} + 20,53 \qquad (5.76)$$

1400 К температурадағы есебі $P_{O_2} = 10^{-28}$ МПа мәнін береді.

Бір жағынан, темір тотығы (вюстит және магнетиттің) бетінің жанындағы оттегінің және басқа жағынан қатты көміртегінің тепе-теңдік парциалды қысымдарын салыстырудан 10^{-27} және 10^{-15} МПа деңгейде реакцияның өнімдері ретінде CO мен CO_2 пайда болғандағы шамаларының айырмасын аламыз. Оттегінің парциалды қысымының осындай үлкен айырмасы, әсер етуші қатты бөлшектер (денелер) беттерінің арасындағы арақашықтыққа байланысты концентрацияның біртіндеп сатылануын (градиентін) жасайды.

Диссоциациялық бөлімі (звено) жүйеге сыртқы энергияны әкелумен қатар жүреді. Құйылу қоздырылған атомдардың санын және бос орынның (вакансияның) концентрациясын көтереді, ол диссоциацияланған заттардың пайда болуын көрсетеді. Диссоцацияланған бөлшектердің әрі қарай қозғалысының механизмі мен кинетикасы сыртқы күштердің әсеріне байланысты болады.

Қатты дененің бетінде белгілі бір теңестірілмеген энергияның молшылығы болатындығын атап айтсақ, қатты денеден ашық кеңістікке диссоциацияланған бөлшектердің өту процесінің жүруі беттік энергияның әсерінен болуы ықтимал. Бәрінен бұрын, бұл бөлшектер беттің үстінде адсорбирленген заттардың қабатын жасайтын шығар. Оның үстіне, сырттан жеткізілетін энергияның шамасына қарай, адсорбцияның сипаты мен қабаттың қалыңдығы әртүрлі шамада болуы мүмкін. Бір (моно) қабаттың емес, көптеген қабаттар болуының арқасында, олардағы беттен ашық кеңістікке қарай қозғалыста бөлшектер біртіндеп акцепторлы, хемосорбирленген, физикалық адсорбирленген қабаттар арқылы өтеді. Соңғы қабаттан бөлшектер ашық кеңістікті адасқан бөлшектер түрінде толтырады. Байқағандай, қатты денеден ашық кеңістікке

диссоциацияланған бөлшектерді шығару көрсетілген кедергілерді еңсерумен қиындатылған және сыртқы энергияның аса көп шығынымен түйіндескен жағдайда болады. Диссоциацияланған заттарға қатысты адсорбирленген немесе сырттан жақын орналасқан бөлшектердің химиялық потенциалдары болғанда, олардың тасымалы, химиялық потенциалдың айырмасымен болатын концентрация градиентінің шамасына пропорционалды үдей түседі. Осында химиялық потенциал өзіне электростатикалық күшті де қоса отырып, арақашықтықта қосымша әсер ете алады.

(5.70) және (5.73) реакциялары бойынша көміртегінің химиялық потенциалы вюститтің немесе магнетиттің бетінен оттегіні алып кетуі де сыртқы әсерден болады. Осында хемосорбирленген және физикалық адсорбирленген оттегі атомдарының қабаттары тұрақты емес, вюститтің бетінен көміртегінің бетіне оларды алып кетуі үдей түседі. Осы өзара әрекеттің қарқыны (интенсивтілігі) өзара әрекеттенуші беттердің жұбындағы оттегінің парциалды қысымдарының айырмасына, яғни тотықтың табиғатына және температураға байланысты келеді (5.6-кесте).

Байқағандай, CO_2 O_2 мен CO-ға диссоциациясының мүмкіндігі Fe_3O_4 және FeO темір тотықтарының диссоциациясына қарағанда, әлдеқайда төмен, ал CO бұл жағдайларда тіптен диссоциацияланбайды. Осыған байланысты, беттер жұбының [FeO] ↔ [CO, C] арасындағы оттегі қысымының қайтадан түсуі, [FeO] ↔ [CO_2, C] жұбының арасындағыға қарағанда, анағұрлым жоғары және оның шамасы температура көтерілген сайын тұрақты болып қала береді, ал [FeO] ↔ [CO_2, C] жұбының арасында төмендейді. Пайда болған көміртегінің тотығы Д. И. Рыжонковтың ұсынған [16] сызбасына сәйкес, адсорбциондық-каталитикалық теорияның маңызы бойынша жұмыс жасайды. Нәтижесінде вюститтің үстіңгі бетінде көміртегінің қостотығы (диоксид) пайда болады. Дегенмен, бұрынғы көне жұмыстардан айырмашылығы, оттегінің екі атомының немесе молекуланың көміртегімен алғашқы әсер етуінде, бұл жерде көміртегі қостотығының пайда болуына тыйым салынбайды. Осы жағдайда көміртегінің дитотығы көміртегінің бетінде адсорбирлене де алады және

оның CO-ға айналуына және десорбцияға термодинамикалық жағдайлар бар.

Бірақ, концентрацияның және CO_2 тасқынының жылдамдығы соншама жоғары көтерілуі мүмкін. Көміртегі бетінен CO-ның пайда болу жылдамдығы мен десорбциясы темір тотығы жағынан CO_2 шығуын және оны жеткізу жылдамдығынан төмен болуы ықтимал. Олай болса, металл тотықтары қабаттарының беттері мен құрамында көміртегі бар редукционердің арасында тасымалданатын газдардың қоспасы металл тотығының бетінде, оның пайда болу жылдамдығының көтерілуіне қарай, көміртегінің қостотығымен байытылуы мүмкін.

Байқағанымыз бойынша, осымен сырттан енгізілетін CO_2 санын көбейтумен CO-ның регенерациясы арқылы процесс жылдамдығының өсуін термодинамикалық күтулерге қарамастан, ғылыми экспериментпен анықталған кейбір металдардың көміртегімен қатты фазалық редукция реакциясы жылдамдығының төмендейтіні түсіндіріледі.

Газды фазадағы CO_2 концентрациясын көтеру, металл тотығы мен қатты көміртегінің бетінде адсорбирленген қостотықтың концентрациясын көбейтуге әкеледі. Ол газды қоспадан CO_2 десорбциясын болдырып, анық кері әсер етеді. Температураны көтеру көміртегі мен металл тотығының бетінен CO_2 десорбциясын болдырады, ол ақырында газды қоспадағы CO_2 концентрациясының көбеюіне әкеледі, сөйтіп процесс толығымен кері бағытта қозғалады.

Металл тотығының бетіндегі CO_2 концентрациясының азаюын болдыру, керісінше, тотық денесінің орталығынан (центрінен) оның бетіне оттегінің тасымалдануына жаңа импульс береді, яғни тереңде жатқан оттегімен көбірек бай тотықтардың диссоциациясын шарттайды.

Жүйенің тепе-теңдігіне қол жеткізу, анығында реакцияның қатынасына байланысты, металл тотығының бетіндегі сияқты қатты көміртегінің бетінде де жүзеге асырылады.

Доменді және шахталы пештердің шарттарына қарай, жоғары температураларда процестің анықтаушы бөлімі болып жалпы көміртегінің бетіндегі реакция саналады. Олай болса, CO-ның регенерациясы жүреді және термодинамикалық

шарттарға сәйкес 1000 ^{0}С және одан жоғары температурада CO_2 жинақталуы тіптен болмайды, бірақ кинетикалық шарттары бойынша бұл болуы керек болатын.

Әдетте, домна және шахталы пештер шихтасының құрамы солардан тұратын кесектелген тотықты материалдардың тікелей бетіндегі, тотық пен редукциялық газдың арасындағы реакцияның жылдамдығы басқа тең температурада көміртегі бетіндегі CO_2 өзара әрекетінің жылдамдығына қарағанда еселеп төмен болады. Бұл Будуар реакциясының ерекшелігі туралы металлургтер түсінігінің құрастырылуына және темір мен тек көміртегі тотығын жасай отырып, көбіне қиын редукцияланатын металдардың тіке қалпына келіп жүруіне шарт жасады.

Бірақ шихтаның гранулометриялық құрамы мен құрылымының өзгеруі Будуар реакциясының қатынасына және тотықтың көміртегімен редукциясына қалайда сөзсіз елеулі әсерін тигізеді. Мысалы, дисперсті тотықты материалды қолдану беттің кенет үлкеюіне әкеліп, белсенді орталықтардың санын және сәйкесінше ондағы процестің жылдамдығын арттырады.

Осы жағдайларда кесекті шихтаның көміртегімен өзара әрекетіне қатысты жалпы қабылданған көріністерге жол бергісіз, әйтпесе тотықтың жетілдірілген бетінде процестің жеделдетілуі газды қоспадағы CO_2, CO-ның регенерациясына жұмсалуынан гөрі, жоғары жылдамдықпен жиналуына шарасыз мәжбүр етеді. CO_2 концентрациясының көбеюі тотық бетіндегі процестің көміртегі бетіндегі процестермен жылдамдығының бірқалыпты болуын немесе артуын куәландырады.

Бұл жағдайда CO_2 газды қоспада тек жиналып қоймайды, сонымен қатар тотықтардың белгілі дәрежеде металдануында беттің үстінде материал есебінде, сонымен қатар қатты отын есебінде адсорбирленген қабат жасайды. Ол Ландау мен Левиннің теориялық ережелеріне сәйкес, беттік газды қабыршақ жасайды. Сонымен, беттің үстінде процестің өрбуіне қосымша кедергі пайда болады. Осы қабыршақ арқылы салмақ тасымалдау мына диффузия теңдеуімен жазылады:

$$j_H = D_H \frac{C_{Кол} - C_{Бет}}{\delta} \qquad (5.77)$$

мұндағы $C_{Көл}, C_{Бет}$ – сәйкесінше газды фазаның көлеміндегі және беттегі CO_2 концентрациясы, %; δ – газды қабыршақтың қалыңдығы.

Байқағандай, $\Delta C = C_{Көл} - C_{Бет}$ өсіру газды қоспадан материалдың бетіне қарай бағытталған, сондықтан $\Delta C > 0$. Материалдан қоршаған газды фазаға салмақ тасымалдауда беттік қабыршақтың әрекеті оған қарсы бағытта болады. Химиялық потенциалдың әсері диссоциацияның үдеуіне және салмақ тасымалдауға ең алдымен, бөлшектердің белсенділігіне негізделеді. Ол олардың электронды құрылымының өзгерістерімен байланысты, соған сәйкес Л. Полингтің жұмысында тотықтыру-редукциялық реакцияның негізінде электрондармен алмасу тиісті болды. Электрондарды әкелуші – редукционер, ал оны жұтушы –тотықтырғыш болып табылады.

Дж. Лаутон мен Ф. Вайнберг бойынша, жүйені қыздырғанда қатты редукционердің бетінде термоэлектрондық эмиссия (электрон шығару) жүреді. Электрондар тасқынының тығыздығы мына теңдеумен анықталады:

$$Ne = \frac{BT^2}{e} \cdot e^{-\frac{e^{\varphi}}{kT}} \qquad (5.78)$$

мұндағы: $B = 4{,}8 \cdot 10^5$ А/м^2;

T – беттің температурасы, К;

k – Больцман тұрақтысы ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

$e = 1{,}603 \cdot 10^{-19}$ электронның кулон-заряды;

e^{φ} – электрон шығуының жұмысы, эВ.

Графит үшін электронның шығу жұмысының белгілі бір мәні болады және ол $e^{\varphi} = 4{,}4$ эВ тең.

Электрондар тасқынының тығыздығы беттен x арақашықтықта (5.78) теңдеуінен мынадай мәнге ие:

$$Ne = \frac{BT^2}{e} \cdot e^{-\frac{e^{\varphi}}{kT} \cdot \frac{x}{x_0}} \qquad (5.79)$$

мұндағы x_0 – көміртегі қабатының бетінен электрондық бұлттың қалыңдығы, м.

Қалыңдығы ***dx*** қабаттағы оттегі атомдарымен электрондарды тартып алу мүмкіндігі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$d\rho = \sqrt{2} \cdot \pi r_a^2 \cdot n_a \cdot dx \qquad (5.80)$$

мұндағы r_0 – оттегі атомының радиусы, м;

n_a – оттегі атомының саны, $м^{-3}$;

dx – қабаттың қалыңдығы, м.

Оттегі атомдарымен электрондарды тартып алу нәтижесінде екізарядты иондар пайда болады, олардың қалыңдығының x_a қабаттағы саны мына теңдеумен өрнектелуі мүмкін:

$$Ni = \frac{\sqrt{2}\pi r_a^2 \cdot n_a \cdot BT^2}{2e \cdot e^{\varphi}} \int_{r_a}^{x_a} e^{-\frac{e^{\varphi}}{kT} \cdot \frac{x}{x_a}} \cdot dx \qquad (5.81)$$

Бұл теңдеудің түрін интегралдау мынаны береді:

$$Ni = \frac{\sqrt{2}\pi r_a^2 \cdot BT^2 \cdot kT \cdot x_a \cdot n_a}{2e \cdot e^{\varphi}} \left[e^{-\frac{e^{\varphi}}{kT} \cdot \frac{r_a}{x_a}} - e^{-\frac{e^{\varphi}}{kT}} \right] \qquad (5.82)$$

Оттегі иондарының пайда болуы тізбекті реакцияға әкеледі:

$$\left.\begin{aligned} O^{2-} + C^{2+} &= CO \\ CO + FeO &= CO_2 + Fe \\ CO_2 + C &= 2CO \end{aligned}\right\} \qquad (5.83)$$

$2CO + FeO = 2Fe + 2CO_2$

Газ молекуласының көбеюі қайталанбас үш кезеңнен тұрады және әрбір реакцияның белсенділік энергиясы ескеріле отырып, мына теңдеумен жазылады:

$$v = 3e^{-\frac{(E_1 + E_2 + E_3)}{kT}} \qquad (5.84)$$

Тотық пен көміртегі қабаттарының арасындағы газды кеңістіктегі бөлшектердің тасымалдау жылдамдығын диффузия коэффициенті бойынша былай анықтаймыз:

$$D_{CO(CO_2)} = \frac{1}{3}\bar{\upsilon} \cdot \lambda \qquad (5.85)$$

мұндағы $\bar{\upsilon}$ – газ молекуласы қозғалысының орташа жылдамдығы, м/с; **λ** – молекуланың еркін (кедергісіз) өткен жолының ұзындығы, м.

Бір қайталанбас кезеңнің ұзақтығы үш рет өтудегі тасымалдың уақытынан тұрады, яғни

$$\Delta r = r_1 + r_2 + r_3 = \left(\frac{2}{D_{CO}} + \frac{1}{D_{CO_2}} \right) \cdot L_2 \qquad (5.86)$$

Осыдан уақыт бірлігіндегі цикл саны мынаған тең:

$$Z = \frac{1}{\Delta \tau} \qquad (5.87)$$

(5.83) тізбекті реакциясы бойынша, уақыт бірлігінде оттегінің бір ионымен туғызылған газдалған оттегі атомдарының қосынды саны геометриялық прогрессия мүшелерінің қосындысын ***Z*** береді және Тейлор қатары ретінде өрнектеледі:

$$a_{\Sigma Z} = a_1 \left(\frac{q^Z - 1}{q - 1} \right) \qquad (5.88)$$

мұндағы $\mathbf{a_1}$ – оттегі атомы (ионы), туғызылатын цикл [a_1=1]; q=1+γ.

Осы уақытта қабат бетінің бірлігінде, электрондар эмиссиясының және (5.83) циклі бойынша химиялық реакцияның қосынды әрекетінің есебінен газдалған оттегі атомдарының жалпы саны мынаны құрайды:

$$N_{\Sigma Z} = a_{\Sigma Z} \cdot Ni \quad (\text{м}^{-2}) \qquad (5.89)$$

(5.83) реакциясының циклынан шектейтін (лимиттейтін) бөлімінің белсенділік энергиясын, (5.78) ÷ (5.89) формулалары

бойынша біртіндеп көміртегі тотығының регенерациясын есепке ала отырып, оттегінің газдалған атомдарының санын анықтаймыз. Сөйтіп, есептердің нәтижесінде анықталғаны, температураны 1100-ден 1573 К-ге дейін көтергенде, (5.83) реакциясы бойынша операцияның бір циклының уақыты 3-тен 1,5 секундқа дейін азаяды. Графиттің бетіндегі эмиссирленген электрондардың саны $3{,}83\cdot10^{10}$-дан $5{,}68\cdot10^{16}$ $м^{-2}\cdot с^{-1}$ дейін көбейеді. Оттегінің диссоциацияланған атомдарының саны $6{,}6\cdot10^{14}$ -дан $5{,}0\cdot10^{17}$ $м^{-2}\cdot с^{-1}$ дейін көбейеді.

(5.83) бойынша жүретін тізбекті реакцияны есептегенде, (5.89) формуласы бойынша пайда болатын газдардың саны 0,01-ден 1,4 $м^3/(м^2\cdot сағ)$ дейін өзгереді. Эксперименттердің деректері бойынша, металл редукциясы жылдамдығының есебінен газ бөлінуінің қарқыны (интенсивтілігі) мынадай шаманы 1,0÷14 $м^3/(м^2\cdot сағ)$ құрайды.

Егер есепке қабаттың нақты бетін алсақ, ол оның геометриялық бетінен 10 есе көп, онда есептік және эксперименттік көрсеткіштерінің сәйкестігі жақсы.

Тотықтар мен қатты көміртегі беттерінің арасындағы салмақ тасымалдау электрондық өзара әрекеттің негізінде термодинамикалық есептердің нәтижелерімен расталады.

Fe_3O_4 пен FeO тотықтары диссоциациясының серпімділігі $\left(\lg P_{O_2}\right)$ температураға байланысты болады. CO_2 мен CO диссоциациясының серпімділіктерін анықтау арқылы қатты көміртегінің бетіндегі оттегінің тепе-теңдік парциалды қысымының мәндері салыстырылады.

Есептеулердің нәтижесі мен оларды салыстыру 5.6-кестеде көрсетілген, яғни Fe_3O_4, FeO (1,2) және CO_2, CO (3,4) тотықтары дисоциациясының серпімділігі температураға байланысты және реагенттер беттерінің арасындағы оттегінің тепе-теңдік парциалды қысымы олардың диссоциациясы серпімділіктерінің айырмасы секілді (№ 5 ÷ 8).

5.6-кестеде көрсетілген есептеудің нәтижелері металл тотықтарынан қатты көміртегінің бетіне қарай оттегінің

ауысуында олардың диссоциациясы серпімділіктерінің абсолютті шамасы емес, металл тотықтары мен реакцияның пайда болатын газ тәрізді өнімдерінің диссоциация серпімділіктері айырмасының маңызы бар екендігін көрсетіп отыр.

5.6-кесте

Есептеулердің нәтижесі мен оларды салыстыру

№ р/н	Реакция	Оттегінің парциалды қысымы, әртүрлі температураларда, К, $\lg P_{O_2}$ -ға өрнектелген			
		1200	1300	1400	1500
1	$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 2O_2$	-16,9	-15	-13,5	-12
2	$2FeO \rightarrow 2Fe + O_2$	-16	-14,4	-12,9	-11,6
3	$2CO_2 \rightarrow 2CO+O_2$	-35,7	-31,3	-27,6	-24,4
4	$2CO \rightarrow 2C+O_2$	-43	-41,4	-39,9	-38,7
5	$[Fe_3O_4] \leftrightarrow [CO_2, C]$	-18,8	-16,3	-14,1	-12,4
6	$[Fe_3O_4] \leftrightarrow [CO, C]$	-26,1	-26,4	-26,4	-26,7
7	$[FeO] \leftrightarrow [CO_2, C]$	-19,7	-16,9	-14,7	-12,8
8	$[FeO] \leftrightarrow [CO, C]$	-27	-27	-27	-26,7

Байқағанымыздай, бұл айырма барлық температуралық аралықтарда аса үлкен және жүйенің атомосферасында оттегінің парциалды қысымы өте азғантай. Сондықтан қатты көміртегі диффузиясының бұл жерде тәжірибелік маңызы болмайды. Салмақ ауысу процесінің сипаты біржақты металл тотығының диссоциациясымен және жүйедегі белсенді редукционер ретінде қатты көміртегінің болуымен анықталады.

5. 3. Металдардың көміртегімен редукциясының механизмі және кинетикасы

Металдар редукциясының механизмі. Әр уақытта жасалған және жарияланған механизмдер реакция жүруінің белгілі бір шектеулерімен түсіндіріліп жүрді. Оларды төмендегі тәртіппен санап шығуға болады:

1. А.А. Байковтың диссоциациялы механизмі.
2. Адсорбциондық-автокаталитикалық механизм.
3. Түйіспелі-диффузиялық механизм.
4. Бу-тотықты механизм.
5. Газкарбидті механизм.

Әрбір механизмді егжей-тегжейлі түсіндіруге тоқталмай, барлық аталған механизмдер бөлшектердің атомдар мен молекулалар деңгейіндегі қозғалысын суреттеумен сипатталатындығын айтуға болады.

Тәжірибеде, қарастырылатын реакциялардағы атомдар мен молекулалардың қозғағыш күші болатын құбылыс қарастырылмай отыр. Осыған қарамастан, металлургиялық процестерде ең кең тарағандары диссоциациялық және адсорбциондық-автокаталитикалық механизмдер болып табылады. Бу-тотықты және газкарбидті механизмдер, адсорбциондық-автокаталитикалық механизмдерді шын мәнінде тек жоғары температурада және оны бастауға жағдай жасауды қамтамасыз ететіндей қолдап тұрады.

Түйіспелі-диффузиялы механизм тек ғана қатты денелерге қатысты болады және металлургиялық процестерде өте шектеулі қолданыс табуда. Сонымен, диссоциациялық және адсорбциондық-автокаталитикалық механизмдер ғылыми және оқу жұмыстарында негізгісі болып табылады. Осы нақты фактіні айта отырып, химиялық қосындылардың диссоциациясы мен конденсацияланған фазалардың бетінде газдардың адсорбциясының құбылыстары, физикалық айналымдар ретінде табиғаттың іргелі заңдылықтары жүретіндігін байқаймыз. Бірақ, металлургиялық процестерге қатысты механизмді, бір жағынан тек диссоциациялық құбылыс негізінде және басқа жағынан тек ғана адсорбциондық құбылысты ұсыну, біржақты шектелген сипат алды. Оған қоса, механизмнің қай-қайсысының болмасын әділдігін жақтаушылар арасындағы талас ғылыми жеткіліксіз негізделген. Күрделі химиялық қосындының диссоциациясы туралы айтқанда, диссоциация нәтижесінде пайда болатын заттардың құрамы мен табиғатына көңіл аудару керек-ақ. Көптеген басым жағдайларда диссоциация нәтижесінде негізгі – қатты фазадан басқа газды фаза құралады. Одан басқа, құралатын газ тәрізді фаза тікелей қатты негізбен байланысты.

Бірақ, қалай? Әрине, құралатын газды зат кристалл торын тастап кетеді. Сонымен бірге, ол деформацияланған кристалдық тордың бетімен бірнеше а) хемосорбирленген және б) адсорбирленген қабаттар жасай отырып, күштік өзара әрекетте болады. Өзара әрекет күшінің азаюына қарай, адсорбирленген қабаттың қалыңдығы көбейеді. Сыртқы реагенттермен өзара әрекет дәл осы адсорбирленген қабатта басталады. Сондықтан **адсорбция** деп қатты дененің бетіне сыртқы газды тасқыннан газдың адсорбциясын ғана емес, сонымен бірге қатты дененің диссоциациясының процесінде ішінен бөлінетін газ тәрізді затты да атау керек. Сонда, біз кешегі күнге дейін оларды қарама-қайшы қоюдың орнына, диссоциация мен адсорбцияның үйлесімділігін дұрыс түсінуге келеміз. Диссоциация бәрін шешеді немесе адсорбция бәрін шешеді деген біржақты сендіру қате көріністерге әкеп соғады. Берілген механизм сызбасынан байқағанымыздай, екі механизм де бірігіп әрекет етеді.

Қатты дененің бетіне сыртқы газды тасқыннан адсорбирленетін газ (газ қабаты) сыртқы қашық қабатты жасайды, ал диссоциация нәтижесінде пайда болған газдар екі хемосорбирленген және адсорбирленген қабатшалардан тұратын ішкі қабатты жасайды. Сыртқы адсорбирленген газды қабаттар қатты денемен тек ғана газдардың басқа түрінің ішкі қабатшалары арқылы өзара әрекетте болады. Осыны ескере отырып, қатты дененің кристалл торы мен газдардың өзара әрекеті туралы жақын және қашық тәртіптегі деген түсінік енгізуге болады.

Жақын деңгейдің өзара әрекеті кристалл торының деформациясын, ондағы бос орынның (вакансияның) пайда болуы мен өзінің хемосорбирленген және адсорбирленген газ тәрізді атомдары мен молекулаларымен өзара байланысын білдіреді.

Қашық тәртіптің өзара әрекеті газдың сыртқы адсорбирленген қабаты мен екі орталық адсорбирленген газды қабат арқылы кристалл торының арасында жүреді.

Адсорбирленген газдың сыртқы қабатының өзара әрекеті кристалдық тордың өз газының екі аралық адсорбирленген қабатымен өзара әрекетінің күшін нашарлатуға әкеп соғады. Осы өзара әрекеттің күші нөлге жақындағанда газдың жаңа

химиялық қосылысы жасалады, ол десорбцияға бейтарап күй мен мүмкіндік алады. Сондықтан қатты дененің (тотықтардың) кристалл торының бетіне редукциялық газдар адсорбирленеді деген адсорбциондық-автикаталитикалық механизмдегі беріле-тін көрініс шындыққа өте жақын және қашық болатын кристалды химиялық айналымдарды шақырады.

Біріншіден, картопты немесе әмиянды бұзбай бөтелкенің ауызына тығу мүмкін еместігі сияқты, CO мен H_2 редукциялық газдардың екіатомды молекулалары өздерінің өлшемдеріне қарай кристалл торына кіре алмайды. Олай болса, олар кристалл торының тікелей бұзылуын және деформациясын жасай алмайды. Екіншіден, кристалды химиялық айналымдар ең бастысы, сыртқы қабаттан адсорбирленген газдың қатысуынсыз температураны көтерудің әсерімен жүреді.

Мысалы, жоғарыда көрсетілгендей, температура жоғарылаған сайын, мынадай MnO_2, Mn_2O_3, Fe_2O_3 тотықтар диссоциациясының серпімділігі өте үлкен шамаға дейін көбейеді, ол бос оттегінің тәртіпсіз (спонтанно) бөлінуіне әкеледі. Осыдан, диссоциация мен газды қабатшалардың тиісті құралуы салмақ ауыстыру механизмінің бастапқы (бірінші) кезеңі болатындығын қорытындылау қиын емес. Салмақ ауысулық процестің механизмін осылай түсінуден, 1991 жылы осы кітаптың авторына «Металдар редукциясының диссоциациялық-адсорбциялық механизмін» тұжырымдауға мүмкіндік туды.

Ертеректе, адсорбциялық механизмді диссоциациялыққа жасанды қарама-қарсы қою, газды редукционерлерді қолданудың ерекшелігін ұсынуға және қатты көміртегіні тікелей қолдануды шектеуге әсерін тигізді.

Бірқатар: Fe_2O_3, FeO, MnO тотықтарының және басқаларының диссоциация серпімділігінің сандық шамасының өте аздығы, диссоциациялық механизмді жоққа шығарудың басты аргументі болды. Осында, салмақ ауысу процесінің жүзеге асырылуы тотықтан оттегінің бос немесе тәртіпсіз бөлінетін санымен қарастырылды. Шындығында, салмақ ауысу процесінің жүзеге асырылуы 5.6-кестенің деректері арқылы көрсетілгендей, тотықтың диссоциациясы серпімділігінің абсолютті шамасымен емес, бөлшектердің немесе қабаттың

тікелей реакциялық бетіндегі оттегінің диссоциация серпімділігі мен парциалды қысымының айырмасымен бағаланады.

Тотық диссоциациясының серпімділігі ($P_{O_2} = 10^{-20}$) қаншалықты аз болғанымен, оның реакциялық беттегі парциалды қысымы одан да, мысалы, мына деңгейде $P'_{O_2} = 10^{-21}$ аз болуы мүмкін. Онда $\Delta P_{O_2} = P_{O_2} - P'_{O_2} = 10$ айырмасы диссоциацияланған оттегіні тотық бетінен реакция зонасына қарай алып кетеді. Бұл ΔP_{O_2} айырмашылықты газ тәрізді сияқты қатты редукционер де шығарады.

Газды редукционерлердің қатты көміртегінің алдындағы артықшылығын олардың қозғалғыштығына, яғни молекулярлық қозғалысының еркіндігіне бола мойындау, реагенттердің табиғатын молекулярлық деңгейде түсінуден шығады. Егер реагенттердің, соның ішінде қатты көміртегінің де физикалық табиғатын тереңірек қарастырсақ, онда қатты көміртегінің статикалық күйге және тек ғана диффузиялық тасымалдауға арналмағандығын байқауға болады.

Кез келген жағдайда, редукциялық процестер жүйені қыздырғанда басталатындықтан, қатты көміртегі анағұрлым белсенді жағдайда болады. Оның қозғалысын, атомдық және молекулярлық деңгейде емес, электрондық-иондық деңгейде қарастыру қажет.

Көміртегінің кристалл торының жазықтық аралық кеңістігінен бос электрондардың тәртіпсіз бөлінуі және электрондардың өткізгіштігі көміртегі мен құрамында көміртегі бар реагенттер бөлшектерінің айналасында электронды бұлт жасайды, ол арқылы әрекеттері үзілген қабаттар арасындағы едәуір арақашықтықта ол тотықтардың бетіне «жетеді». Егер құрамында көміртегі бар реагенттердің бөлшектері тотықты бөлшектердің қабатында болса, онда жүйені қыздырғанда металл тотықтары, олар қаншалықты мықты болса да қандай-да бір шамаға диссоциацияланатындығын байқау қиын емес. Сонда жүйеде бір жағынан – электронды бұлты бар көміртегінің бөлшегі, ал басқа жағынан – адсорбирленген оттегінің атомдары бар тотықтың бөлшегі пайда болады. Бұл реакцияның басталуы

үшін керектінің өзі болып табылады. Оттегі атомдарының әрқашан толтырылмаған электронды қабыршағы болады және олар электрондарды өте белсенді сіңіреді:

$$2O + 4\,e = 2O^{-2} \qquad (5.90)$$

Көміртегі диссоциацияланған оттегі атомдарының арасында электрондарын иондар түрінде жоғалтады

$$C - 4\,e = C^{+4} \qquad (5.91)$$

Ал, көміртегі-катионның арасында, бөлшектердің қозғалысын жылдамдататын екінші фактор есебінде электрстатикалық күш пайда болады.

Осы ұзына бойлық күштің әсерімен мынадай реакция жүреді:

$$C^{+4} + 2O^{-2} = CO_2 \qquad (5.92)$$

(5.92) реакциядағы компоненттердің молшылығынан немесе жетіспеушілігіне байланысты пайда болатын газдардың CO_2 мен CO арақатынасы өзгереді:

$$CO_2 + C = 2CO \qquad (5.93)$$

Жүйеде пайда болатын электрстатикалық күштер бөлшектердің қозғалысын электрондар мен иондар деңгейінде газдардың молекулярлық қозғалысына қарағанда, қарқындырақ жүргізілуін шарттайды. Сондықтан қатты көміртегіге тек ғана диффузиялық қозғалысты, әсіресе, тотық-көміртегі жүйесінде қосып жазу, өзара әрекеттенуші қатты компоненттердің физикалық арақатынасын жеткілікті түсінбеуден шықты. Қарастырылатын жүйеде бөлшектердің арасындағы диффузиондық тасымалдаудың үлесін есепке жалпы алмауға болады. Көрсетіліп отырған механизмді бірдей дәрежеде газды CO мен H_2 реагенттеріне де жатқызуға болады. Қатты көміртегіден олар адсорбирленуімен, яғни тотықтардың реакциялық бетін жабуымен ерекшеленеді, олардың бетінде де оттегінің хемосорбирленген және адсорбирленген қабаттарының астыңғы жағы болады.

Редукциялық газ электрондардың доноры болғандықтан, осыған ұқсас дайындық айналымдары жүреді:

$$\left.\begin{aligned} CO - 2e &= CO^{2+} \\ H_2 - 2e &= 2H^+ \end{aligned}\right\} \qquad (5.94)$$

Әрі қарай,

$$\left.\begin{aligned} O + 2e &= O^{2-} \\ CO^{2+} + O^{2-} &= CO_2 \\ 2H^+ + O^{2-} &= H_2O \end{aligned}\right\} \qquad (5.95)$$

Осы жағдайда иондар көміртегімен өзара әрекеттегідей емес, жақынырақ арақашықтықта болады. Сондықтан электрстатикалық күштер тотық пен көміртегінің өзара әрекетіндегідей емес, анағұрлым қысқа арақашықтықта әсер етеді. Дегенмен, тағы да диссоциациямен байланысқан реакцияның тепе-теңдігі басталады. Жүйедегі температура реакцияның компоненттеріне бірдей әсер етеді. Осы жағдайда, екі тотық – металл тотығы және газ тәрізді өнімнің CO_2 немесе H_2O тотығы болады. Металдар тотықтары мен реакция өнімдері – CO_2 мен H_2O үшатомды газдардың диссоциациялар серпімділігінің шамасы жақындаған сайын тепе-теңдік басталады. Егер де металл тотығының диссоциация серпімділігі CO-ның диссоциация серпімділігімен салыстыруға келсе, реакцияның тіпті басталмауы да мүмкін.

Мәлімделіп отырғаннан, диссоциациялық-адсорбциондық механизм жүруінің мынадай тәртібі шығады:

1. Металдар тотықтарының диссоциациясы және тотықтар бөлшектерінің бетіндегі хемосорбирленген және адсорбирленген өзінің оттегісінің қабат асты бөлігінің жасалуы.

2. Қатты редукциялық реагенттердің (С) бетіндегі электрондық эмиссиясы және бөлінуі немесе тотықтық бөлшектердің сыртқы бетіне адсорбирленген газды редукционерлердің молекуласындағы валентті электрондар орбитасының өзгеруі.

3. Донорлардан-редукциялық реагенттерден акцепторларға-диссоциацияланған адсорбирленген және хемосорбирленген

оттегіге қарай электрондардың өтуі, қарама-қарсы зарядталған иондардың жасалуы.

4. Иондар арасындағы, олардың жақындасуын және газдың (CO, CO_2) бейтарап молекуласының жасалуын болдыратын электрстатикалық тартылу күштерінің пайда болуы.

5. Металл тотықтары мен тотықтардың пайда болатын газ молекулалары диссоциациясының серпімділігін салыстыру. $P_{O_2(CO_2)} \langle P_{O_2(MeO)}$ шарттарында пайда болатын газ молекуласы тотығының десорбциясы.

Газдар құрамы мен санының әрі қарай өзгеруі қосымша факторларға тәуелді келеді, мысалы, көміртегінің молшылығы мынаған әкеледі:

$$C + CO_2 = 2CO \qquad (5.96)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad (5.97)$$

Диссоциациялық-адсорбциондық механизмнің келтірілген тәртібі редукциялық реагенттердің және металдар тотығының түріне және күйіне байланыссыз барлық редукциялық процеске қатысты таратуға болады, яғни көбірек жалпыламай сипат алады.

5.4. Металдар редукциясының кинетикасы

5.4.1. Металдардың газдармен редукциясының кинетикасы

Тотықтар белсенділігінің энергиясына сәйкес келетін жүйе, белгілі бір температуралық деңгейде қызғанда металл тотықтарының газдармен және қатты көміртегімен редукциялық реакциялары басталады. Жүйенің қызған күйі бірмезгілде белгілі бір, тіпті өте аз болса да, бір жағынан тотық диссоциациясының деңгейін және басқа жағынан редукциялық реагенттердің орбитасындағы электрондар тасқынының жылдамдығы мен энергиясының көбеюін білдіреді. Сонымен, жүйенің қызуы екі реагентті реакцияға түсуге дайындайды. Осы жерде айта кететін жағдай, ол адсорбциондық-автокаталитикалық механизмде олардың арасындағы өзара әрекетті тек ғана газдардың адсорбциясына жатқызып, ал

металдар тотықтарының қатты бөлшектерін статикалық пассивті дене ретінде көрсету шындыққа сәйкес келмейді. Өзара әрекет жұмысы екі жақтан да жасалады. Одан басқа, тотықтар таратылуының біркелкі еместігі және қатты тотықты бөлшектің бетіндегі құрылымдық өзгерістердің арқасында, реакцияның басталуы кейбір көбірек белсендірек нүктелерде шоғырланады. Осы бос орындарының шоғырлануы көтеріңкі болатын белсенді нүктелерге тотықтардың диссоциациясы шоғырланатын, кристалл торының көбірек деформацияланған нүктелерін жатқызуға болады.

Газ тәрізді реагенттердің сыртқы газды тасқыннан тотықты материал бөлшектерінің бетіне қарай қозғалысы, ең алдымен газды тасқынның – ламинарлы немесе турбулентті сипатына тәуелді. Бірақ сыртқы газды тасқынның кез келген режимінде бөлшектің бетіне тікелей жақын жерде редукциялық газдың ламинарлы қабатасты болады. Сондықтан газды реагенттердің молекулалары адсорбцияға дейін осы ламинарлы қабатастын еңсеруі керек. Бәрінен бұрын, бұл еңсеру бөлшектердің диффузиялық тасымалдауымен жүзеге асырылады және әдетте, оны сыртқы диффузия деп атайды.

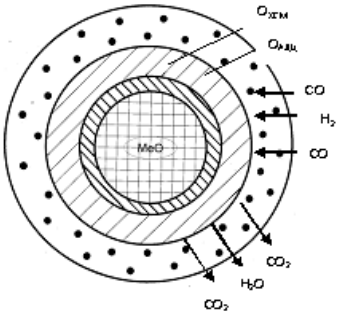
Редукциялық газдардың молекулалары ламинарлы қабатастын еңсергеннен кейін қатты тотықты бөлшектердің бетіне адсорбирленеді. Жоғарыда белгіленгендей, химиялық реакция басталуының температурасына дейін қыздырылған жағдайда, қатты тотықты бөлшектің ашық беті тотықтардың диссоциациясына душар етілген, ол өзімен бірге оттегінің хемосорбирленген және адсорбирленген қабатастын жасауға әкеледі.

Редукциялық газдар молекуласының адсорбциясын кристалл торларымен тікелей жанасуы ретінде қарамай, оны кристалл торын қоршаған оттегінің хемосорбирленген және адсорбирленген бөлшектерінің қабатасты деп қарастыруға болады. Редукциялық газдардың молекулалары кристалл торымен көбірек осал байланысқан оттегінің атомдары немесе молекулалары, яғни адсорбирленген оттегінің атомдары мен молекулалары химиялық қосылысқа бірінші болып түседі.

CO_2 мен H_2O қосылыстарының жасалуы және олардың десорбциясы тотықтар бөлшектерінің бетінде, әсіресе адсорбирленген қабатастында оттегінің жетіспеушілігін болдырады. Бұл

тапшылық немесе диссоциация серпімділігінің төмендеуі хемосорбирленген қабатастынан адсорбирленгенге оттегі алып өтуімен есесі қайтарылады.

5.2-суретте өзінің меншікті оттегісімен адсорбирленген және хемосорбирленген қабатасты арқылы редукциялық газдардың металл тотықтарымен өзара әрекетінің бейнелі көрінісі беріліп отыр. Редукциялық газдардың CO мен H_2 сыртқы тасқынына оттегілік қабатастын еңсеру және тікелей кристалл торына ену тіпті мүмкін емес.



5.2-сурет. Диссоциациялық-адсорбциондық салмақ тасымалдаудың сызбасы

Оның себебі, біріншіден, екіатомды газ молекулаларының өлшемі кристалл торындағы бөлшектердің (Me және O) өлшеміне қарағанда, анағұрлым көп, екіншіден, олар оттегінің бөлінген немесе әлсізденген атомдарының орнына кристалл торымен жаңа байланыс күшін орната алмайды.

Сонымен, көбіне жүзеге асатын редукциялық газдар молекулаларының сырттан бетпе-бет бөлшектің бетіне қарай және оттегінің диссоцирленген атомдары мен молекулаларының іштен беттің сыртына қарай қозғалысы болып табылады. Бөлшектің сыртқы бетіндегі және пайда болатын үшатомды газдардың десорбциясындағы осындай өзара әрекеттің нәтижесінде, тотықтың кристалл торы толық металды кристалл торын жасағанша дейін оттегіден айрылады. Осында оттегінің тасымалдануы бөлшектің ішкі қабаттарынан сыртына қарай жүзеге асырылады, ал редукциялық газдардың молекулалары,

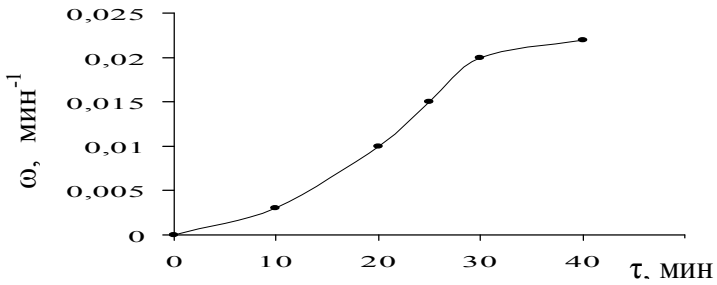
пайда болған қатты фаза қабатының тағы бір кедергісін еңсере отырып, сыртқы қабаттан ішке қарай жүреді.

Тотықты материалдар бөлшектерінің және редукциялық газды тасқынның өзара әрекетінің осындай көрінісі **топохимиялық** реакциялар деп аталады.

Байқап отырғанымыздай, топохимиялық реакциялар кристалл торының белсенді нүктелерінде басталады. Металдың жаңа кристалдары дәнекшелерінің пайда болуы нүктелік реакциялардың нәтижесі болып табылады. Дәнекше жасалу реакцияның инкубациялық кезеңіне жатады. Әрі қарай, әрбір дәнекшенің нүктелері бір-бірімен қосыла отырып, металды фазаның немесе төменгі тотықтар фазасының беттік қабатын жасайды, олар бөлшектің бетінен орталығына қарай жалпыға бірдей (фронталды) тарайды.

Процестің бұл кезеңі реакция температурасының кенеттен жоғарылауымен және қисықпен уақыт бойынша тік көтерілуімен сипатталады. Әрі қарай реакцияның жылдамдығы екі себептен: 1) реакциялық беттің азаюымен; 2) бөлшектің салмағы бойынша тотықтың газдалатын оттегісінің салмақтық үлесінің азаюымен төмендейді.

Процесс 5.3-суретте берілген тәуелділіктің қисығымен сипатталады.



5.3-сурет. Металл редукциясының кинетикалық сипаты

Редукция процесінің жылдамдығын анықтайтын факторларға мыналарды жатқызуға болады:

1) химиялық реакция мен диффузияның жылдамдығына әсер ететін температураны;

2) тотықты бөлшектердің химиялық және минералогиялық құрамы, микроқұрылымы, қуыстығы, нышаны мен өлшемі;

3) газ-редукционердің түрі, құрамы, парциалды қысымы, оның кесек аралық бос кеңістіктегі қозғалысының жылдамдығы.

Егер тотықтың газбен редукция реакциясының жалпы түрдегі теңдеу түрінде берілсе

$$MeO_К + B_{(Г)} = Me_К + BO \qquad (5.98)$$

онда реакциялық беттің, бөлшектің бетінен орталығына қарай қозғалуының жылдамдығы редукциялық реагент $B_{(Г)}$ тасымалының және газ тәрізді реакция өнімінің $BO_{(Г)}$ қарама-қарсы ***а*** және ***б*** бағыттағы (5.4-сурет) жылдамдықтарының айырмасына тәуелді болады.

Газдардың ***а*** және ***б*** бағыттары бойынша тасымалдануының жылдамдығы өзара байланысты және стехиометриялық құрамдағы таза тотық үшін, реакциялық бет пен тасымалданатын газдардың парциалды қысымына пропорционалды қабылдауға болады. Олай болса, процестің жылдамдығын мына теңдеумен көрсетуге болады:

$$\omega = -\frac{dg_{MeO}}{d\tau} = (k_а p_В - k_б p_{BO})S \qquad (5.99)$$

мұндағы, $k_а$ және $k_б$ – сәйкесінше, реакцияның ***а*** және ***б*** бағыттарындағы жылдамдығының тұрақтылары.

Тепе-теңдік $\omega=0$ жағдайында, газдардың парциалды қысымы тепе-теңдік p_i^0 шамасына тең болады. Егер қорытынды қысым $p_{жалпы}$ тұрақты болса,

$$p_{жалпы} = p_В + p_{BO} = p_В^0 + p_{BO}^0, \quad K_Р = \frac{k_а}{k_б}$$

сонымен қатар, онда мынаған тең:

$$\omega = k_а S \left[p_В \left(1 + \frac{1}{K_Р} \right) - \frac{p_{общ}}{K_Р} \right] \qquad (5.100)$$

мұндағы $K_Р$ – тепе-теңдіктің тұрақтысы (константасы).

$p_{общ} = p_B^0\left(1 + \frac{1}{K_P}\right)$ болғандықтан, (5.99) өрнегін қолдана отырып, алатынымыз:

$$\omega = k_a S\left(1 + \frac{1}{K_P}\right)\left(p_B - p_B^0\right) \qquad (5.101)$$

Газдың парциалды қысымының орнына концентрацияны c_i немесе молярлық үлесті x_i қолдануға болады. Бұл жағдайда,

$$c_i = \frac{p_i}{RT}, \text{ ал } x_i = \frac{p_i}{p} \text{ және } \omega = AS\left(c_B - c_B^0\right) \qquad (5.102)$$

мұндағы c_B^0 – тепе-теңдік жағдайындағы редукциялық газдың концентрациясы;

$$A = k_a \cdot R \cdot T\left(1 + \frac{1}{K_P}\right) \qquad (5.103)$$

және $$\omega = k_a \cdot P_{общ}\left(1 + \frac{1}{K_P}\right)\cdot\left(x_B - x_B^0\right)\cdot S \qquad (5.104)$$

Температуралық тәуелділікті k_a және K_P орната отырып, редукция жылдамдығының температуралық тәуелділігін анықтау мүмкін болар.

Газ тәрізді редукционер мен газ тәрізді реакция өнімі қарама-қарсы бағыттарда редукция өнімінің қатты қабатында қуыстар арқылы және газды фазаның ламинарлы қабатастында (тотық бөлшегін қашайтын, шекаралас газды қабатта) араласып сіңеді (диффундирлейді).

Фиктің бірінші заңына сәйкес, заттың j тасқыны S беті арқылы X бағытында мынаған тең:

$$j = \frac{dn}{d\tau} = -DS\frac{dc}{dX}$$

мұндағы, c –концентрациясы; D – диффузия коэффициенті.

Қуысты өнім арқылы өтетін газ тәрізді құрастырушылардың диффузиясы редукционердің және оның тотықтыру

өнімінің (H_2–H_2O, CO–CO_2 және басқалары) бинарлы қоспасында өтеді.

Идеалды газдардың бинарлы қоспасы үшін өзара диффузиясының коэффициенті ашық жүйеде $T^{3/2}$ пропорционалды және қысымға $p_{жалпы}$ кері пропорционалды келеді.

Нақты газдардың қоспасы үшін әдетте, диффузия коэффициенті мынаған тең:

$$D = \left(\frac{D_0}{p}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \qquad (5.105)$$

мұндағы D_0 – қалыпты жағдайдағы диффузия коэффициенті (T = 273 К, p = 0,1 МПа).

D_0 шамасы әдетте, газдар үшін 0,1-ден 1-ге дейін (см^2/с) ($D_{0(H_2-H_2O)} = 0{,}75$ см^2/с және $D_{0(CO-CO_2)} = 0{,}14$ см^2/с), ал $n = 1{,}75 \div 2{,}0$ тең болады.

Газдар редукциясының қатты өнімі арқылы диффузиясы сонымен қатар, қуыстардың қатпарлылығы χ (извилистость) деп аталатын, салыстырмалы ашық қуыстығы (S_0) шамасына да тәуелді болады.

χ шамасы, газды молекула ұзындық бірлігіндегі диффузияға бағытталған қозғалысында өтетін тиімді жол ретінде анықталады.

Егер қуысты қатты дене бірдей сфералық бөлшектердің конгломераты болса, онда $\chi = \sqrt{2}$ және жалпы жағдайда:

$$D = D_1 \frac{S_0}{\chi} = D_1 \frac{S_0}{\sqrt{2}} = D_1 S_0 \xi \qquad (5.106)$$

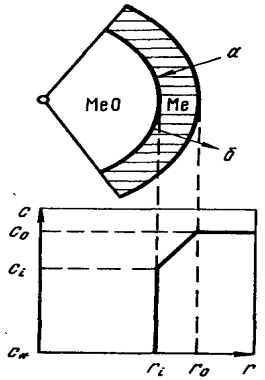
мұндағы $\xi = \frac{1}{\chi}$ (*лабиринтті фактор*).

Металлургияда қолданылатын көптеген кендер мен агломераттар үшін D шамасын 0,03÷0,3 см^2/с шегінде қабылдауға болады.

Тығыз бөлшектің газ молекулаларына редукциясында тығыз қуысы жоқ бөлшектердің ішіне ену қиын. Нәтижесінде

редукция реакциясы негізінен тотықтың - редукция өнімінің фазааралық (реакциялық) бетінде жүреді. Бұл бетті бірқатар жағдайда *күйге орай әрекет ету беттері* деп атайды. Күйге орай әрекет ету беттері (реакциялық бет) бөлшектің ішінде қозғалады және геометриялық бастапқы үлгінің бетіне ұқсас (гомотетична) болады.

Егер реакция өнімдерінің қатты қабаты пайда болса, онда редукциялық реагенттердің процесі үшін газ-редукционерді осы қабат арқылы күйге орай әрекет ету беттеріне алып өтуі қажет. Бұл жағдайда, химиялық реакция мен диффузия біртіндеп жүреді, себебі, басында газ реакциялық бетке өтеді, ал содан кейін тотықпен әрекеттеседі. 5.4-суретте тотықтың сфералық бөлшегінің радиусы бойынша газ-редукционер концентрациясы өзгеруінің жалпы жағдайы көрсетілген.



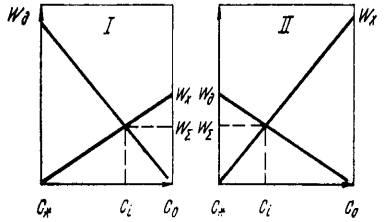
5.4-сурет. Қатты тотық бөлшегі редукциясының сызбасы:
а – газ-редукционер қозғалысының бағыты;
б – реакция өнімі газының қозғалыс бағыты

Өнімнің, мысалы темірдің тығыз қабаты жасалғанда, газдар диффузиясының өнім қабатынан өтуі қиындайды және сонда тотық редукциясының процесі диффузиялық күйге орай әрекет ету облысында болады.

Өнімнің қуысты қабаты жасалғанда және күйге орай әрекеттенетін бетіне газ-редукционердің жеткізілуі процесті жалпы шектемейді, бірақ, кинетикалық әрекет ету облысы болады, ал қорытынды жылдамдық химиялық жылдамдықпен анықталады.

Егер химиялық реакцияның және диффузияның ең жоғарғы мүмкін жылдамдықтары (немесе оларға кері кедергінің

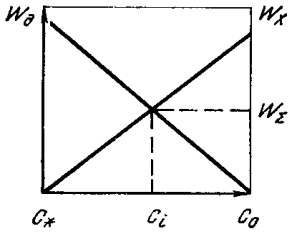
шамалары) салыстыруға келсе, онда процесс аралас әрекет ету облысында жүреді. Процестің әртүрлі: I – химиялық және II – диффузиялық режим кезеңіндегі жылдамдықтардың және айналымның қосынды жылдамдығының сызбалық қатынасы 5.5-суретте берілген. Мұндағы: ω_X –химиялық айналымның жылдамдығы; $\omega_Д$ – газ-редукционердің диффузия жылдамдығы; ω_Σ –процестің қосынды жылдамдығы; c – газ-редукционердің концентрациясы.



5.5-сурет. Химиялық реакция мен беттегі газ-редукционердің концентрациясын өзгерткендегі диффузия жылдамдықтарының сызбалық өзгеруі

Күйіне орай әрекеттенетін беттегі химиялық реакцияның жылдамдығы пропорционалды $(c_i - c_i^0)$ және $c_i = c_i^0$ болғанда ең жоғары мәніне жетеді.

Диффузияның жылдамдығы, егер бірінші жақындауда концентрацияның градиентін тұрақты (концентрацияның радиус бойынша сызықтық өзгеруі) деп қабылдаса, онда, ол $(c_0 - c_i)$ пропорционал болады және 5.6-суретте көрсетілгендей, ең жоғарғы шамасына $c_i = c_i^0$ жете отырып, c_i өзгеруі арқылы болады.

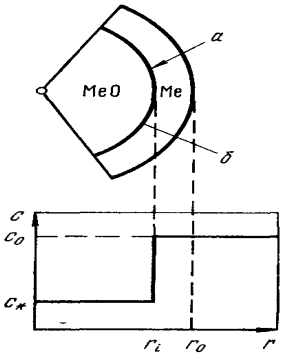


5.6-сурет. Редукциялық процестің аралас режимі

Тотықты бөлшектерде диффузия мен химиялық әрекет ету процестері біртіндеп жүретіндігіне байланысты, уақыт бірлігін-

дегі реакцияға түсетін газдың саны әрекет ету бетіне диффундирленген газдың санына тең болуы керек. Осы өзара әсер ету және өзара шектеу қою жүйенің күйін кА *квазистационарлы деп* анықтайды, онда химиялық реакция мен диффузияның жылдамдықтары бірдей сандық шаманы алуы тиіс.

Тепе-теңдік c_i нүктесінде басталады, және ол процестің жалпы жылдамдығын анықтайды (5.6, 5.7-суреттер).



5.7-сурет. Химиялық режимдегі газ құрамының редукцияда өзгеруі:
а – газ-редукционер қозғалысының бағыты;
б – реакция өнімінің қозғалыс бағыты

Процестің кинетикалық сипаттамасы әртүрлі нышандағы және өлшемдегі бөлшектер үшін әртүрлі өрнектеледі. Ең алдымен, бұл айырмашылық айналудың дәрежелері үшін өрнектің әртүрлі түрінде көрсетіледі. Белгілі болғандай, жалпы жағдайда айналудың дәрежесі әрекеттелген зат көлемінің бастапқы көлемге қатынасы ретінде өрнектелуі мүмкін және сфералық бөлшектің радиусы r_0 (немесе текшелік, r жағымен) болғанда:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \qquad (5.107)$$

ал, жалпақ пластинаға қалыңдығы δ_0 болғанда:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right) \qquad (5.108)$$

мұндағы r, δ – үлгінің τ мезетіне әрекеттенбеген бөлшектің өлшемдері.

(5.107) және (5.108) - теңдеулерінде редукциялық айналулардың дәрежесі бөлшектік геометриялық өлшемдері арқылы өрнектелгендіктен, есептеулерде беттен орталыққа қарай әрекеттену фронтын біршама жүргізу ұғымын қолдануға болады. Оның шамасы айналудың дәрежесін есепке ала отырып сәйкесінше мынадай теңдеулермен көрсетіледі:

$$f = \frac{r_0 - r}{r_0} = 1 - \left(1 - \alpha\right)^{1/3}, \qquad (5.109)$$

$$f = \frac{\delta_0 - \delta}{\delta_0} = \alpha \qquad (5.110)$$

Байқағандай, ***f*** шамасы да өлшемсіз шама болып табылады және мәні бойынша бөлшектердегі көлемдік немесе сызықтық қабат бойынша айналудың дәрежесін, яғни жаңа фазаның қабатын жылжыту дәрежесін сипаттайды.

Редукциялық реакцияның нәтижесінде пайда болған жаңа фаза көлемінің өзгеруі процестің жылдамдығы (***ω***) болып табылады.

Орташаланған өлшемдегі тотықты бөлшектің өзара әрекетінің жылдамдығын оның уақыт бірлігіндегі көлемінің өзгеруі арқылы көрсетуге болады:

$$\omega = -\gamma_0 \frac{dV}{d\tau} \qquad (5.111)$$

мұндағы γ_0 – пропорционалдық коэффициенті (көлем бірлігіндегі мольдердің саны).

Сфералық бөлшек үшін $\frac{df}{d\tau} = \frac{\omega}{\gamma_0 r_0 S}$ және жалпақ бөлшек үшін келесіге тең болатындығын атап өту керек

$$\frac{df}{d\tau} = \frac{\omega}{\gamma_0 \delta_0 S} \qquad (5.112)$$

Аралас режим жағдайында, кинетикалық теңдеулер әрекет ету бетіндегі химиялық реакциялар жылдамдығы мен реакция-

лық бетке газдың диффузиясымен анықталады, ол диффузия коэффициентіне және концентрацияның градиентіне тәуелді.

Тотықтың сфералық бөлшегі үшін газ-редукционердің реакциялық бетке тасқыны мына өрнекпен сипатталады:

$$\omega_{Д} = -4\pi D r^{2} \frac{dc}{dr} \qquad (5.113)$$

Осы өрнекті ($r \div r_0$ және $c_i \div c_0$ шегінде) өзгерте отырып және квазистационарлы жақындатуды қолданып, химиялық реакцияның жылдамдығына тең болатын, диффузия жылдамдығының теңдеуін алуға болады:

$$\omega_{д} = \frac{4\pi r_0 r}{r_0 - r} D\left(c_0 - c_i\right) \qquad (5.114)$$

$$Ar^{2}\left(c_i - c^{0}\right) = D\frac{r_0 r}{r_0 - r}\left(c_0 - c_i\right) \qquad (5.115)$$

мұндағы c_0 – қабатқа кіре берістегі газ–редукционердің концентрациясы;

r-ден айналудың f салыстырмалы үлесіне өткенде, концентрациялық қатынасты былай табуға болады:

$$\frac{c_i - c^{0}}{c_0 - c^{0}} = \frac{1}{1 + r_0 Af\ (1 - f)/ D} \qquad (5.116)$$

мұндағы c_i, c^0 – ағымдағы және тепе-теңдік концентрациясы;

f мен ($c_i - c_i$) арасындағы байланысты табуға мынадай мүмкіндік беріледі:

$$\gamma_0 r_0 \frac{df}{d\tau} = \frac{\omega}{S_1} = A\left(c_i - c^{0}\right) \qquad (5.117)$$

(5.117) теңдеудің нәтижесін (5.116) теңдеуіне қойып, мына теңдеуді алуға болады:

$$\gamma_0 r_0 \frac{df}{d\tau} = \frac{A\left(c_0 - c_i^0\right)}{1 + Ar_0 f\left(1 - f\right)/D}$$

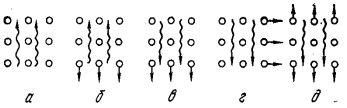
Ол (**0 ÷ τ; 0 ÷ *f***) өзгерткеннен кейін, ақырғы түрі мынадай болады:

$$\frac{1}{A} f + \frac{r_0}{D} f^2\left(3 - 2f\right) = \frac{c_0 - c^0}{\gamma_0 \delta_0}\tau \qquad (5.118)$$

Егер осындай көзқарасты жалпақ бөлшекке қарасты да қолдансақ, онда әрекет ету фронты жылжуының салыстырмалы шамасының газ-редукционер концентрациясына тәуелділігін аламыз:

$$\frac{1}{A} f + \frac{\delta_0}{2D} f^2 = \frac{c_0 - c_i^0}{\gamma_0 \delta_0}\tau \qquad (5.119)$$

Әдетте, редукцияның химиялық режимі біршама жоғары емес температурада және редукцияның қуыстығы жоғары өнімінде жүзеге асырылады. Осында өнім қабатының қалыңдығы бойынша газ-редукционер концентрациясының түсіп кетуі тіптен болмайды (5.8-сурет).



5.8-сурет. Газды тасқын мен редукцияланатын тотықтың өзара әрекеті:
а – қоғалмайтын қабат;
б – қарама-қарсы қабат;
в – жолшыбай;
г – айқастырулы;
д – идеалды ығыстыру

***c* = *c*$_0$** болғанда, процестің қосынды жылдамдығы химиялық реакцияның жылдамдығына тең.

Металдардың қатты тотықтарының редукциясында, сондай-ақ процестің алғашқы кезеңінде, редукцияның қатты өнімінің едәуір қабаты әлі пайда бола қоймағанда, химиялық әрекеттену режимінің болуы мүмкін.

Процестің жалпы жылдамдығы үшін өрнек мынадай түрде болады:

$$\omega_{\delta} = kr_0 T\left(1 + \frac{1}{K_P}\right) S_i \left(c_0 - c^0\right) \qquad (5.120)$$

Сфералық бөлшек үшін процестің жылдамдығы (T = const, c_0 = const болғанда) мына теңдеумен берілуі мүмкін:

$$\frac{dg}{d\tau} = kS \quad , \qquad (5.121)$$

мұндағы: ***k*** **–** пропорционалдық коэффициенті;

g – әрекеттенген тотықтың массасы.

Жоғарыда мәлімделген тұжырымның негізінде әрекеттену беті мынаған тең:

$$S = 4\pi\left(r_0 - fr_0\right)^2 \qquad (5.122)$$

Әрекеттенген тотықтың массасы:

$$g = {}^{4}\!/_{3}\,\pi r_0^3 \gamma_0 - {}^{4}\!/_{3}\,\pi\left(r_0 - fr_0\right)^3 \gamma_0 \qquad (5.123)$$

Олай болса, $\dfrac{dg}{d\tau} = 4\pi\gamma_0 r_0 \left(r_0 - fr_0\right)^2 \dfrac{df}{d\tau}$ (5.124)

(5.123) өрнегін ескере отырып және өзгерткеннен кейін кинетикалық теңдеу мынадай түрде болады:

$$r_0 \gamma_0 f = k\tau \, . \qquad (5.125)$$

Эксперименталдық деректерді өңдеуге ыңғайлы болу үшін қарастырылған мына теңдеуді қолдануға болады:

$$r_0 \gamma_0 \left[1 - \left(1 - \alpha\right)^{\frac{1}{3}}\right] = k\tau \qquad (5.126)$$

Кейбір жағдайларда есептеу үшін ***f*** және ***τ*** байланыстыратын (5.121) немесе (5.123) теңдеулерін қолдануға болады.

r_0/D-ның шамасы $1/A$-ға қарағанда едәуір аз болғандықтан, (5.115) өрнегіндегі екінші қосылғышты есепке алмай-ақ қоюға болады. Онда:

$$f = \frac{A\,(c_0 - c^0)}{\gamma_0}\tau \qquad (5.127)$$

Егер $\tau_x = \frac{\gamma_0 r_0}{A\,(c - c^0)}$ (5.128)

тең уақыт параметрі енгізілсе онда, $f = \tau / \tau_x$ тең болады. Яғни, әрекеттену фронтын салыстырмалы жылжыту әрекеттену уақытына пропорционал келеді. Немесе басқа сөзбен айтқанда, редукциялық қабаттың қалыңдығы уақыт ішінде сызықты өседі.

Әрекеттену фронтының алға жүруі көптеген факторларға тәуелді екендігін эксперименттік деректер көрсетіп отырғанын айта кету керек. Темір тотығының редукциясы үшін 1000 ^{0}C температурада жылдамдық ~0,05 мм/мин құрайды. Егер тотықты фазаның тығыз және анық фаза шекарасы, сонымен қатар, қуысты макробөлшектің тығыз дәніне газ-редукционердің енуі еркін қолжетімділікте болса, қарастырылған редукция режимі жүзеге асырылуы мүмкін. Соңғы жағдайда, дәннің радиусы r_0 және редукцияның жылдамдығы радиусқа байланысты емес.

5.4.2. Қатты көміртегімен металл редукциясының кинетикасы

Қатты көміртегінің физика-химиялық қасиеттері оның құрылымына және жүйенің температурасына байланысты өзгереді, және газ тәрізді редукционерлерге қойылатын талаптардан өзгеше, редукциялық процесті ұйымдастыруға қажетті шарттарды әдеуір дәрежеде анықтайды. Біріншіден, қатты көміртегі газды тасқындар сияқты, шихта қабатының бос кеңістігін талап етпейді. Екіншіден қатты көміртегі шихта қабатында алдын-ала анықталған шихтаның толық металдануына қажетті көлемде орналаса береді, бөлек немесе шихтамен бірге ашық сыйымдылықта ешқандай шығынсыз тасымалданады. Қатты көміртегінің

осы ерекшеліктері оның шихтаны редукциялық реагент есебінде металлургиялық өңдеуге пайдалануын жеңілдетеді. Газды реагентке қарағанда, ол кесектелуді және шикізатты іріктеуді талап етпейді, керісінше ұсақ және дисперсті материалмен тиімді өзара әрекетеседі. Міндетті кесектеу мен шикізатты ірілігіне қарай іріктеу жөніндегі технологиялық талаптардың алынып тасталуының тәжірибелік маңызы өте үлкен.

Сондықтан мынадай ірі бөлімдерді – аглофабрика, барлық коммуникациялық желілері мен қосымша құрылыстарымен күйдірілген кенбұршақтар өндіру фабрикасын өндірістік кешеннен алып тастауға болады. Одан басқа, қатты көміртегіні редукциялық процестерде тікелей қолдану технологиялық процестерде тіптен жаңа бағыттар ашады.

Адсорбциондық-автокаталитикалық механизмге қарағанда, қатты көміртегінің металл тотықтарымен өзара әрекетін анағұрлым анық және дәлелденген теориялық тұрғыдан диссоциациялық-адсорбциондық механизм осы айналулардың негізі болып табылады.

Ұсақ және дисперсті тотықты материалдар жаңа теориялық ережелерге сәйкес, кесектелгендердің алдында, кинетикалық және жылу алмасушылық процестері бойынша артықшылығы бар. Жоғарыда айтылғандай, жүйенің басқа бірдей температурасында тотықты материалдың дисперстігінің деңгейі көтерілген сайын, қабаттың меншікті реакциялық беті, бөлшектің химиялық белсенділігі, тотық диссоциациясының серпімділігі бірнеше ретке көбейеді. Кесектелген шикізат + газды тасқын жүйесінен дисперсті тотықты материалдар + қатты көміртегі жүйесіне өту тотықтардың редукционерлермен өзара әрекетінің сипатын түпкілікті өзгертеді.

Бірінші жүйеде физика-химиялық процестер шикізат кесектерінің айналасында реакцияның көп-қабатты қатты өнімдерін жасай отырып және тотықтардың редукциялық газдармен өзара әрекетінде диффузиялық кедергінің пайда болуымен топохимиялық сипат алады. Екінші жүйеде реакцияның топохимиялық сипаты алынып тасталады.

Қатты тотықтардың бөлшектері мен көміртегінің арасындағы редукциялық өзара әрекеттері кинетикалық деңгейде жүреді. Одан басқа, газды редукционерлерді қолдану дәрежесіне қарағанда, металл редукциясында қатты көміртегіні қолдану дәрежесі екі еседен артық.

Диссоциациондық-адсорбциондық механизмдерге сәйкес, шихта мен құрамында көміртегі бар материалдардың дисперсті қабаттарының, қоспадағы сияқты, араласпайтын қабаттарында да жеткілікті жоғары қозғалғыштығы болады. Әрбір қабаттың, тіпті, белгілі бір арақашықтыққа бөлініп кеткен жағдайда да серпімділігі болады. Тотықты қабатта – диссоциация серпімділігі, ал құрамында көміртегі бар материал қабатында – электронды эмиссия серпімділігі болады. 5.2.2-бөлімде көрсетілгендей, бұл серпімділіктер, температураны көтергенде олардың арасындағы өзара әрекеттің нақты басталуына және процестің әрі қарай дамуына жеткілікті едәуір шамаға жетеді.

Қатты тотықты және құрамында көміртегі бар фазаның өзара әрекетінің нәтижесі газды фазаның пайда болуы мен бөлінуі болып табылады. Газдың құрамы CO_2 мен CO мәндерімен қатаң шектелген.

Аралас дисперсті қабаттардағы реакцияның CO_2 мен CO газ-өнімдерін елеулі бөле бастауы температура 620÷650 ^{0}C жеткенде-ақ байқалады. Температураны 850÷900 ^{0}C дейін көтерген сайын газдың қарқынды бөлінуі байқалады. Бөлінген газ CO_2+CO қоспасынан тұрады, оның үстіне CO_2 құрамы шихта қоспасының дисперстілігі мен температурасы көтерілген сайын жоғарылайды, ол тотықтар диссоциациясының үдемелілігіне сәйкес келеді.

Тұрақты температурада газдағы редукцияның жылдамдығы мен CO_2 концентрациясы бастапқы кезеңде металл редукциясының 0,35 дәрежесіне дейін, әрқашанда жоғары болады. Әрі қарай, процестің жылдамдығы мен CO_2 мәні азаяды, ол тотықтағы газдалатын оттегі көлемінің және анағұрлым берік тотықтар диссоциациясы серпімділігінің азаюына байланысты. Газды реагенттермен металдардың редукциясынан бөлек, тотық-

көміртегі қатты фазалық қабаттарда дәл изотермиялық редукцияны ұйымдастыру қиынырақ. Берілген температурамен редукциялық газдарды қолданғандағыдай, шихта қабатында қатты көміртегі жылу тасығыш болып табылмайды. Құрамында көміртегі-реагенті бар шихтаның қабатын сыртқы беті арқылы сыртқы жылу қуатының көзімен (электрқыздыру, ыстық газды тасқынмен және басқаларымен) қыздыру қажет. Сондықтан жылу көзінен тығыз қабат бетіне жылу беру тек екі – жылу өткізгіштік пен сәуле тарату жолдарымен жүзеге асырылады. Бұл жерде конвективті жылу аумасу тіпті жоқ, себебі, дисперсті материалдың тығыз қабаты арқылы газды тасқынның үрлену мүмкіншілігі болмайды.

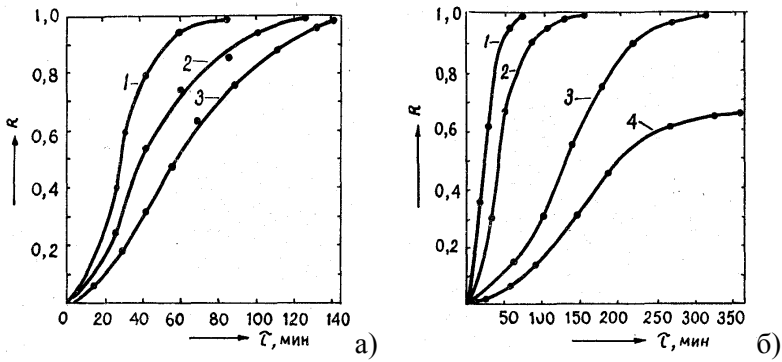
Сондықтан берілген $\mathbf{t_n}$ температураға дейін, қарастырылып отырған жүйедегі (негізінен жылу өткізгіштікпен) температураның түзелуіне дейін біраз уақыт өтеді. Осы уақыт ішінде жылудың сыртқы бетінен орталығына қарай бағытта температура біртіндеп $\mathbf{t_0}$-ден $\mathbf{t_n}$-ге, яғни: $\mathbf{t_0, t_1, t_2, t_3 \ldots t_n}$-ге дейін өзгеріске ұшырайды. Әрбір температурада редукциялық реакцияның белгілі бір бөлігі өтіп жатады. Жүйенің барлық жерлерінде температура берілген температураға жеткенде металл редукциясының белгілі бір дәрежесі – $\mathbf{r_i}$ - орнығады. Сөйтіп берілген температурада металдың нақты редукциясы – $\mathbf{t_n}$ нөлден емес, $\mathbf{r_i}$ - дәрежесінен басталады.

Сондықтан экспериментті анықталатын $\mathbf{t_n}$ – температурадағы металл редукциясы жылдамдығының қатынасы бойынша $\mathbf{t_n}$ температураға сәйкес келмейді. Осы жағдайды ескеріп, реакциялық ұяшықтағы қабат қалыңдығын берілген температурада азайта отырып, реакция жылдамдығын анықтаудың дәлдігін жоғарылатуға қол жеткізуге болады. Жұқа қабатты берілген температураға дейін қыздырудың ұзақтығы, қабат редукциясы ұзақтығының азғантай үлесін құрағанда (мысалы, 0,05 $\mathbf{\Delta\tau}$ аз), изотермиялық редукцияның жылдамдығы туралы айтуға болады.

Металдың изотермиялық редукциясы алдын-ала берілген температураға дейін қыздырылған пешке 10 мм қалыңдықтағы

шихтасы бар реакциялық ұяшықты енгізумен жүзеге асырылады. Осында идеалды изотермиялылықтан кейбір ауытқушылықтар орын алады, ол пеш бетінің температурасы мен реакциялық түтік белдігінің (өсінің) арасындағы теңесу уақытымен байланысты. Температураны үздіксіз көтеру, шихтасы бар реакциялық түтікті салқын пешке кіргізу және оны бөлме температурасынан берілген температураға дейін, 5÷8 град/мин жылдамдықпен қыздыру арқылы жүреді. Ал, "SETERAM" аппаратында 40÷60 град/мин жылдамдықпен және жүйені жеткізілген температурада ұстай отырып, газ бөлінуі толық тоқтағанша жүзеге асырылады.

Фракциясы <1 мм коксты шаңдақпен араласқан агломераттың қабаттарындағы, қақтардағы және ешқандай да отынның қоспасынсыз колошникті шаңдақ қабатындағы темір редукциясы процесінің кинетикасы 5.9, а-суретте көрсетілген.



5.9-сурет. Темірдің көміртегімен редукциясының кинетикасы:
а – көміртегімен қоспада температураны үздіксіз көтерумен және оның ақырғы деңгейінде қыздыру температурасының ^{0}С мынадай интервалында: 1 – 620÷1050; 2 – 800÷1200; 3 – 780÷1150 ұстауда: колошникті шаңдақтан (1), ұсақ қақтардан (2) және фракцияның < 1 мм агломератынан; б – араласпайтын қабаттардағы тұрақты температурада, ^{0}С: 1 – 1250; 2 – 1200; 3 – 1020; 4 – 920, қақтардан (1, 2) және Лисаковск ГОК-ның (3, 4) магнитті концентратын күйдіру

Колошникті шаңдақ редукциясы дәрежесінің, пештің қызуын 620-дан 1050 ^{0}С-ға дейін көтергендегі және осы температурада процесс аяқталғанша ұстау уақытына байланысты өзгеруін 1-ші қисық көрсетіп тұр. Байқағандай, колошникті шаңдақ 0,9 дәрежесіне дейін, дағдылы қыздырудың 60 мин уақытында редукцияланады. Ал, 1050 ^{0}С ұстау уақытына бар болғаны 20÷25 мин кетеді. Колошникті шаңдақ температурасының 800÷1200 ^{0}С деңгейіне қарағанда, анағұрлым жоғары бола тұра, ұсақ қақтар редукциясы дәрежесінің R=1,0 мәніне 125 минутта қол жеткізіледі, ол 1-ші қисыққа қарағанда 47 % көп.

Температураның 710÷1150 ^{0}С аралығында (3-ші қисық) фракциясы < 1 мм агломерат ұсақ қаққа қарағанда баяу редукцияланады. Температура көтерілген сайын газдың шығымы көбейіп, газдағы CO_2 концентрациясы көтеріледі. Температураның ең биігінен кейін алынған көрсеткіштер жайлап баяу төмендейді. Газдың шығуы нөлге жақындайды, ал CO_2 8÷15 % ең аз мәніне жетеді.

5.9, б-суретте көрсетілген ұқсас 1÷4 қисықтары, сәйкесінше 1250, 1200 және 1020, 920 ^{0}С температурада темірдің изотермиялық редукциясында ұсақ қақтардың араласпайтын қабаттарындағы (1, 2-қисықтар) және магнитті концентратты (3, 4-қисықтар) коксты шаңдақпен күйдіргенде алынған көрсеткіштерді сипаттайды.

1250 және 1200 ^{0}С температураларда тәжірибе Тамман пешінде орындалды. Концентрат редукциясының дәрежесі 920 ^{0}С температурада (4 қисық) 0,63 мәніне жетті және әрі қарай ұстау уақытына қарамастан көтерілген жоқ.

CO_2 ең жоғары концентрациясы – 68 % тәжірибенің басында баяу төмендеп, газдың шығымы көбейді. Ал, редукция жылдамдығы тәжірибенің ортасында $1{,}76\cdot10^{-3}$-дан $3{,}07\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$ дейін өсті.

Тәжірибенің басында 1020 ^{0}С температурада CO_2 құрамы 80 % дейін көтеріліп, сосын тәжірибе ортасында 30 % дейін түсті.

Редукция жылдамдығы $9{,}5\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$ дейін көбейіп, редукция дәрежесі 1,0 жақын шамаға жетті.

Қабыршақ Ø 20 мм тік түтіктерде тіпті 2 сағат толық металданды.

Тәжірибенің басында, ортасында және аяғында редукцияның ең жоғары жылдамдығы (мин$^{-1}$) және CO_2 концентрациясы (%) сәйкесінше мынадай: $37{,}9\cdot10^{-3}$, 50; $18{,}5\cdot10^{-3}$, 20; $1{,}2\cdot10^{-3}$, 15; ал, 1250 ^{0}С температурада: $12{,}5\cdot10^{-3}$, 34; $8{,}0\cdot10^{-3}$, 25; және 1200 ^{0}С температурада: $0{,}17\cdot10^{-3}$, 16.

Шихтаны араласатын және араласпайтын түрінде орналастыру редукцияның кинетикалық көрсеткіштеріне түбегейлі өзгеріс енгізген жоқ.

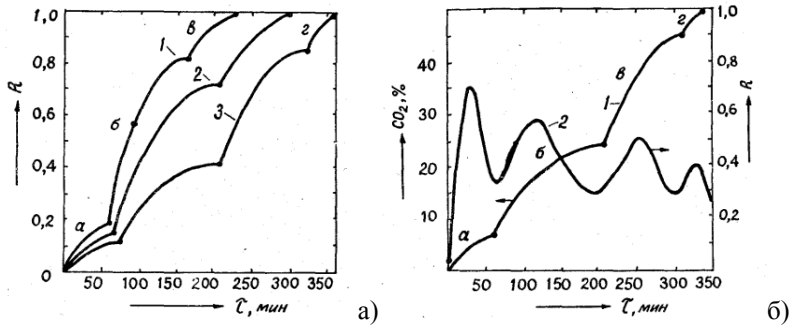
5.10-суретте температураны мына деңгейлерінде: 800, 900, 1050 ^{0}С (1 қисық); 850, 950, 1100 ^{0}С (2 қисық); 850, 950, 1050, 1100 (3 қисық) сатылы көтергендегі металл редукциясының нәтижелері көрсетілген. Әрбір сатыда, сәйкес температураға жеткенде ұстау уақыты 15 мин құрады, бұл уақыт реакция жүрісінің өзгеруін бақылауға жеткілікті болды.

Ұстау уақытының ішінде газдың бөлінуі тіптен тоқталды, бұл тотық пен қатты көміртегінің арасындағы химиялық реакция жүруінің де тоқтағанын білдіреді. Температураны 10 град/мин жылдамдықпен көтерген бойда, бірден газдың бөлінуі байқалады, оған қоса, тездеткен сайын температура жоғарылайды. Температураны келесі деңгейде (мысалы, 950, 1050 ^{0}С) тоқтату да газ бөлінуінің азаюы мен аяқталуына әкелді.

Температураның ең соңғы сатысында процесті тоқтату шихта оттегісін газдауды аяқтаумен байланысты. Температура деңгейін көтерген сайын, ылғи бір материал редукциясының дәрежесі сатылы жоғарылайды.

Мысалы, температураның өсіп отырған деңгейлерінде: (^{0}С) 850, 950, 1100 (1 қисық) және 800, 900, 1050 (2 қисық) колошникті шаңдақтың редукциясы сәйкесінше, R = 0,1936; 0,8140; 1,0 және 0,1383; 0,7260; 1,0 жеткенде процестің тоқтауы орын алды. Үйкелген агломераттың редукциясы (5.9, б-сурет), ұсақ дисперстілігіне және температураның анағұрлым жоғары деңгейіне қарамастан, температураның мына 850, 950, 1050

және 1100 ^{0}С деңгейлерінде, сәйкесінше едәуір төмен R = 0,0750; 0,4260; 0,850 мәндерінде реакцияның тежелуін көрсетті.



5.10-сурет. Температураны сатылы көтергендегі темірдің көмертегімен редукциясының кинетикасы:
а – колошникті шаңдақтың және фракциясы <1 мм үйкелген агломератты фракциясы <1 мм коксты шаңдақпен мына қатынаста – агломерат : кокс = 5 (3 қисық) араластырғанда, температураның мына сатыларындағы 1а – 850, 1б – 950, 2а – 800, 2б – 900, 2в – 1050, 3а – 850, 3б – 950, 3в – 1050, 3г – 1100 ^{0}С редукция кинетикасы;
Б – араласатын қабаттағы үйкелген агломераттың фракциясы <1 мм коксты шаңдақпен мынадай қатынаста – агломерат : кокс = 5 мына температуралар сатыларындағы 1а – 850, 1б – 950, 1в – 1050, 1г – 1100 ^{0}С редукция кинетикасы;
1 – темір редукциясының дәрежесі;
2 – CO+CO_2 газдар қосындысындағы CO_2 газ құрамының өзгеруі, %

Сатылы редукция тәжірибелерінде газдың құрамы температураны үздіксіз көтергеннен гөрі кенеттен өзгеріп отырды.

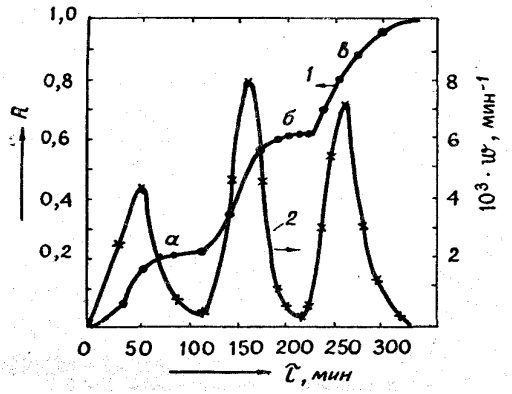
CO+CO_2 қоспадағы CO_2 концентрациясы температура мен процесс жылдамдығының осылай көтерілуіне сәйкес кезеңде өседі. Темір редукциясы дәрежесінің уақыт бойынша өзгеруін қолдана отырып, оның редукциясының жылдамдығы формуламен анықталды.

5.11-суреттен байқағандай, редукция жылдамдығы температураның өсуіне сәйкес көтеріледі. Температураның

көбеюіне, әртүрлі дәрежелердегі, редукцияның жоғары 0,8 және 0,9 нәтижелерін қоса айтқанда, процесс жылдамдығының өсуі сәйкес келеді.

Металл тотығы-көміртегі жүйесінің температурасын сатылы көтергенде, тәжірибелік алынған процестің кинетикалық көрсеткіштері тағы да диссоциациондық-адсорбциондық механизмнің ережелерін растайды.

Қатты көміртегі қабатының диссоциациясы серпімділігін және электрондық эмиссиясын көтеру температураны көтерумен тікелей байланысты. Процесс жүру барысында өзара әрекеттесетін компоненттер шығыны мен екі қатты фазадағы: оттегінің тотықты қабаты жағынан және көміртегінің құрамында көміртегісі бар қабаты жағынан қалдық салмақтың азаюын көреміз.



5.11-сурет. Температураның ^{0}С сатылы көтерілгендегі:
*а – 900; б – 1000; в – 1120, темірдің вюститтен тұратын көміртегімен редукциясының жылдамдығы (**ω**) және дәрежесінің (**R**) өзгеруі. 1 – редукция дәрежесі; 2 – редукция жылдамдығы*

Металл тотығындағы газдалатын оттегінің қалдық салмағының азаюы кристалл торының қайта құрылуына сәйкес атомдық қатынастың О/Ме азаюына әкеледі және әрине, металл мен оттегінің арасындағы химиялық байланыс беріктігі үздіксіз нығая түседі, ол диссоциация серпімділігінің азаюын білдіреді.

Осыдан, нақтылы металл тотықтарының әрбір атомдық O/Me қатынасына, редукциялық процесс жүру үшін, ағымдағы атомдық қатынастың тотық диссоциациясы серпімділігінің жеткілікті маңызы бар белгілі бір температура сәйкес келетіндігі туралы қорытынды жасау қиын емес. Атомдық **O/Me** қатынастың осы $\mathbf{T_1}$ температурада әрі қарай азаюы диссоциация серпімділігін редукциялық процесс тіпті жүрмейтін деңгейге дейін төмендеуіне әкеп соғады.

Бұл диссоциацияланған оттегіні хемосорбирленген қабатастының деңгейінен әрі алып шығуға қажетті жүйе энергиясының жеткіліксіздігінен болады.

Кристалл торларындағы хемосорбирленген оттегінің қабатастын ыдырату және оның бөлігін құрамында көміртегі бар қабаттың энергетикалық өрісіне тебілу үшін жүйеге қосымша энергия жеткізу қажет. Шындығында да солай болады. $\mathbf{T_1}$ температурасында процесс тоқтағаннан кейін, оның температурасын $\mathbf{T_2}$-ге дейін көтере отырып, жүйеге қосымша энергия жеткізу жеткілікті, сонда кристалл торының сыртқы қабатастынан әрекеттесетін компоненттер қабаттарының арасындағы кеңістікке оттегі тасымалдау жанданады және реакция жаңа күшпен жалғасады.

Процесс кинетикасының тағы да бір ерекшелігі көміртегі-реагент қалдығының пайда болған металды фазамен карбид жасай отырып, өзара әрекеттесуінде болып отыр. Карбидтің жасалуы әсіресе, анағұрлым берік тотықтардың – MnO, SiO_2, Cr_2O_3, V_2O_3, TiO_2 және басқаларының редукциясында дами түседі.

Осы тотықтардың металдары көміртегімен редукциясында металды фазаның дамуына қарай, карбидті қосылыс жасайды. Металды, тотықты және карбидті фазаның бірмезгілде болуы мүмкін. Сондықтан: Cr, V, Ti, Si металдары оксикарбид жасаушы металдар болып табылады. Оксикарбидті жүйеде физика-химиялық процестердің әрі қарай дамуы температуралық режимге байланысты.

Температураны көтеру металл мен оттегі арасындағы химиялық байланысты әлсіретуге, яғни диссоциацияға және мына реакцияның жүруіне бағытталған:

$$MeC + MeO = 2Me + CO. \quad (5.129)$$

Оксикарбидті жүйенің ішінде пайда болған металл карбиді редукционер ретінде болады. Карбид жасаушы металдардың өздері редукционерлер болып табылады, мысалы, көміртегінің кремний тотығымен өзара әрекеті тым күрделі сипат алады.

$$2SiO_2 \rightarrow 2SiO + O_2; \quad (5.130)$$
$$O_2 + 2C = 2CO; \quad (5.131)$$
$$SiO + C = Si + CO; \quad (5.132)$$
$$SiO_2 + Si = 2\ SiO; \quad (5.133)$$
$$SiO + 2C = SiC + CO; \quad (5.134)$$
$$SiC + SiO = 2Si + CO. \quad (5.135)$$

Қатты көміртегі металдардың барлық тотықтарымен барынша толық шығындалуы арқылы өзара әрекеттеседі және ақырында CO_2 мен CO газдарын жасайды. Осы екі газдың қатынасы тотықтар диссоциациясы серпімділігінің шамасына байланысты өзгереді.

Шихтадағы сол немесе басқа металдың редукциясына қажетті көміртегінің шығынын CO_2 мен CO-ның күтілетін қатынасын есептей отырып анықтау қажет. Осы қатынасты қате таңдау, көміртегінің артықшылығына немесе металл редукциясының толық жүрмеуіне әкеледі.

Көміртегінің артықшылығы көп жағдайда металдың көміртектенуіне және металдағы карбид артықшылығының пайда болуына әкеп соғады. Оның шихтада жетіспеушілігі қождағы металл тотығының концентрациясын көбейтеді.

Металл редукциясының кинетикасы және алынатын металдың және қождың құрамы шихтаның газдалатын оттегісінің және шығындалатын көміртегінің салмақтық қатынасына байланысты болғандықтан, шихта салмағының

бірлігіне қажетті газдалатын оттегінің санын алдын ала болжау өте маңызды. Редукциялық процестерде анағұрлым көп қолданылатын тотықтар темір қатары – TiO_2; V_2O_5; MnO_2; Fe_2O_3;CoO_2; NiO металдарының тотықтары болып табылады. Тотықтардың аталған қатарынан титан мен ванадий тотықтарының O/Me = 2 және 2,5 тең болатын атомдық қатынасы шығады. Қалған барлық тотықтардың атомдық қатынастары O/Me металл редукциясына қарай 1,5-нан нөлге дейін төмендейді.

Төменде газдалатын оттегінің сәйкес келетін металл бірлігіне теңдестігі (балансы) беріліп отыр (5.7-кесте).

5.7-кесте

Металл тотықтарындағы газдалатын оттегінің теңдестігі (балансы), кг/кг Me

Металл тотық-тары	Металл бірлігіне газдалатын оттегінің теңдестігі, кг/кг Me						
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Me_2O_5	0,8333	0,7843	0,7692	0,7272	0,7143	0,6779	0,6779
MeO_2	0,6670	0,6274	0,6153	0,5818	0,5714	0,5423	0,5423
Me_2O_3	0,5000	0,4705	0,4615	0,4363	0,4285	0,4067	0,4067
Me_3O_4	0,4444	0,4183	0,4102	0,3878	0,3809	0,3615	0,3615
MeO	0,3333	0,3137	0,3076	0,2909	0,2857	0,2711	0,2711

$$\mathbf{V_2O_5} \xrightarrow{I} \mathbf{VO_2} \xrightarrow{II} \mathbf{V_2O_3} \xrightarrow{III} \mathbf{V_3O_4} \xrightarrow{IV} \mathbf{VO} \xrightarrow{V} \mathbf{V}$$

біртіндеп айналуында, ванадийдің жоғары тотығының барлық газдалатын оттегісінен әрбір сатыда оттегінің саны мына тәртіппен азаяды:

ΔO_i	I	II	III	IV	V	Σ
	0,2000	0,2000	0,0666	0,1334	0,4000	1,0

Атомдық қатынасы O/Me = 2 тең соңғы тұрақты тотықтар – TiO_2 және MnO_2 болып табылады.

$$\mathbf{MeO_2} \xrightarrow{I} \mathbf{Me_2O_3} \xrightarrow{II} \mathbf{Me_3O_4} \xrightarrow{III} \mathbf{MeO} \xrightarrow{IV} \mathbf{Me}$$

біртіндеп айналуында жоғары тотықтың барлық газдалатын оттегісінен оттегінің саны мына шамада азаяды:

ΔO_i	I	II	III	IV	Σ
	0,2500	0,0834	0,1666	0,5000	1,0

Көптеген тотықтардың біртіндеп айналуында атомдық қатынасы тұрақты болады, O/Me = 1,5.

$$\mathbf{Me_2O_3} \xrightarrow{I} \mathbf{Me_3O_4} \xrightarrow{II} \mathbf{MeO} \xrightarrow{III} \mathbf{Me}$$

бастапқы салмақтан газдалатын оттегінің салмақтық үлесі келесі тәртіппен өзгереді:

ΔO_i	I	II	III	Σ
	0,111	0,222	0,667	1,0

Темір мен марганец тотықтары жоғары тотықтардан MeO дейін қатты көміртегімен барынша қарқынды және CO+CO_2 газдар қоспасындағы CO_2 едәуір бөлігін жасай отырып өзара әрекеттеседі.

V_2O_5 тотығы V_3O_4 деңгейіне дейін қатты көміртегімен сол сияқты CO_2 едәуір бөлігін жасай отырып өзара әрекеттеседі.

Кобальт пен никель тотықтары жоғары тотықтарынан металдық күйіне дейін 100 % CO_2 жасай отырып редукцияланады.

V_3O_4, Cr_2O_3, TiO_2 тотықтары көміртегімен өзара әрекетінде тек ғана CO жасайды.

Редукцияның әрбір сатысында газдалатын оттегі екі салмақтық бөлікке: CO_2 мен CO жасай отырып бөлінеді.

CO_2 газын жасауға шығындалатын металл тотығы оттегісінің үлесін мына теңдеумен анықтауға болады:

$$\gamma_{01} = \frac{2\,CO_2}{2\,CO_2 + CO}. \qquad (5.136)$$

мұндағы CO_2 мен CO газдарының CO_2 + CO қоспадағы, яғни реакция өніміндегі құрамы, %.

Осы өрнекті ескере отырып, 1 кг шихтадан алынатын металдың реакциясына қажетті көміртегінің меншікті шығынын мына формула бойынша анықтауға болады:

$$g_C = m_0 \cdot 10^{-2} \cdot Me \sum_{i=1}^{i=n} \Delta O_i \left(1 - 0{,}5\gamma_{01,i}\right), \text{ кг/кг шихта,} \qquad (5.137)$$

мұндағы m_0 – редуцирленетін металдың бірлігіне жоғары тотықтан газдалатын оттегінің меншікті салмағы Ме;

ΔO_i – тотық редукциясының i сатысындағы газдалатын оттегінің барлық газдалатын оттегінің бөлігінен үлесі;

$\gamma_{01,\,i}$ – редукцияның i сатысында пайда болатын оттегінің салмақтық үлесі.

(5.137) теңдеуінен шихтаны металдауға кететін көміртегінің шығыны $\gamma_{01,\,i}$ коэффициенті көбейген сайын азаятындығын көреміз.

5.5. Металтермиялық редукция

Металл тотықтарының диссоциация серпімділігі шамасына қарай оңай, орташа және қиын редукцияланатын деп бөлінеді. Металдың газбен немесе қатты редукционермен редукциясында соңғысы тотығады. Өйткені, оларда бастапқы тотықтардың диссоциация серпімділігі бар. Бұл заңдылық оңай және қиын редукцияланатын металдарға да қатысты.

Қиын редукцияланатын металдар тотықтарының диссоциациялар серпімділігі оңай редукцияланатын металдарға қарағанда едәуір аз. Мысалы, Al_2O_3 пен SiO_2 тотықтарының диссоциация серпімділігі MnO және Cr_2O_3 тотықтарының диссоциация серпімділігіне қарағанда біраз аз, сондықтан, металды алюминий мен кремний осы тотықтарға қатысты редукционер болып табылады, яғни олардың өзара әрекетінде Mn пен Cr редукцияланады, ал Al және Si тотығады:

$$2MnO + Si = 2Mn + SiO_2, \qquad (5.138)$$

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3. \qquad (5.139)$$

Осы реакциялардың жүруі диссоциациялық-адсорбциондық механизммен толық түсіндіріледі, сонымен қатар осында адсорбциондық-автокаталитикалық механизм тіптен жұмыс жасамайды.

(5.138) және (5.139) реакциялары таза қатты фазалар арасында ғана жүзеге асырылады және реакцияның қатты өнімдері пайда болады.

Ұсатылған түрдегі әрекеттелетін компоненттерді дайындау диссоциациялық-адсорбциондық механизмнің тарапынан алғанда толық түсінікті. Температураны көтергенде жүйенің дисперстілігі, бір жағынан тотықтардың диссоциациясы және басқа жағынан металдардың электрондық эмиссиясы үшін, яғни өзара әрекеттесудің қажетті компоненттерінің дамуы үшін қолайлы жағдай тудырады. Бастапқы және пайда болатын тотықтардың диссоциация серпімділіктерінің айырмасына байланысты жүріп өту жылдамдығы мен жылулық әсерлері қатты өзгереді. Мысалы, ұнтақ тәрізді темірдің тотығы мен металды алюминийдің өзара әрекеті жарылыс сипатында өтеді және жоғары эндотермиялық жылудың әсерімен қатар жүреді.

(5.139) реакциясы жүйені сыртқы қыздырудың көмегімен және жүруі бірқалыпты жылдамдықпен жүзеге асады. Сонымен, металтермиялық редукция қымбат және қиын редукцияланатын металдарды анағұрлым таза түрінде және металды күйінде алу үшін тәжірибелік маңызы бар.

Мына реакцияларды металды ванадий мен титан алу үшін қолдануға болады:

$$\frac{2}{3}V_2O_3 + \frac{4}{3}Al = \frac{4}{3}V + \frac{2}{3}Al_2O_3 \qquad (5.140)$$

және

$$\frac{2}{5}V_2O_3 + \frac{4}{3}Al = \frac{4}{5}V + \frac{2}{3}Al_2O_3. \qquad (5.141)$$

(5.140) реакциясы үшін

$$\Delta G^0_{X_3} = -257572 - 25,12\,T \qquad (5.142)$$

(5.141) реакциясы үшін

$$\Delta G^{0}_{X_3} = -502000 - 60,88T \qquad (5.143)$$

Гиббстің 2000 К қуатында сәйкесінше шамалары мынаған тең болады:

$$\Delta G^{0}_{X_3} = -207332 \quad \text{кДж}$$

$$\Delta G^{0}_{X_3} = -380240 \quad \text{кДж}$$

Реакцияның жоғары эндотермиялылығы металды ванадийді арнаулы балқыту пештерінсіз алу мүмкіндігін көрсетеді. Бірақ кендегі V_2O_5 концентрациясының немесе концентраттағы аздығына байланысты, оның шығыны әбден мүмкін болады. Әдетте, концентратта темір тотығы бар. Бастапқы концентраттағы Fe_2O_3 құрамын реттегенде, параллелді ванадий мен темірдің металдануы мүмкін. Темірде ванадий жақсы еритіндіктен, олардың біріккен редукциясы мен алюминий термиялық әдіспен балқытылуы жоғары сапалы феррованадий алуға мүмкіндік береді. Алюмотермия осыған ұқсас ферротитан алуға да қолданылады.

Мына реакцияның:

$$TiO_2 + \frac{4}{3}Al = Ti + \frac{2}{3}Al_2O_3 \qquad (5.144)$$

қолайсыз жылулық теңдігі бар:

$$\Delta G^{0}_{(129)} = -167598 + 12,14T \qquad (5.145)$$

ол, 2000 К мынадай жылу $\Delta G^{0}_{(129)} = -143315$ кДж береді. Бұл жылу шихтаны балқытуға жеткіліксіз.

TiO_2 мен Fe_3O_4 қосылысы алюминиймен тиімді әрекеттеседі, Fe_3O_4 шамасы 50 % көп болғанда, реакцияның көбірек экзотермиясының есебінен құрамында 20÷25 % шамасында Ti бар қорытпа пайда болады. Осы әдіс балқыту пештерінде сияқты пештің сыртында да қолданылуы мүмкін. Осыған ұқсас жолмен мынадай: Mn, Cr, V, Co металдардың

қорытпасын ала отырып, редукцияның силикотермиялық әдісі қолданылуы мүмкін. Олардың бәрінде ауыстыру сипаты бар – реакцияның сол жағындағы металдың бастапқы тотығы реакцияның оң жағындағы жаңадан пайда болған тотықпен ауыстырылады. Олардың химиялық байланысының беріктігі, яғни диссоциация серпімділігі бірдей болғанда, реакцияның тепе-теңдігіне реакцияда пайда болатын өнімдерінің фазалық айналуы анағұрлым көп әсер етеді. Мысалы, ванадийдің редукциясы V_2O_5-дан VO-ға дейін сатылы жүреді. Соңғы сатысында ванадийдің монототығы диссоциациясының серпімділігін SiO_2 - мен салыстыруға келеді.

Осы реакцияның әрі қарай дамымай қалуы мүмкін еді. Бірақ, қоспаға CaO тотығын енгізу екікальцийлі силикаттың мына реакция бойынша пайда болуына әкелді:

$$\frac{2}{5}V_2O_5 + Si + 2CaO = \frac{4}{5}V + Ca_2SiO_4 \qquad (5.146)$$

осында, SiO_2-нің Ca_2SiO_4-те байланысуы оның химиялық беріктігін көтереді немесе VO қарсы диссоциация серпімділігін төмендетіп, реакция металды ванадий пайда болғанша оңға қарай ығысады. Осыған ұқсас жолмен редукцияланатын металл басқа фазаға, мысалы ерітіндіге немесе газды фазаға өтуі мүмкін. Осындай, олардың дамуын күшейтетін айналулар мен әсер етулер, металтермиялық редукциялық процестердің жүзеге асырылуына және қарқын алуына әкеледі.

5.6. Тотықты қорытпадан металдардың көміртегімен редукциясы

Металдардың көміртегімен қатты фазалық редукциясынан кейін түйісу-диффузиондық механизмнің ерекшелігі мен шектеулілігін мойындау сұйық фазалық редукцияны ұйымдастырудың басты негізі болды.

Қатты фазалық процестерде тотықты материал бөлшектерінің және құрамында көміртегі бар редукционерлердің арасындағы түйісу (контакт) нүктелері бойынша жүзеге асырылады деп саналады, ал тотықты материалдар сұйық фазаға

өткеннен кейін бұл түйісу көміртегі бөлшектерінің барлық бетіне таралады. Осында, металл тотықтары мен құрамында көміртегі бар бөлшектердің түйісу беттері көбейген сайын, олардың арасындағы реакцияның жылдамдығы да көп есе ұлғаяды деп болжанды. Бірақ, айтып өтетін жәйт, осыған ұқсас көрініс таза сырттай байқалатын құбылыстан шығады және жеткілікті негізі жоқ. Шындығында, осы жерде де диссоциациондық-адсорбциондық механизм жұмыс істейді. Механизмнің әсері, тек ғана қаттыдан сұйық фазаға өткенде ғана өзгереді. Егер қатты фазалық реакцияларда бөлшектердің арасындағы иондық-электрондық алмасу қатты бөлшектердің арасында газды фазада жүрсе, онда сұйық фазада осы алмасу, тығыздығы біріншіге қарағанда біршама көп жаппай сұйық фазада өтеді. Жоғары тығыздығына қарамастан сұйық фазаның молекулярлы болсын, тіпті электрондық-иондық деңгейде болсын қозғалушылығы жақсы.

Кенді шикізатты көміртегі-редукционерді қолдана отырып, редукциялық қайта өңдеу процесінде металл қорытпалары мен қождың пайда болуы параллельді жүреді. Қорытпаның қожды бөлігі әрқашан металл тотықтарымен байытылған. Сондықтан металдар көбіне қожды қорытпадағы қатты көміртегімен редукцияланады. Осы реакцияның жүру сипаты бұрынғыша, яғни CO мен CO_2 пайда болуымен өтеді. Осы газдардың сұйық фазада пайда болуы және бөлінуі шешуші орын алады, салмақ тасымалдауды жеделдете отырып, сұйық фазаның қабаттарын араластырады, сөйтіп қож массасынан металл тамшыларын бөлудің қарқынын арттырады.

Тотықты қорытпадан металл редукциясының аса кең таралуы тағы да температураны көбейтіп процесті қарқындатып дамуының беталысына байланысты болып отыр. Өнеркәсіптік балқыту агрегаттарының жұмыс жағдайында, сұйық фазадағы металл редукциясы 1500÷2000 К температурада жүзеге асырылады және де ең жоғары температура анағұрлым берік тотықтарға сәйкес келеді.

Тотықтардың сипаттамасымен CO мен CO_2 газдарының пайда болу мүмкіндігі мен құрамының өзгеруіне байланысты келеді. Сұйық фазада да беріктігі аздау тотықтардың өзара

әрекеті газды қоспадағы CO_2 концентрациясының көбеюімен қатар жүреді.

Алынатын металл тотықтарының химиялық беріктігі артқан сайын, қатты фазадағы сияқты, газды қоспадағы CO_2 газының концентрациясы және реакция жылдамдығы азаяды.

Қожды жүйедегі тотықтар күйінің маңызы аз емес. Тотықтардың концентрациясы аз болғанда, минералды қосылыс түрінде бола алады және өз бетінше немесе ерітінді түрінде фаза құруы ықтимал. Температура көтерілген сайын реакцияның K_P тепе-теңдік константасы әрқашан көбейетіндіктен, температураның өсуімен тотықтардың тең салмақтық мәні азаяды.

Қорытпада осындай тотықтарға диффузиялық орын алмасу мүмкіндігі қатты фазадағыдан гөрі барынша мол берілген. Ол қатты фазада температура өскен сайын, тек ғана қождың тұтқырлығының азаюымен емес, сонымен қатар реакция жылдамдығының көбеюіне де байланысты болады. Мұны С. В. Шаврин теңдеуімен өрнектеуге болады:

$$\omega = 0{,}57 \cdot 10^3 \cdot n' \cdot \tau_{max} \cdot T \cdot D \cdot (C - C_P)^2 \qquad (5.147)$$

мұндағы **n'** – 1 $см^2$ беттегі пайда болған көпіршіктердің саны;

$\boldsymbol{\tau_{max}}$ – құрамында көміртегі бар бөлшектердің бетінен бөлінген көпіршіктің ең жоғарғы (максимум) радиусы, см;

C, C_P – тотықтың көлемді және теңсалмақты концентрациясы, $г/см^3$;

D – тотық диффузиясының коэффициенті, $см^3/с$.

Осы теңдеу темірдің, никелдің және басқа салыстырмалы түрде оңай редукцияланатын металдар редукцияларының эксперименттік деректерінде қолданылып, ресми мақұлданған. Сондықтан температураға байланысты қорытпадағы процестің күтілетін жылдамдығын болжауға мүмкіндік туғызады. Осы жағдайда, процесс концентрациялық диффузиядан қатты ерекшеленеді, себебі пайда болатын көпіршіктер өлшемі мен сапасына байланысты диффузияны жеделдетуге жағдай жасайды, яғни процесс автомоделді сипат алады.

Тотықтардың диссоциациясы мен көміртегі бөлшектері күйінің электрфизикалық өзгеруі, тотықтардың көміртегімен өзара әрекетін электрхимиялық жолмен мына реакция бойынша өтуіне жағдай жасайды:

$$\left(Me^{\frac{2m}{n}+} \right) + \frac{2m}{n} e = [Me] \quad (5.148)$$

$$C_T + \left(O^{2-}\right) = CO + 2e \quad (5.149)$$

$$n \cdot \left(Me^{\frac{2m}{n}+} \right) + m \cdot C_T + m \cdot \left(O^{2-}\right) = n \cdot [Me] + m \cdot CO \quad (5.150)$$

(5.150) реакциясының ойдағыдай жүруі редукцияланған металдың жиынтықталуына және металды фаза сияқты қабаттың пайда болуына әкеледі. Әрі қарай металдың қалпына келу процесі қож бен металдың арасындағы көміртегінің қатысуымен жүреді. Металл мен қож арасындағы реакция электродты салмақ алмасудың жиынтығын білдіреді. Электрондық алмасу донор мен акцептордың немесе электрон жұтушы тотықтырғыш пен электрон шығындайтын редукционердің арасында жүреді. Сырттан тоқ берілмейтін металлургиялық процесте бос электрондардың термиялық пайда болуының жылдамдығы олардың шығынының жылдамдығына тең. Мысал ретінде, темірде кремниймен ерітілген қождан марганецті редукциялау-ды айтуға болады. Ең алдымен, қождағы марганец тотығы иондарға диссоциацияланады және әрі қарай мына реакция жүзеге асады:

$$2 \cdot \left(Mn^{2+}\right) + 2 \cdot \left(O^{2-}\right) + [Si] = 2 \cdot [Mn] + \left(SiO_2\right). \quad (5.151)$$

Конвективті салмақ тасымалдаудың қалыпты жағдайында, (5.148) реакция диффузиондық режимде жүреді және қождағы металл иондарының диффузиясымен тоқтатылуы мүмкін, ал (5.149) реакция бойынша кезең – кинетикалық режимде жүреді. Процестің зерттелуіне осындай көзқарас поляризациялық қисықтардың теңдеуін қолдануға мүмкіндік береді:

$$\eta_H = \frac{RT}{\frac{2m}{n} \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{\omega_{Me}}{j^n_{Me^+}} \right) \quad (5.152)$$

η_H – жүйе поляризациясының (аса кернеулілік) шамасы;

$j^n_{Me^+}$ – металл тоғының тығыздығы;

ω_{Me} – металл тасқынының жылдамдығы.

6. МЕТАЛДАРДЫҢ КӨМІРТЕКТЕНУ ПРОЦЕСТЕРІ

6.1. Процестің жалпы заңдылықтары

Металдардың, атап айтқанда темірдің көміртектенуі, металдардың конструкциялық қасиеттерін бірталай өзгеріске ұшырататын өзара әрекетінің арқасында көңіл аударуға тұрарлық. Солай бола тұра, металл алу процесі металл тотықтары мен көміртегі анағұрлым көп мөлшерде шикізаттың қайта өңдеуінің басынан соңғы металл өнімін алғанша дейін негізгі компонент есебінде қолданылатындығын жорамалдайды. Металл тотықтары шикізаттың құрамында металы бар негізгі компоненті, ал көміртегі кокстың, көмірдің, табиғи газдың құрамында негізгі редукциялық компонент болып табылады. Осы компоненттердің өзара әрекеттесуінің арқасында жүйені процестің қажетті температурасына дейін қыздырған жағдайда, металды фазаны және жүйеде басқа еритін элементтердің болуына байланысты қорытпаны құрастыруды тәжірибеде жүзеге асыруға болады. Металды фазаны және қорытпа алынып құрастырылғаннан кейін, әрине, металл мен қорытпа арасында сөзсіз өзара әрекеттесу жүреді. Осы өзара әрекетттесуді реттеу компоненттердің салмақтық арақатынасына және жүйе күйінің параметрлеріне байланысты ағымдағы реакция заңдылықтарының орнығуы жағдайында мүмкін болды.

Алдыңғы бөлімде атап өткеніміздей, металдар тотықты қосындыдан редукциялана отырып, өздері редукциялық қасиеттерге ие болады. Белгілі болғанындай, редукционерлердің валенттілі ғана емес, сонымен қатар электронды өткізгіштігі бар. Сондықтан металл тотықтарынан және қатты көміртегіден пайда болғандардың физикалық қасиеттері осы мағынада жақындай түседі, сол себепті, олардың сәйкес келетін кристалл торларға атомдардың өзара ену мүмкіндігінің шегінде өзара бірін-бірі еріткіштігі болады.

Темірдің құрылысы полиморфты болады. Оның атомдық радиусы 0,127 нм, ал балқу температурасы – 1539 ^{0}С тең. Металды темір температураға байланысты қатты күйінде екі модификацияда болуы мүмкін: **α** – текшелі көлемді-центрленген торы бар темір (к.ц.т.), оның периоды а=0,286 нм; **γ** – текшелі

жаққа центрленген торы бар темір (ж.ц.т.), оның периоды а=0,365 нм.

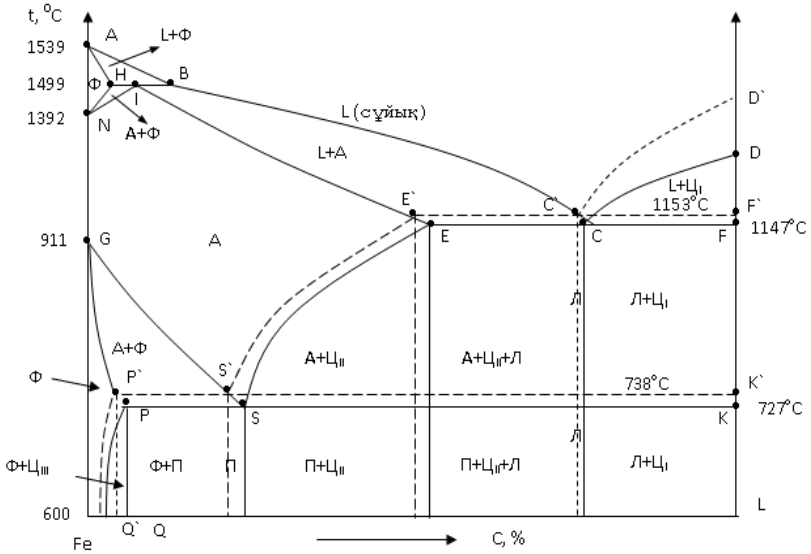
γ – темірдің тұрақты болуы 910-нан 1392 ^{0}С-ға дейінгі температура аралығында шектелген.

Темірдің к.ц.т. құрылымының болу аясы екі: төмен – 600 ÷ 910 ^{0}С және жоғары – 1392÷1499 ^{0}С температуралық зоналарға бөлінген. Кейде к.ц.т. жоғары температуралық зонаны **δ** - Fe деп белгілейді.

Темір-көміртегі күйінің толық диаграммасы 6.1-суретінде көрсетілген. Суреттен байқағанымыздай, темірдегі көміртегінің ерігіштігі оның кристалл құрылымына байланысты шектелген.

Көміртегі металға жатпаса да, оның металға ұқсас физикалық қасиеттері бар: электрондық өткізгіштігі болады, қызуы бойынша бос электрондарды шығарады, полиморфты келеді, кристалды алмас-торлары мен графиті бар.

Көміртегінің атомдық радиусы 0,077 нм, ал балқу температурасы 3700 ^{0}С тең.



6.1-сурет. Темір-көміртегінің күй диаграммасы
Тұтас сызықтар – метатұрақты; үзік (штрихты) сызықтар – тұрақты

Көміртегінің темірде еруі оның атомдары темірдің кристалл торының түйінаралық кеңістігіне ену арқылы жүзеге асады.

α – Fe-дегі атомаралық қуыс өлшемінің аздығынан, ондағы көміртегінің ерігіштігі де аз болады**. α–Fe**-дегі көміртегінің ерітіндісі ***феррит*** деп аталады және ферриттің төмен температуралық 727 ^{0}C аясындағы оның жоғарғы концентрациясы 0,025 %, ал жоғары температуралық 1499 ^{0}C аясындағы 0,1 % құрайды.

Көміртегінің **γ - Fe**-ге енуінің қатты ерітіндісі ***аустенит*** деп аталады.

Ж.ц.т-лі торындағы көміртегі атомдары орналаса алатын атомаралық қуыстың өлшемі, к.ц.т. торға қарағанда екі еседей көп. Сондықтан **α** – Fe-ге қарағанда, **γ** – Fe-дегі көміртегінің ерігіштігі анағұрлым көп болады. Аустениттегі көміртегінің ең жоғары концентрациясы 6.1-суреттен көрініп тұрғандай, 1147 ^{0}C температурада – 2,14 % және 727 ^{0}C температурада – 0,8 %.

Темір көміртегімен тек ғана ерітінді емес, сонымен қатар карбид түріндегі **Fe_3C** – ***цементит*** деп аталатын химиялық қосылысты түзеді.

Цементиттегі көміртегінің ең жоғары концентрациясы 6,67 % тең болады. Цементиттің аса күрделі кристалл торы болады, жоғары қаттылығы мен сынғыштығы тағы бар. Ол жоғары ~1500 ^{0}C температурада тұрақты келеді. Температура азайған сайын, ол темірге және графитке бөлінеді. Дегенмен, цементит феррит пен аустениттің ерітіндісінде де болады.

Жоғарыда көрсетілген ерітінділер мен химиялық қосылыстардың пайда болуы бастапқы көміртегінің күйімен шартталмайды немесе шектелмейді. Көміртегінің атомдық радиусы аз, аса қозғалғыш элемент есебінде кез келген күйден: кокстың қатты бөлшектерінен, пайда болатын күйден және газ түріндегіден металдың торына ене алады. Белгілі болғандай, жүйені қыздырғанда, көміртегі кез келген күйден өткізгіштік электрондарының едәуір бөлігін шығарып тастайды. Осында көміртегі электрондары металдың өткізгіштік электрондарымен жалпы электронды тасқынға қосылады. Металл торындағы электрондардың тығыздығы көміртегінің қатты бөлшектерінің торындағыдан көп болғандықтан, металдың және көміртегінің

кристалл торларының арасында электрстатикалық тартылу пайда болады. Атомының радиусы екі есе аз болатын көміртегі металл торының түйінаралық кеңістігіне оңай енетіндігі де бұл өзара әрекетке қолайлы әсер етеді.

Металдың кристалл торындағы ақаулар мен бос орынның болуы, оған енетін көміртегінің жылдамдығы мен санын арттырады. Сонымен, ерітінді мен химиялық қосылыстардың пайда болуы процесіне физика-химиялық процесс барысында көміртегінің белсенді бөлшектерінің пайда болуы да қосымша әсер етеді.

6.2. Металды редукциялаудың физика-химиялық реакциясы барысындағы металдың көміртектену процесі

Редукциялық газдар көп жағдайда CO мен CO_2 тұрады. CO газы тотықтармен, оларды металға айналдыра отырып, өзара әрекеттеседі. Сондай-ақ, белгілі бір температурада C қатты көміртегі мен CO_2 газын жасай отырып, осы металдардың процеске (көміртектену) қатысуымен ыдырауға қабілетті. Бір жағынан, соңғысы көміртегі тотығының ыдырауға термодинамикалық мүмкіндігімен байланысты болса, басқа жағынан металдардың ерітінді және көміртегімен қосылыс жасауға қабілеттілігімен байланысты келеді.

500÷600 ^{0}C температура маңында газды фазадан көміртегінің CO-ның ыдырау нәтижесі ретінде табиғи бөлінуі мүмкін:

$$2CO \leftrightarrow C_{\text{қатты}} + CO_2; \quad K_{(6.1)} = \frac{P_{CO_2} \cdot a_C}{P^2_{CO}} \qquad (6.1)$$

Жүйеде жаңадан редукцияланған металл болғанда, оның табиғатына, газды фазаның құрамына және сыртқы жағдайға байланысты, құрамында көміртегі бар әртүрлі конденсацияланған фазалар жасалуы мүмкін. Бұған көміртегінің металда еру мүмкіндігі септігін тигізеді. Тотықтан металл редукциясы біртіндеп жүретін редукциялы процестердің бөлігі ретінде бұл процестерді кешенді түрде қарастыру қажет.

Газды фазадан көміртегінің түсу процесін және оны металл бетімен жұтып алуын екіталай бағалауға болады. Егер құрамында мүмкіндігінше көміртегі аз металл алу мақсат болса, олар орынсыз болады. Сонымен бірге, техникада металдардың арнайы беттік көміртектену процесі, ең бастысы темірдің және оның қорытпасының, олардың газ, сұйықтық және қатты түрінде болатын, құрамында көміртегі бар әртүрлі реагенттермен-карбюризаторлармен цементтелуі барынша кең таралған. Осы жағдайда, қосымша термиялық өңдеуден кейін, көлемдегі материалдың жеткілікті тұтқырлығы сақтала отырып, өнімнің беттік қаттылығын арттыру мүмкіндігі туады. Басқа жағынан, металдық негізде немесе таза тотықтық негізде құрамында көміртегі бар реагенттер алудың, атап айтқанда, жоғары сапалы қорытпалар мен берілген қасиеттері бар конструкциялық болат өндірісінің жаңа металлургиялық процестерін ұйымдастырғанда тәжірибелік маңызы аз емес.

Жүйедегі қатты металды фазаның пайда болуы көміртегі тотығының ыдырауына оң әсер береді, оны келесі реакцияның негізінде қарастыруға болады:

$$2CO \leftrightarrow [C]_{Fe} + CO_2; \quad K_{(6.1)} = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{[C]}}{P^2_{CO}} \qquad (6.2)$$

(6.2) реакциясының (6.1) реакциясынан айырмашылығы, бірінші реакцияда CO-ның ыдырауы $C_{қат}$ бөлінуімен өзінен өзі жүреді, ал екіншіде металды темірдегі көміртегі еруінің, яғни $[C]_{Fe}$ әсерінен жүреді.

Металды темірдегі көміртегінің еруі (6.2) реакциясының тепе-теңдігін оңға, яғни CO ыдырауының қарқындану жағына қарай жылжытады.

Жоғарыда айтылғандай, құлап түсетін қатты көміртегі металда еріп ғана қоймай, сондай-ақ металл карбидін, осы жағдайда цементитті мына реакция бойынша жасауға қабілетті:

$$2CO + 3Fe \leftrightarrow Fe_3C + CO_2; \quad K_{(6.3)} = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{C(Fe_3C)}}{P^2_{CO}} \qquad (6.3)$$

Пайда болатын цементит сонымен қатар, көміртегінің бір бөлігін мына реакция бойынша еріте және коагуляциялай отырып, көміртегі тотығының ыдырау катализаторы болып табылады:

$$2CO \leftrightarrow C_{Fe_3C} + CO_2. \qquad (6.4)$$

Жоғарыда көрсетілген барлық төрт реакцияда CO-ның ыдырауының сипаты бірдей, бірақ пайда болатын металды және цементитті фазалардың әсері әртүрлі. Пайда болатын фазалардың әсерін екі жақты көзқараспен қарастыруға болады. Біріншісі – бұл металдың жаңа кристалл торларына тікелей енуі және қатты фазалық химиялық қосылыс жасауы. Екіншісі – беттік белсенділігі бар қатты бөлшектердің бетіне құлап түсетін дисперсті көміртегінің коагуляциясы.

Осы жағдайда көміртегінің белсенді жұтып алушылары тек ғана қатты металды бет емес, сонымен қатар осылай немесе басқаша деформацияланған, кристалл торында жоғары концентрациялы вакансиялары (бос орындары) бар дисперсті бет болып табылады.

Дәл осы ағымдағы айналулар газды фазадан көміртегінің тұнып түсуіне қолайлы жағдай жасайды. Бұл жағдай домна және шахталы пештердің жұмыс тәжірибесімен расталады.

Осы пештерден алынған материалдар үлгілерінің зерттеулері бойынша, өлшемі < 2 мм ұсақ фракциядағы көміртегінің концентрациясы 12÷18 % жетеді, ал 5 мм артық ірі фракцияларда, ол 0,5÷2,0 % деңгейінде болады.

Газды фазадан ұсақ тотықты бөлшектердің бетіне көміртегінің тұнып түсу тетігі, 400÷500 ^{0}C төмен температурада осы газдармен редукцияланатын металдардың кристалдану орталықтарының пайда болуымен басталады.

(6.3) ÷ (6.4) реакцияларына сәйкес, темірдің жаңа кристалл торына бірінші болып көміртегі енеді. (6.1) реакциясы бойынша тұнатын көміртегінің молдығы бөлшектердің бетінде өзінің меншікті графитті кристалл торын жасайды. Барынша жоғары беті бар графиттің ұсақ кристалшалары пайда болады. Сондықтан газды фазадан тұнатын көміртегінің саны металдағы ерігіштік шегінен жоғары өсе береді. Басқа жағынан, газды

фазадан көміртегінің тұнып түсу процесін оның параметрлерін – қысымы мен температурасын реттеу арқылы басқару мүмкіндігін де ескеруге болады.

(6.3) реакциясына қарағанда, (6.2) реакциясының тепе-теңдігінің ерекшелігі, ол тұрақты қысым мен температурада CO мен CO_2 қатынасының кең диапазонында жүзеге асады. Себебі, бірінші жағдайда көміртегі мен темір арасындағы пайда болатын жалғыз конденсацияланған фаза: C=3+2-2=3 ретіндегі ауыспалы концентрациялы ерітіндінің есебінен еркіндіктің қосымша дәрежесі болады. (6.3) реакциясының тепе-теңдігі екі Fe мен Fe_3C қатты фазалары болғанда жүзеге асады және еркіндік дәрежесі бірге аз: C=3+2-3=2.

Құрамында көміртегі бар газды атомосфераның металмен өзара әрекетінің нәтижесін анықтау үшін, газды фазаның көміртегілік потенциалын $\boldsymbol{\pi_N}$ (осыны бірінші рет С.И. Филиппов істеген) қарастыру мақсатқа сай келеді. Ол атмосфераның көміртектену қабілетін көміртектенетін конденсацияланған фазаға қатысты сипаттайды және стандартты жағдайдан саналатын көміртегінің химиялық потенциалының шамасын білдіреді, мұндағы $\mathbf{a_C = 1}$:

$$\pi_C = \mu_C - \mu_C^0 = \Delta\mu_C = RT\ell n a_C = RT\ell n \frac{p_{CO}^2}{P_{CO_2}} + RT\ell nK \qquad (6.5)$$

$\mathbf{a_C}$ – көміртектенетін конденсацияланған фазадағы газды фаза жасайтын көміртегінің белсенділігі.

Көміртектенетін болғандықтан, газды фазаның қасиеттерін оттегілік потенциалдың теңдеуіндегі оттегі үшін сияқты етіп, былай өрнектеуге болады:

$$a_C = \frac{P_C}{P_C^0}; \quad P_C = a_C \cdot P_C^0; \quad \pi_C = RT\ell n P_C \qquad (6.6)$$

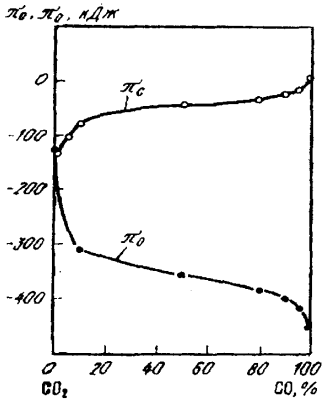
мұндағы P_C^0 – стандарт есебінде қабылданатын, графиттің үстіндегі атомдық көміртегінің қаныққан буының қысымы;

P_C - металдың қатысуымен құрамында көміртегі бар осы фазаның үстіндегі атомдық көміртегі буының қысымы;

P^l - P_C бөлшектерімен көрсетілген қысым.

Графиттің үстіндегі булы фазада, әсіресе, металдағы көміртегі ерітіндісінің үстінде $\mathbf{C_3}$ және $\mathbf{C_2}$ молекулаларының үлесі аз деп айтуға болады; графиттің стандартты жағдайына қарағанда, олар ерітіндідегі көміртегі белсенділігінің сәйкесіне, текшесіне және квадратына пропорционалды азаяды.

Көміртегінің қатысуымен 1000 және 1200 К температурадағы газды фазаның көміртегілік және оттегілік потенциалының шамасы 6.2-суретте көрсетілген.



6.2-сурет. $CO\text{-}CO_2$ газды фазаның 1200 К температурасындағы құрамына байланысты, оттегілік және көміртегілік потенциалы

Бұрынырақ, көміртегі тотығының (6.1) ыдырау реакциясы бойынша көрсетілген тепе-теңдік тұрақтысының бір ғана мәні, барлық (6.1), (6.2), (6.3) реакциялар үшін әділетті тура болады.

Температуралық тәуелділік $\mathbf{K_{(6.1)}}$ мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\ell gK_{(6.1)} = \frac{9001}{T} - 9{,}28 \qquad (6.7)$$

Осында конденсацияланған фазадағы көміртегінің стандартты күйіне барлық үш жағдайда да графит алынды. Олай болмаса, басқа стандартты күйді ескере отырып, ΔG^0 және ℓgK_P өзгеруі қажет, мысалы, Fe_3C реакциясының ΔG -на өзгертілуі қажет:

$$C_{ГР} + 3Fe = Fe_3C, \qquad (6.8)$$

$$\Delta G^0_{(6.8)473-1115K} = 6380 - 5{,}92T\,, \tag{6.9}$$

$$\Delta G^0_{(6.8)1116-1808K} = 2475 - 2{,}43T\,. \tag{6.10}$$

(6.8) теңдеуі Fe_3C-дағы көміртегінің γ-Fe-дегі көміртегінің қаныққан ерітіндісімен тепе-теңдігіндегі белсенділігін анықтауға мүмкіндік береді.

Fe_3C – карбидінің Гиббс энергиясын G_{Fe_3C} көміртегі мен темірдің химиялық потенциалдарының қосындысы сияқты көруге болады:

$$G_{Fe_3C} = \mu_C^{Fe_3C} + 3\mu_{Fe}^{Fe_3C} \tag{6.11}$$

Қаныққан ерітіндіде және карбидте де темір құрамының жақындығын ескере отырып, былай қабылдауға болады:

$$\mu_{Fe}^0 \approx \mu_{Fe}^{Fe_3C}\,; \quad G_{Fe_3C} \approx \mu_C^{Fe_3C} + 3\mu_{Fe}^0 \tag{6.12}$$

мұндағы μ_{Fe}^0 – ерітіндідегі темірдің потенциалы.

Егер карбид Fe_3C тұрақты болмаса және ол графит пен темірдегі көміртегінің қаныққан ерітіндісіне ыдырайтын болса, онда Fe_3C Гиббс энергиясы ерітіндідегі графит пен темірден көп болады:

$$G_{Fe_3C} > G_C^0 + 3\mu_{Fe}^0\,; \qquad \mu_C^{Fe_3C} > G_C^0\,; \tag{6.13}$$

$$\mu_C = G_C^0 + RT\ell n a_C\,. \tag{6.14}$$

Fe_3C-дегі көміртегінің белсенділігі графиттен көп екендігі (6.13) және (6.14) теңдеулерінен көрініп тұр.

Егер $a_C = 1$ болатын графит стандартты күйге теңелсе, онда Fe_3C үшін $a_C^{Fe_3C} > 1$.

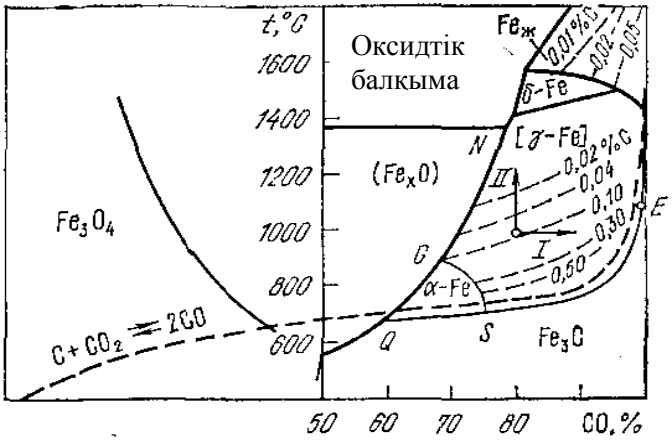
Тепе-теңдіктер бойынша эксперименттік деректерді қарастыра отырып, осындай қорытындыға келуге болады:

1) $C_{ГР} + CO_2 = 2CO$;
2) $Fe_3C + CO_2 = 2CO + 3Fe$,
мұндағы $(\%CO/\%CO_2)_{(2)} < (\%CO/\%CO_2)_{(1)}$ ал, олай болса

$$\left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)_{(2)} < \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)_{(1)} \qquad (6.15)$$

Бұл дегеніміз, $K_{P_{(1)}} = K_{P_{(2)}}$ болғанда, яғни $a_{C(Fe_3C)} > a_{C(гр)}$ артық деген сөз.

6.3-суреттегі берілген темірдің көміртегі тотығымен редукциясының оң жағы цементтелетін диаграмма ретінде белгілі. Оның көміртектенуінің диаграммасы әртүрлі берілген



6.3-сурет. Темірдің көміртегі тотығымен көміртектенуінің тепе-теңдік диаграммасы

жағдайлардағы көміртектену реакциясының тепе-теңдігіне қол жеткізгенде алынатын нәтижелерді зерттеуге мүмкіндік береді. Диаграмманың цементациялық бөлігінің өрісі Fe - Fe_3C жағдайының метатұрақты диаграммасының деректеріне сәйкес келеді.

Біріншінің тепе-теңдігі мен изоконцентрациялық сызықтарының бағыты, CO мен CO_2 бар жүйедегі процестер

мен фазалардың термохимиялық және термодинамикалық сипаттамаларын ескере отырып, басқа координаталарға (С орнына CO, CO_2) бола түрі өзгерген.

T = const болғанда, көміртегілік потенциалы тұрақты болатын Fe - Fe_3C диаграммасының екіфазалық аймағы цементациялық диаграммада (QS, QE, және басқа) сызықтарға айналады.

Осы аймақтар, газды фазадағы CO–Fe_3C мәнінің өсуімен, оның көміртегілік потенциалының көбейгеніне қарамастан, әрі қарай көміртектенуге қабілетсіз ауыспалы көміртегілік потенциалы бар ерітінді немесе фаза болып табылады.

Газды фазаның пайда болуына жауап беретін, оның шектік құрамы QS пен SE сызықтарымен және реакцияның тепе-теңдігімен өрнектеледі:

$$3Fe_{қанық.с} + 2CO \leftrightarrow Fe_3C + CO_2. \qquad (6.16)$$

α–Fe аймағы темірдің аз ғана көміртектенуіне сәйкес болады.

Көрсетілген температуралық зонадағы және газдардың құрамындағы **α**–Fe аймағында пайда болатын көміртегінің қатты ерітіндісі ферриттегі 738 °С температурадағы көміртегінің ең жоғары мәні 0,032 % болады.

γ - Fe (аустениттің) аймағы темірдің көміртектенуінің <0,02 мәнінен 2,14 % -ға (Е нүктесі) дейінгі кең интервалымен сипатталады.

Бұл аймақ цементтеу процесінің жүзеге асырылуының жұмысшы аймағымен шектеседі және құрамында 6,67 % көміртегі бар Fe_3C темір карбидін жасайды.

Темірдің газды фазамен өзара әрекетін теориялық тұрғыдан зерттеулер ерітіндідегі айнымалы концентрациялы көміртегінің белсенділігін анықтауға мүмкіндік береді. Қатты ерітінділерде, көміртегінің ерігіштігі ең көп болатын аустенит үшін бұл маңызды.

Цементациялық диаграммамен (6.1) реакциясы бірге қолданылуы мүмкін. Газдау реакциясының тепе-теңдік тұрақтысы $\Delta G^0_{(6.1)}$ бойынша берілген температурада және

әдетте, 0,1 МПа қысымда анықталатын CO мен CO_2 пайыздық мәні арқылы мына қатынастан табылады:

$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO} \cdot a_C} = \frac{(\%\ CO\ )^2}{(100\ -\ CO\ ) \cdot a_C}; \qquad (6.17)$$

$$a_C = \frac{1}{K_P} = \frac{(\%CO)^2}{(100 - CO)} \qquad (6.18)$$

$\mathbf{a_C}$ шамасы; K_P тепе-теңдік тұрақтысының температураға тәуелділігінің теңдеуінсіз-ақ, тікелей цементациялық диаграммадан тепе-теңдік сызығын қолдана отырып анықталуы мүмкін:

$$a_C = \frac{\left(P_{CO}^2 \Big/ P_{CO_2} \right)_{C,Fe}}{\left(P_{CO}^2 \Big/ P_{CO_2} \right)_{C_{ГР}}} \qquad (6.19)$$

Сонымен, $a_C = f(CO/CO_2)$ тәуелділігі қарапайым болып табылады және темірдегі оның ерітінділеріндегі көміртегінің белсенділігін анықтау үшін немесе басқа металдарда қолдану қиындық тудырмайды. Дұрысын айтқанда, көміртегі-металл ерітінділерінің физика-химиялық сипаттамаларынсыз тікелей жүзеге асырылады. Бірақ, металлургия мен металтанудың мақсаттарын шешу үшін, әртүрлі жағдайдағы металдың көміртектенуінде қол жеткізілетін көміртегінің тепе-теңдік концентрациясын білу маңызды.

Металдың газды фазамен өзара әрекетінің цементациялық диаграммасы, газды фазаның құрамы мен температурасына байланысты, атап айтқанда, көміртегінің тең құрамының сызығын жүргізуге мүмкіндік беретін, дәйекті эксперименттік деректердің негізінде металдағы көміртегінің концентрациясы қалай өзгеретіндігі туралы сұраққа жауап береді. Осындай зерттеулер ерітінді мен цементиттің болу аймағының шекарасын құруға мүмкіндік береді.

Металды және карбидті фазалардағы көміртегінің тепе-тең құрамын көбірек жалпыламай әдіспен анықтау, құрамында көміртегі бар фазалардың термодинамикасын және құрылымын ескере отырып анықталады. Осында көміртегі белсенділігінің коэффициенті қолдану табады.

Осы жағдайда, белсенділік коэффициенті, көміртегінің концентрациясы аустениттегімен $\chi_C\,(a_C = 1)$ тең болуы ескеріліп, стандартты күйге саналатын графит түріндегі көміртегіге қатысты анықталады, сонымен:

$$\gamma_C = \frac{a_C}{\chi'_C};\ a_{C_{CP}} = 1;\ \chi' = \frac{\chi_C}{\chi_C(a_C = 1)} \qquad (6.20)$$

немесе ерітіндідегі көміртегінің 1 % -ға дейін төмендетілген концентрациясы үшін мынаған тең болады:

$$\gamma_C = \frac{a_C \cdot 100 \cdot \grave{I}_{Fe}}{\%[C] \cdot M_C} \cdot \%[C]', \qquad (6.21)$$

мұндағы % [**C**] – металдағы көміртегінің ағымдағы мәні, %;

[**C**]′ – $a_C = 1$ болғандағы металдағы көміртегінің концентрациясы.

Егер көміртегінің осы концентрациясына ерітіндідегі көміртегінің белсенділігі немесе CO мен CO_2 газды фазаның тепе-теңдігінің құрамы белгілі болса, онда келтірілген қатынастардан көміртегінің белсенділік коэффициентін анықтауға қиындық болмайды.

Көміртегі еруінің парциалды молярлық энтропиясы $\Delta\overline{S}_C$ сияқты, оның еруінің $\Delta\overline{\mathrm{H}}_C$, $\Delta\overline{S}_{C_{ИД}}$ және $\Delta\overline{\mathrm{H}}_{C_{ИД}}$ парциалды молярлық жылуының, байқалатын $\boldsymbol{\gamma_C}$ 1-ден ауытқулары оңтайлы дұрыс ерітінді жасалғандағы осы шамаларынан айырмашылығы арқылы шартталуы мүмкін.

Р.П. Смитстің эксперименттік деректері бойынша, $\Delta\overline{\mathrm{H}}_C$ ерітіндідегі көміртегінің концентрациясына тіптен тәуелді емес.

Сондықтан γ_C 1-ден ауытқулары негізінен $\Delta\overline{S}_C$-тің $\Delta\overline{S}_{C_{ид}}$-дан айырмашылығымен шартталады.

Бұл М.И. Темкин мен Л.А. Шварцманның аустенит үшін ұсынған темірдегі көміртегі ерітіндісінің моделінде түсініктеме табады. Олар көміртегі бөлшектері темірдің жаққа центрленген кристалл торлары текшелерінің дәл ортасында орналасатын аустениттегі көміртегі енгізу ерітіндісі ретінде болатындығынан осылай түсінік шығарып отыр.

Сонымен қатар, егер γ – ерітіндідегі темір атомдарының саны ϑ_1, ал, көміртегі атомдарының саны ϑ_2 құраса, онда темірдің осы модификациясының торында көміртегіні орналастыру үшін мынадай орын бар:

$$\vartheta_2 = \frac{1}{4}\vartheta_1 \qquad (6.22)$$

Жүйе микрожағдайының саны орын алмастыру әдісімен анықталады және ерітінді компоненттерінің парциалды молярлы энтропияларын өрнектеуге қолданылады. Соңғылары бойынша, парциалды молярлық энтальпийлердің ерітінді құрамына қатысы жоқ деген жорамалда компоненттердің химиялық потенциалы есептеледі. Химиялық потенциалдан белсенділіктер мен ерітіндідегі белсенділіктердің коэффициенттері үшін өрнектер алынады. Қабылданған модельге сәйкес аустениттің аймағы үшін олар төмендегідей түрде болады:

$$\alpha'_C = \frac{X_C}{1 - 5X_C}; \qquad (6.23)$$

$$\gamma'_C = \frac{1}{1 - 5X_C} \qquad (6.24)$$

Осында, стандартты жағдайға γ - Fe-дегі көміртегінің араластырылған ерітіндісі алынған.

Газды фазаның құрамынан және газдау реакциясының тепе-теңдігінен анықталатын белсенділіктер үшін, көміртегінің

стандартты жағдайы графит екендігін ескере отырып, осы стандартты жағдай үшін $\mathbf{a_C}$ қайта есептеуге, мына теңдеу қолданылуы мүмкін:

$$\ell g a_C = \frac{2105}{T} - 0{,}6735 + \ell g a'_C , \qquad (6.25)$$

осында, мына төмендегі өрнекке әкелетін белсенділіктің температуралық тәуелділігі және сондай-ақ, теңдеуге түзету енгізу ескерілген:

$$\ell g a_C = \frac{2105}{T} - 0{,}6735 + \ell g a\left(\frac{X_C}{1-5X_C} + 0{,}9X_C^2\right) \qquad (6.26)$$

Цементациялық диаграмма темір көміртектенуінің және көміртексізденуінің шарттарын негізгі факторлардан – газды фазаның құрамы мен температурадан таңдау үшін ыңғайлы. Ол процестің нәтижелерін сандық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Одан газды фазадағы CO құрамы көтерілуінің әсері аустениттегі көміртегі мәнінің өсуіне әкелетіндігі көрінеді (1-сызықша). Осы нәтижеге температуралық фактор есебінен қол жеткізу үшін температураны төмендету қажет (1-сызықша).

Егер аустенитке қажетті құрам берілсе, онда осы құрамға дейінгі көміртектену мен көміртексізденуді қамтамасыз ететін газды фазаның құрамы табылуы мүмкін:

$$\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{Г.Ф.} > \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{Равн.} \quad \text{көміртектену үшін;} \qquad (6.27)$$

$$\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{Г.Ф.} < \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{Равн.} \quad \text{көміртексіздену үшін.} \qquad (6.28)$$

Ақырғы көміртектену жағдайы Fe_3C аймағына ауысқанда, ақырғы көміртексіздену – **α** – Fe аймағына және аустениттің құрамы вюститтің аймағына жеткенде жүреді.

Вюстит пен аустениттің аймақтарын бөлуші қисық бірмезгілде жүретін ауысуларды көрсетеді:

$$\left.\begin{aligned} 3Fe + 3CO \leftrightarrow Fe + 3CO_2 \\ 3Fe + 2CO \leftrightarrow Fe_3C + CO_2 \end{aligned}\right\} \qquad (6.29)$$

және FeO-ның көміртектенген темір (аустенит) немесе Fe_3C цементитке редукциясының реакциялары қосынды тепе-теңдігін көрсетеді:

$$3FeO + 5CO \leftrightarrow Fe_3C + 4CO_2 \qquad (6.30)$$

Фазалар ережелерінің теңдеуі мен тепе-теңдіктің ығысу қағидасы көміртектенудің нәтижелерін анықтағанда, сыртқы қысым факторы әсерінің есебін жүргізу қажеттігін көрсетеді [аустенит аймағы үшін еркіндік дәрежесі 3, ал газ мольдерінің санын өзгерте отырып, (6.3) реакциясының Fe_3C-мен шекарасы үшін – 2]. Осындай жүйе үшін қысым факторы газды атмосфераның көміртегілік потенциалының шамасына әсерін тигізуі керек. Бұл теңдеулерде сандық түрде көлемдік пайыздар арқылы π_N газдың құрамын өрнектеу үшін ескерілуі мүмкін:

$$\pi_C = RT\,\ell n\,\frac{(\%\ CO\ )^2}{(\%\ CO_2\ )}\cdot\frac{P}{100} + RT\,\ell nK\ . \qquad (6.31)$$

Газды фазаның тұрақты құрамында қысымды көбейту оның көміртегілік потенциалын көтеруге әкеп соғады, сондықтан, конденсацияланған фазамен тепе-теңдікте ондағы көміртегінің белсенділігін көтереді, яғни анағұрлым толық көміртектенуге әкеледі.

Оттегілік потенциалдың тұрақты шамасында, яғни сол металдың көміртектенуінде, оған CO-ның төменірек мәні бар газды фазаның есебінен қол жеткізіледі. Басқаша айтқанда, қысымды көтергенде, цементациялық диаграмманың газды фазаның 0,1 МПа қысым үшін сызылған тепе-теңдік сызықтары газды фазадағы CO-ның төменірек мәніне қарай ығысады. Сөйтіп, QS пен SE сызықтары вюстит аймағының өзгермейтін шекарасына QN қарай ығысады, ол аустенит аймағының тарылуына әкеледі.

Едәуір қысымда, Q нүктесінен төменде ғана емес, сонымен қатар, 0,1 МПа қысымда болатын аустенит аймағында да, Fe_3C - дағы FeO-ға тікелей редукция реакциясы бойынша жағдайлар жасалады.

Құрамында көміртегі бар конденсацияланған фазалардың тепе-теңдік құрамына сыртқы қысымның төмендеуі қарама-қарсы әсер етеді. Газды фазаның көміртегілік потенциалы төмендейді, аустениттің аймағы кеңейеді.

Қысымның әсер етуіне бұл көзқарас (аспект) көміртегіге химиялық көтеріңкі біріктілігі бар металдар және қалпына келу процестерінде оңай пайда болатын жоғары термодинамикалық тұрақтылығы бар карбидтер үшін қызығушылық танытып отыр.

Термодинамикалық тұрақсыз карбидтер ($Mo \rightarrow Mo_2C$; $Co \rightarrow Co_3C$; $Mn \rightarrow MnC$) жасайтын темір мен басқа металдардан айырмашылығы, оларда көміртегінің белсенділігі графитке қарағанда, аз және мына ретпен азаяды: AL_4C_3; CoC_2; $Cr_{23}C_6$; Mn_3C; SiC; ZrC; TiC.

Термодинамикалық жағынан осындай карбидтердің пайда болуы, тіпті тікелей тотықтардан газды фазаның жоғары емес көміртегілік потенциалында-ақ мүмкін, мысалы, мына реакция бойынша қарапайым стехиометрияда:

$$MeO + 3CO \leftrightarrow MeC + 2CO_2 \qquad (6.32)$$

Кейбір карбид жасаушы металдар үшін, қысымның төмендеуі мен вакуумдау атмосфераның көміртегілік потенциалын азайтудың есебінен, құрамында көміртегі аз болатын фазаның пайда болуына әкеледі.

Темір қорытпаларында карбид жасаушы компоненттердің болуы цементацияның нәтижесіне әсер етеді. Осындай қоспалар (Mn, Cr, Zr, Ti) темірдегі көміртегі белсенділігінің коэффициентін төмендетеді және газдың сол құрамында да, Fe темірде еріген [C] концентрациясын көбейтеді.

Бұл мына теңдеуден көрініп тұр:

$$\chi_C = \frac{a_C}{\gamma_C} = \frac{K_{(6.1)P}(\%CO)^2}{100 \cdot (100 - \%CO) \cdot \gamma_C} \qquad (6.33)$$

Өнеркәсіптік жүйе үшін көміртектену әдетте, молшылықта болатын қатты көміртегінің қатысуымен өрбиді. Процесс құрамы мен қасиеттері көміртегінің молдығымен анықталатын газды фаза арқылы жүреді.

Осында, темірдің көміртектенуінің шектері, құрамында көміртегі бар фазалардың болу шекарасына қатысты цементациялық диаграммадағы көміртегінің газдалу қисығының алатын орнымен анықталады. Біріншісі, көміртектенудің және көміртексізденудің шектері оның тепе-тең құрамымен кедергі жасай отырып, аустенит аймағының ішінде жүреді. Осында, бос Fe_3C және аз көміртектенген аустенит алу үшін жағдай жүзеге аспайды. Осы жағдайдағы қысымның өзгеруі металл құрамының көп өзгерісіне әкеледі, себебі газдау реакциясының тепе-теңдік сызығы темірдің құрамында көміртегі бар фазалары үшін тепе-теңдік сызықтарымен бірмезгілде орын ауыстырады. Нәтижелердің кейбір өзгерістерін қатты көміртегінің белсенділігін өзгерте отырып, қол жеткізуге болады.

6.3. Темірдің метанмен көміртектенуі

Метан көп компонентті көміртегілік қосылыстан тұратын табиғи газдың басты құраушысы болып табылады. Табиғи газдың 90 % көбі метаннан тұратындықтан, металдың басты карбюризаторы есебінде, қыздырғанда көміртегі мен сутегіге диссоциацияланатын метанды қарастырады, мысалы:

$$CH \leftrightarrow C_{ГР} + 2H_2;\ \Delta H^0_{298} = 75130 \text{ Дж};\ \Delta G^0 = 46240 - 26{,}96T \text{ Дж}$$

Температураның көтерілуі мен қысымның төмендеуі арқылы диссоциация реакциясының тепе-теңдігі оңға қарай ығысуының салдарынан пайда болатын газды атмосфералар, осында өздерінің көміртегілік потенциалын көбейтеді. Сөйтіп көміртегі тотығының ыдырау реакциясы үшін осы факторлардың әсері қарама-қарсы. Метанның осы ерекшеліктері, оның қатысуымен жүретін эндотермиялық көміртектену реакцияларында да көрініс табады:

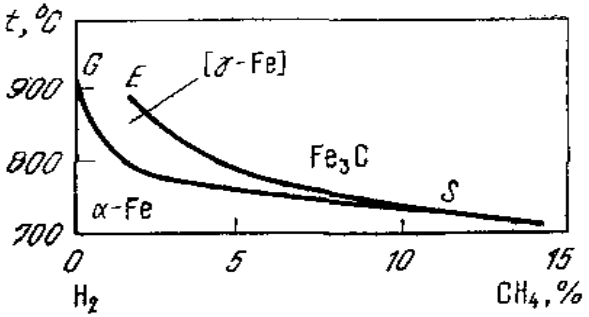
$$CH_4 \leftrightarrow [C] + 2H_2 + \Delta H\ ; \qquad (6.34)$$

$$CH_4 + 3Fe \leftrightarrow Fe_3C + 2H_2 + \Delta H \qquad (6.35)$$

Осы жүйедегі тепе-теңдік тұрақтысының (константасының) өрнегі көміртектенудің барлық реакцияларына бірдей болады:

$$K_{(6.34)} = \frac{P_{H_2}^2 \cdot a_{[C]}}{P_{CH_4}} \qquad (6.36)$$

Метанмен көміртектену (цементация) диаграммасында (6.4-сурет), осыған ұқсас көміртегі тотығымен цементациялау диаграммасынан айырмашылығы, темір тотықтарының аймағы жоқ, себебі (6.34) және (6.35) реакцияларынан көрініп тұрғандай, газды фазада тотықтырғыштар болмайды.



6.4-сурет. Температура мен метанның мәніне байланысты темірдің көміртектенуінің тепе-тең аймақтары

Диаграммада аустениттің болу аймағы тарыла түскенде, α – Fe және Fe_3C аймақтары көп арақашықтықты алып жатады. Ол CH_4 аз мәнінде орналасқан. Бұл метанның жоғары көміртектену қабілеті барын растайды және сонымен бірге, көміртегінің берілген мәнін алу үшін газ құрамын дәл бақылаудың қажеттігін көрсетеді. Диаграммадағы тепе-теңдік сызықтарының бағыты темірдің метанмен көміртектену реакциясының жылулық әсерінің белгісіне сәйкес келеді.

Температура төмендеген сайын, көміртегі аз α – Fe фазасы алына отырып, темірдің көміртексізденуінің аймағы кеңейеді.

Сутегідегі метан қоспасы аз болған сайын, ондағы көміртегінің тепе-тең мәні төмендейді. Көміртегі белсенділігі коэффициентінің шамасы осы жағдайда да көміртегі-графит стандартты күйге қатысты анықталады.

Белсенділіктерді көміртегінің молярлық немесе пайыздық үлесіне қайта есептеуде, көміртегінің 1-ге тең белсенділігіне сәйкес келетін аустениттегі көміртегінің концентрациясын ескеру қажет. Тәжірибеде темірдің беттік қабаттарының көміртексіздену процесі жарық (светлый) күйдіру деп аталатын процесте жүзеге асырылады. Осы жағдайда, газды фазаның құрамы мен температурасы тек көміртегі тотығатындай және темірдің үстіңгі беті тотықпайтындай (жарық) етіп таңдалады. H_2 атмосферасында осындай шарттар карбюризатордағы тотықтырғыш құрамдардың жоқтығымен қамтамасыз етіледі.

CO-ны карбюризатор есебінде қолданғанда, цементтеу реакциялары бойынша бар немесе пайда болатын газды қоспасының құрастырушылары күйді өзгерткенде, көміртегі мен темірдің бірмезгілде тотығуына ұшыратады. Осы жағдайда, металл бетінде вюститтің қабыршағы пайда болатын қара күйдіру жүреді. Бірақ үлгінің сыртқы бетіндегі темірдің жартылай тотығу процесін газды фазаның құрамын реттеумен: сутегінің көлемдік үлесін көбейтіп және CH_4 ыдырауы тоқтай тұратын температураны азайтумен болдырмауға болады.

6.4. Металлургиялық процесте көміртектенген металдар мен таза тотықтарды қолдану мүмкіндігі

Көміртектенетін металдар, атап айтқанда темір конструкциялық металдардың – болаттар мен қорытпалардың негізі болып табылады. Конструкциялық болаттың сапасын жоғарылату үшін әдетте, легірленетін металдарды – Mn, Cr, V, W, Mo және басқаларын қолданады.Тәжірибеде бұл металдарды болат құрамына ферроқорытпалар түрінде енгізеді. Ферроқорытпа өндірісі шикізатты – марганецті, хромитті, құрамында ванадийі бар концентратты жоғары температуралық қайта өңдеудің біртұтас саласы болып табылады. Бұл металдар сәйкес концентрацияларында тотық түрінде болатындықтан, олардың қайта өңдеу процесі редукциялық-балқыту процесіне

негізделген. Легірленетін металдардың көбі – Mn, Cr, V, және басқалары қиын редукцияланатындарға жатады.

Олардың редукциялық балқуы эндотермиялық реакциялардың жүруімен қатар жүреді және пештің жұмысшы кеңістігінің температурасы 1700 ^{0}C дейін көтеріледі. Алынатын ферроқорытпаның негізін легірленетін металл, темір көміртегі құрайды. Процестің жоғары энергия сыйымдылығы ферроқорытпаның жоғары бағасын да анықтайды. Салмағы 1 т ферроқорытпаға кететін тек ғана, электр қуатының шығыны олардың өзіндік құнына 200-ден 350 $/т дейін қосымша құн қосады. Дегенмен, балқытылған ферроқорытпаны, әдеттегідей, бөліп құяды, салқындатады және болат балқыту кәсіпорындарына – қолданушыларға тасымалдайды. Байқағандай, балқытылған ферроқорытпаның және онымен қатар жүруші қожды балқытпаның жылуұстаушылығы, ақырында толық атмосфераға таратылады.

Сонымен қатар, тағы да редукцияланатын металдар тотықтарының редукциялық процестеріне қажетті қымбат тұратын және тапшы кокстың шығыны аса көп болатындығы тағы бар. Реагент есебінде қолданылатын көміртегінің сапасына көңіл аудара отырып, кокста болатын, негізінен бұлар **А-**күл және күкірт қоспаларымен кокстың көміртегісі қатар жүретіндігін ескеру қажет.

Редукциялық балқыту процесінде күл толығымен қождың құрамына, ал күкірт зиянды қоспа ретінде металға өтеді. Сөйтіп, екі қоспа металлургиялық процесте теріс рөл ойнайды.

Осы қоспалардың үлесін көміртегінің бірлігіне жатқызуға болады. Онда күл мен күкірт үшін ол сәйкесінше мынаған тең болады:

$$\gamma_A = \frac{A}{C_K} \; ; \qquad \gamma_S = \frac{S}{C_K}$$

мұндағы **A, S, C_K-** кокстағы күл, күкірт және көміртегінің сәйкесінше мәндері, %.

Мысалы, Mn және Cr кокс көміртегімен редукциясын мына реакциялар бойынша өрнектейміз:

$$MnO + C + \gamma_A + \gamma_S = Mn + CO + \gamma_A + \gamma_S \; ; \qquad (6.37)$$

$$Cr_2O_3 + C + \gamma_A + \gamma_S = 2Cr + 3CO + \gamma_A + \gamma_S . \qquad (6.38)$$

Көміртегі бірлігімен енгізілетін күл γ_A мен күкірт γ_S металға қатысты, оның сапасын төмендететін және энергия шығынын арттыратын бөгде дене болып табылады. Кокты қолданудың жалғыз артықшылығы, оның құрамындағы көміртегінің бос және жоғары концентрациялылығы болып отыр. Құрамында көміртегі бар металл шихтаны қолдану арқылы болатты легірлеуге арналған ферроқорытпаның сол бөлігін өндіру үшін көптеген энергия және материалдық шығындарды және энергияның шығындарын сөзсіз азайтуға болады. Легірленетін металдарды олардың тотықтарынан редукциялау үшін көміртектенген металдағы көміртегінің шамасы жеткілікті.

Мысалы, жалпы шойында ерітілген 4,0÷4,5 % деңгейіндегі көміртегінің саны, көптеген легірленген конструкциялық және құрал-саймандық болаттар үшін қажетті легірлейтін металдарды редукциялауға қабілетті.

Тікелей темірде көміртегімен ерітілген тотықтарынан легірлейтін металдардың редукциясы мына реакциялар бойынша өтеді:

$$MnO + [C]_{(Fe)} = [Mn]_{(Fe)} + CO; \qquad (6.39)$$

$$Cr_2O_3 + 3[C]_{(Fe)} = 2[Cr]_{(Fe)} + 3CO \qquad (6.40)$$

(6.39) және (6.40) реакцияларынан байқағанымыздай, оларда алынатын негізгі металл үшін бөгде дене жоқ. Процесті ойдағыдай ұйымдастырудың жалғыз шарты, редукция үшін металдағы еріген көміртегінің жеткілікті болуы және легірленетін металдың қажетті көлемінің еруі болып табылады. Сонымен қатар, металдағы еріген көміртегінің көлемі, ертеректе көрсетілгендей, реттеуге келеді. Металдағы еріген көміртегінің 4,0÷4,5 % аралығындағы концентрациясы шойынның құрамына сәйкес келеді. Ол редукцияны және құрал-саймандық болат алуға қажетті легірленетін металдарды: Mn, Cr, V, W және Mo ерітуді қамтамасыз етеді.

Газды фазадан коагулирленген көміртегімен жабылған арнайы көміртектенген металдар мен дисперсті тотықты металдар редукциялық реагенттер ретінде қолданылуы мүмкін.

Металда ерітілген сияқты, дисперсті тотықтардың бетінде коагулирленген көміртегі тотықтардан бағалы легірлейтін металдар редукциясы үшін және жоғары сапалы болат пен қорытпа алу үшін тиімді қолданылуы мүмкін.

Көміртектену процесінің жүзеге асырылуы мен тиімді редукциялық процестің мүмкіндігін дәлелдеу металлургияда сапалы болат алудың технологиялық процестерінің және минеметаллургиялық өндірістерді ұйымдастырудың жаңа бағыттарын ашады.

7. МЕТАЛДАРДЫҢ СУЛЬФИДТЕРДЕН РЕДУКЦИЯСЫНЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

7.1. Құрамында сульфид бар концентраттарды редукцияға дайындаудың теориялық негізі

Күкірт металдарға қарағанда электртерістігі жоғары элемент болып табылады. Сондықтан металдардың анағұрлым көбі жер қыртысында сульфидті қосылыс (Me_2S; MeS; MeS_2) түрінде болады. Темір емес металдардың көптеген бөлігі (Cu, Pb, Zn, Sn және басқалары) кендерде сульфидтер түрінде кездеседі. Әдетте, осы металдардың қазба кендеріндегі үлесі көп емес – 1,0÷3,0 % шамасында.

Өндірістерде темір емес металдарды қолданудың маңыздылығы мен қажеттілігі оларды, алдын-ала түрлі әдіспен байыта отырып, осындай кедей кендерден шарасыздықтан алуды белгілейді.

Темір емес металдардың көбінің магниттік қасиеті болмағандықтан, байытудың негізгі әдісі ***флотация*** мен ***сілтісіздендіру*** болып табылады. Байытылғаннан кейін концентратта көбінесе алынатын металдардың сульфидтері болады. Металдар мен күкірттің арақатынасы металдың түріне (Cu, Zn, Pb, Fe және басқалары) және олардың химиялық қосылыстарына (CuS, Cu_2S, ZnS, PbS, FeS, FeS_2) байланысты. Күкірт металдармен қосылыстарында тотығудың 1-ден 4-ке дейінгі әртүрлі дәрежесін көрсетеді. Осында сульфидті қосылыстардың металды қосылыстармен ұқсастығы көрініп қалады. **S/Me** – атомдық қатынасы металдікі **O/Me** сияқты 0,5-тен 2-ге дейін өзгереді. Осы қосылыстарда оттегі секілді күкіртте металдармен тотықтырғыштар есебінде өзара әрекеттеседі. Сөйтіп металдардың тотықтардан және сульфидтерден тазартылу процесі ұқсас теориялық негізі болады және бұл ортақ металдардың «***редукциясы***» терминін қолдануға мүмкіндік туғызады. Егер тотықтарға қатысты, 6-бөлімде көрсетілгендей, редукционды реагенттер газ тәрізді $\mathbf{H_2}$ мен **CO** және қатты көміртегі сияқты дәл анықталған болса, онда сульфидтерге қатысты ұқсас тікелей әрекет етуші редукционерлер әлі табылған жоқ.

Атмосфералық жағдайда, күкіртке біріктілігі максималды, ең қолжетімді элемент бос оттегі болып табылады. Сондықтан тәжірибеде металдардың редукциясына қарай, бәрінен жиі, бірінші қадамды сульфидті концентраттарды тотықтыратын күйдіруден бастайды.

Атмосфералық ауаның (газүрлеудің) металл сульфидтерімен өзара әрекеттесуі экзотермиялық реакциялармен бірге жүреді:

$$MeS + O_2 = Me + SO_2; \quad (7.1)$$
$$2MeS + O_2 = Me_2S + SO_2; \quad (7.2)$$
$$Me_2S + 1{,}5O_2 = Me_2O + SO_2; \quad (7.3)$$
$$MeS + 2O_2 = MeSO_4; \quad (7.4)$$
$$Me_2O + 2SO_2 + 1{,}5O_2 = MeSO_4; \quad (7.5)$$
$$Me_2O + SO_2 + O_2 = MeO \cdot MeSO_4; \quad (7.6)$$
$$MeO \cdot MeSO_4 + SO_2 + 0{,}5O_2 = 2MeSO_4. \quad (7.7)$$

Концентраттың қабаты арқылы үрілетін газ тотықтырғыш болғандықтан, (7.1) реакциясымен қатар параллелді металдардың тотығу (7.3) реакциясы да жүруі мүмкін, яғни осы атмосферада металданған өнім алудың мүмкіндігі тіпті аз.

Байқағанымыздай, (7.1) ÷ (7.3) реакциялары күкіртті ангидридтің пайда болуымен бірге жүреді. Оның атмосфераға бөлінуі экологиялық тұрғыдан жарамсыз, ал оны ұстап алу және күкірт қышқылына қайта өңдеу үшін қосымша шығындар қажет болады.

Қарапайым металды фазаны немесе күкіртке анағұрлым біріктілігі бар металл тотықтарының және C, CO, H_2 – тәрізді редукционды реагенттердің бірлескен әрекетін қолдана отырып, тікелей редукция жасау, металл сульфидтерінен күкірттің оттегілік тотығуына балама (альтернатива) бола алады.

Реакцияларды мынадай түрде көрсетуге болады:

$$Me'S + Me = Me' + MeS; \quad (7.8)$$
$$Me'S + MeO + 0{,}5C = Me' + MeS + 0{,}5CO_2; \quad (7.9)$$
$$Me'S + MeO_2 + C = Me' + MeS + CO_2; \quad (7.10)$$
$$Me'S + Me'O + H_2 = Me' + MeS + H_2O; \quad (7.11)$$
$$Me'S + MeO + 0{,}25CH_4 = Me' + MeS + 0{,}25CO_2 + 0{,}5H_2O. \quad (7.12)$$

Мұндағы, **Me'** – бастапқы шикізаттағы сульфид тәрізді және алынуға жататын металды көрсетеді. **Me** немесе **MeO**, **Me'** қарағанда, күкіртке химиялық біріктілігі көбірек болатын металл немесе оның тотығы.

Реакция бойынша металл-реагент Me сульфидтен мақсатты металды тікелей редуцирлейді. (7.9) ÷ (7.12) реакцияларында жанама редукция жүреді: әуелі әрекеттесетін металдың тотығы металға дейін көміртегі мен сутегіні редуцирлейді, содан кейін пайда болған металды фаза мақсатты металдың сульфидімен өзара әрекеттеседі.

Қорғасын, мырыштың сульфидті қосылыстарынан тіке редукциясына, оларға қатысты толық белсенді қатты редукционер болатын темір қолданылуы мүмкін. Одан басқа, темір тотықтары CO, H_2 газдармен сияқты, қатты көміртегімен де жеткілікті жақсы редуцирленеді және мына реакциялардың толық нақты жүруін қамтамасыз етеді:

$$1.\ PbS + Fe_{МЕТ(кат)} = Pb_{(сұй)} + FeS_{(c)}; \qquad (7.13)$$

$$2.\ ZnS + Fe_{МЕТ(кат)} = Zn_{(c)} + FeS_{(c)}; \qquad (7.14)$$

$$3.\ PbS + FeO + CO = Pb_{(c)} + FeS_{(c)} + CO_2; \qquad (7.15)$$

$$4.\ PbS + FeO + H_2 = Pb_{(c)} + FeS_{(c)} + H_2O; \qquad (7.16)$$

$$5.\ PbS + FeO + 0{,}5C = FeS_{(c)} + Pb + 0{,}5CO_2; \qquad (7.17)$$

$$6.\ ZnS + FeO + H_2 = Zn_{(кат)} + FeS_{(c)} + H_2O. \qquad (7.18)$$

Көрініп тұрғандай, күкірт конденсирленген фазада толық қалады, ал фаза CO_2 және H_2O тұрады.

Мыстың темірге қарағанда күкіртке көбірек біріктілігі бар.

Сондықтан сульфидтен мыстың тіке редукциясына жарайтын металл марганец болып табылады:

$$Cu_2S + Mn = 2Cu + MnS \qquad (7.19)$$

Марганецтің тотықтары MnO түрінде тек ғана қатты көміртегімен > 1100 ^{0}C температурада редуцирленеді:

$$MnO + C = Mn + CO \qquad (7.20)$$

Марганец пен күкірттің өзара әрекеті (7.20) реакциясының жүру температурасын 900÷1000 ^{0}C деңгейіне дейін түсіреді. Сөйтіп, мынадай реакцияның жүруін күтуге болады:

$$Cu_2S + MnO + C = 2Cu + MnS + CO \qquad (7.21)$$

(7.14) ÷ (7.18) реакцияларға қарағанда, (7.21) реакциясының жүру барысында, газ тәрізді отын есебінде қолдануға болатын газ тәрізді өнім CO бөлінеді. Сондықтан оны атмосфераға шығарып жіберуге болмайды, қайта оны энергия көзі есебінде қолдануға жинақтап және тазарту керек.

Түрлі-түсті металдар концентраттарын металлургиялық өңдеу мәселесі, жүйенің көпкомпонеттігінде, әсіресе металды кірінділерде, яғни шикізаттың полиметалды құрамында болып отыр.

Барлық құнды металды кірінділерді металл балқымасына немесе штейнге бірмезгілде өткізу тіпті мүмкін емес. Сондықтан оларды сұрыптап (селективті) алудың, тауып алудың және концентратта сульфидті металды кірінділермен тиімді және біртіндеп өзара әрекеттесетін, тотықтыру-редукционды компоненттердің сандық арақатынасын анықтаудың маңызы зор.

7.2. Сульфидтердің газдармен, металдармен және тотықтармен өзара әрекеттесуінің түбегейлі негізі

Жоғарыда айтылғандай, түрлі-түсті металдардың біразы алдын-ала ұсақталып, байытылып барып, сульфидті кедей кендерден алынады. Концентратта байытылғаннан кейін, алынатын металдың сульфиді, сонымен қатар еріп жүрген металдардың сульфидтері мен қоспалық кендік емес құраушылар болады. Мысалы, мырышты концентраттардың құрамында 45÷57 % дейін Zn және 29÷34 % дейін S болады, яғни олар шамамен 90 % мырыштың сульфидінен тұрады. Одан басқа, оларда қорғасын, мыс, темірдің аздаған сульфидтері, сонымен бірге алюминий, кремний және кальций тотықтары болады. Концентраттардың пирометаллургиялық өңделуінде негізгі металды толығырақ алып қоймай, сондай-ақ барлық құнды еріп жүретін металдар мен қоспаларды да алу көзделеді.

Әдетте, күкірттің жартылай немесе толық жойылуы жүретін, алғашқы операциялардың біреуі сульфидті кенді және концентратты күйдіру болып табылады.

Күйдіргенде біршама жоғары емес температураларда сульфидтердің тотықтырғыш фазамен өзара әрекеттесуі жүреді, онда алынатын металл болатын бастапқы шикізат пен өнім балқымайды. Кейде тотықтырып күйдіруде температуралық жағдайды, алынатын өнімде шығарылатын металл сульфаттары болатындай етіп ұстайды, яғни сульфаттап күйдіруі жүреді.

SO_3, SO_2 және O_2 тұратын газды фазаның және екі немесе одан көп әртүрлі құрамдағы қатты фазамен өзара әрекеттесуі жүретін Me – S – O жүйені қарастырғанда, сульфидтерді күйдірудегі орын алатын реакциялардың термодинамикалық шарттары анықталады.

Күйдіру процесімен қатар сульфидті концентраттарды кейбір жағдайларда (мысалы, мыс, никель, қорғасынның пирометаллургиялық өндірісінде) металдардың сульфидтерін балқыту болып табылатын штейнге балқытады.

Штейнге балқытуда әдетте, шихталық материалдардан күкірттің жартылай жойылуы жүреді. Алынатын штейндер түрлі-түсті металдардың (Cu_2S, Ni_3S_2, PbS және басқалары) сульфидтерінен және темірдің сульфидінен (FeS) тұрады. Темір сульфиді бірінші кедей деп аталатын штейндердің негізі болып табылады, ал түрлі-түсті металдардың сульфидтері оның аз ғана бөлігін құрайды.

Кедей штейндерді балқыманы ауамен конвертерде үрлегеннен (конверсиялағаннан) кейін байытылған, көбінесе алынатын металдың сульфидінен тұратын штейн алынады.

Штейнді ерітіндідегі реакциялардың термодинамикалық шарттары Me – Me′ – S жүйедегі және металдар мен тотықтардың сульфидтері негізінде пайда болған ерітінділерді ескере отырып, Me – Me′ – S – O жүйедегі өзара әрекеттесуді қарастырғанда анықталды.

Сульфидтердің және олардың балқымаларының қасиеттері әртүрлі физикалық және химиялық процестердің көбінесе өзінің жүруін анықтайды және сол сияқты, балқыту өнімдерінің – шлак, штейн, металл және газдар арасындағы металдардың

таратылуымен байланысты, жүйенің соңғы жай-күйін де анықтайды.

Сульфидті құрамында мыс болатын балқымаларда бөлек топтардың пайда болуы байқалды. Олардың кейбіреуі, металл атомының айналасында күкіртке көп біріктілігі бар топтастырылған күкірт атомдарымен байытылған, басқалары күкіртке біріктілігі шамалы және күкірті аз концентрациялы металл атомдарынан тұрады.

Сульфидті балқымалар құрылысының сипатын сульфидтердің электрөткізгіштігі бойынша сипаттауға болады. Мысалы, мыс сульфидінің **P**-тәрізді жартылай өткізгіштігі болады.

Темір сульфидіне қатты және сұйық жағдайларында электронды өткізгіштік тән. Балқытылған мыс және темір сульфидтері арқылы тұрақты тоқ жүргенде өнімдердің электролитикалық ыдырауы анықталмайды. Сонымен қатар, сұйық штейндерде қатты кристалдардың құрылымы біршама деңгейде сақталады және әсіресе, балқыту температурасына жақында сұйық штейн қозғалатын «***квазикристалды***» құрылымға ие болады.

Қорғасынды балқытудың штейні, әдетте редукционды атмосферада алынады және ол, металды қорғасын, мыс, темір және асыл металдар ерітілген темір, мыс, қорғасын және мырыш сульфидтерінің балқымалары болып табылады.

Оның қасиеттері негізінен PbS – FeS – Cu_2S қимамен шектелген металданған аймақтың Cu – Fe – Pb – S жағдайының диаграммасымен, сонымен қатар сәйкес келетін, көрсетілген металдар мен олардың сульфидтерінің мырыш сульфидімен жалған қосарланған, үш еселенген және төрт еселенген жүйелерімен анықталады.

Қорғасын, мыс, темір және мырыш сульфидтері әртүрлі гомогендік аймағы бар, өзгермелі құрамды химиялық қосылыстар болып табылады.

Қорғасын сульфидінің NaCl тәрізді параметрі a = 0,5936 нм тең кристалл торы болады. Балқу температурасы 1392±16 К, қайнау температурасы 1554 К құрайды. Балқымадағы қорғасын сульфидінің гомогендігі тар аймағында сақталып, күкірт пен қорғасынның молшылығы $3 \div 10^{-4}$ ат/моль аспайды.

Сульфидті материалдарды балқыту температураларында қорғасын сульфиді буларының серпімділігі жоғары болады және анағұрлым көп дәрежеде айдалады.

1000÷1125 ^{0}C температурада қорғасын сульфиді буларының қысымы 20÷135 Па аралығында болады.

Күкірт темірмен бірқатар қосылыстар жасайды, олардың ішіндегі маңыздылары – (моносульфид аймағындағы) пирротин және (дисульфид аймағындағы) пиррит.

Пирит жоғары температураларда тұрақсыз келеді. Оның болуының ең жоғары температурасы 743 ^{0}C құрайды.

Пирротин $Fe_{1,00}$… $FeS_{1,14}$ құрастыратын, кең гомогендік аймағымен тұрақты қосылыс болып табылады. 743 ^{0}C температурада пирротиндегі күкірттің ең көп мөлшері 55,2 % жетеді. Мұндағы гомогендік аймағының ені 5,2 % құрайды. Пирротиннің гомогендік аймағындағы балқуының ең жоғары температурасы – 1190 ^{0}C.

Мыс-күкірт жүйесінде екі химиялық қосылыс болады. Мыстың моносульфиді (ковеллин) жоғары температурада тұрақсыз, оның болуының ең жоғары температурасы 500 ^{0}C төңірегінде, осы температурадан жоғары болса, күкірттің парциалды қысымы атмосфераның қысымынан асып кетеді.

Күкірт жағынан гомогендік аймағының шеті 33,85 % құрайды, ол стехиометриядан 0,3 % жоғары күкірттің молшылығына сәйкес келеді. Мыс жағынан моносульфидтің гомогендік аймағы шетінің дәл орны (күйі) анықталмаған.

Жартылай күкіртті мыс ауытқымалы құрамдағы ($Cu_{2-x}S$) жоғары-температуралық дигенит болып табылады. Оның ең жоғары 1131±1 ^{0}C балқу температурасы мыстың 79,95 % мөлшерінде байқалады. Дигениттің гомогендік аймағының күйі жеткілікті толық зерттелген. Мыстың шетінде дигениттің құрамы стехиометрияға Cu_2S сәйкес болады. (79,86 салм. % Cu және 20,14 салм. %S). 795 ^{0}C температурада гомогендік аймағының күкіртті шеті үшін күкірттің ең жоғары мөлшері шамамен 23 мас. %.

Мырыш сульфидінің екі модификациясы болады: текшелі-сфалерит (a = 0,541 нм) және гексагондық – вюртцит (a = 0,382 нм). Сфалериттің вюртцитке полиморфты айналуының температурасы – 1020 ^{0}C.

Атмосфералық қысым жағдайында қыздырғанда мырыш сульфиді балқымайды, бірақ конгруэнтті буланады және буларда диссоциирленген жай-күйде болады. 10÷15 МПа қысыммен мырыш сульфиді 1800÷1900 ^{0}С температураларда балқиды. 2÷10 МПа қысымдағы инертті газдың атмосферасында балқу температурасы 1718 ^{0}С құрайды.

Мырыш сульфидінің термиялық жағдайы көптеген жұмыстарда зерттелді. Диссоциация қысымы бойынша деректер бір-бірінен айырмашылығы біраз. Анағұрлым көп мәндері диссоциацияны басу әдістерін қолданғанда алынады. Дегенмен, осы әдістермен төмен температураларда алынған деректер, бәрібір масс-спектрометриямен табылғандардан едәуір төмен. Зерттеушілердің пікірінше, масс-спектрометрия ең нақты және булардың құрамы мен парциалды қысымын тікелей анықтау әдісі болып отыр.

Қалыпты жағдайларда мырыш сульфиді буларының қысымы 1200÷1250 ^{0}С температурада 8,0÷28,9 Па аралығында болады. Бұл сульфидті шикізаттың балқу температураларындағы мырыш сульфидінің жоғары ұшқыштығын көрсетеді.

Полиметалды шикізат құрамына кіретін қарастырылған сульфидтер балқығанда штейн жасайды. Оның қасиеттері Cu – Fe – Pb – Zn – S жүйедегі жай-күйлердің диаграммасымен көрсетіледі.

PbS – FeS – Cu_2S қимамен шектелген Cu – Fe – Pb – S диаграмма, полиметалды штейннің негізін құрайды.

7.1-суретте штейндегі түрлі компоненттердің болуымен сипатталатын аймақтары көрсетіле отырып, осы жүйенің жалпы түрі келтірілген.

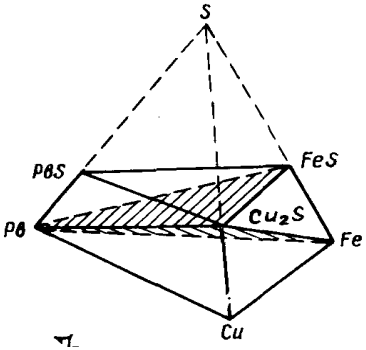
Pb – Cu – Cu_2S – FeS – Fe көпқырлыда қорғасын металды түрде болады. Pb – PbS – FeS – Cu_2S аймақта, ол металды және сульфидті түрлерде берілген. Зауыттық штейндер Pb – PbS – FeS – Cu_2S аймақта болады, (7.1-сурет) оларда сәйкесінше қорғасын металды түрде температура мен құрамына байланысты көлемде еріген.

Бұл пайымдау, қорғасынның редукциясы оның тотықтарынан жүзеге асырылғанда, тек ғана агломерат балқуының шахталық жағдайы үшін ғана әділ болады. Осы жағдайда, агломераттағы күкірт тотықтардан редуцирленетін металды мыс пен темірді

байланыстыру үшін жеткілікті және термодинамикалық заңдарға сәйкес, қорғасын металды түрде қалады.

Штейннен қорғасынды редукциялағанда ахуал өзгереді. Осы жағдайларда бірінші кезекте сульфидтен қорғасын редуцирленеді, содан кейін қорғасын сульфидінің концентрациясы азаюына қарай темір мен мыс редукциясы басталады. Бөлудің сұрыпталулық (селективтік) түсініктері бойынша, процесті штейнде мыс сульфидті түрде, темір жартылай металды түрде және басқалары-сульфидті түрде қалатындай етіп шектейді.

Бұл үшін штейнде қорғасын сульфидінің азғантай мөлшері қалуы керек.



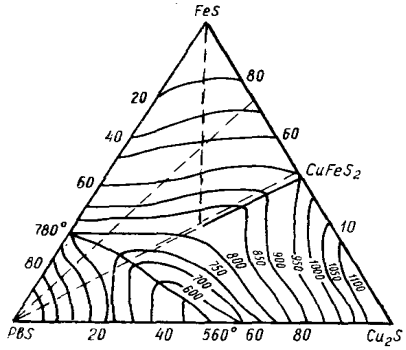
7.1-сурет. Cu – Fe – Pb – S диаграммасы

Осы жағдайда, зауыттық штейндердің аймағы Cu_2S – PbS – FeS – Fe – Pb сызықтарымен шектеледі (7.1-сурет), ал қорғасын онда сульфидті және металды түрде болады.

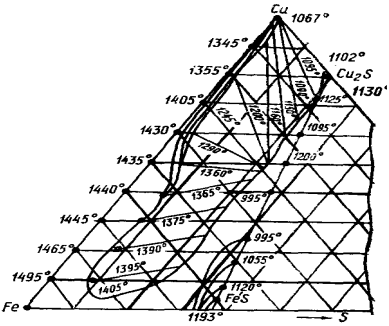
Тазартылмаған қорғасынды сульфидті қорғасынды концентратпен мыссыздану процестерін жүргізгенде, зауыттық штейндердің аймағы Pb – FeS – Cu_2S – PbS сызықтарымен шектелген кеңістікте орналасады (7.1-сурет), ал ондағы болатын қорғасын сульфид және металл түрінде берілген.

PbS – FeS – Cu_2S диаграммасы эвтектикалық түрдегі жүйе болып табылады, оның үш еселік эвтектикасы, Cu_2S – PbS жүйенің екі еселік эвтектикалық нүктесіне дәл болады және 560°С температураға сәйкес келеді.

Балқымада осындай жалған үш еселі жүйе өзара толық ерігіштікпен және салқындатудағы сульфидтердің: пирротиннің, борнитті қатты ерітіндінің, күкіртті қорғасынның және жартылай күкіртті мыстың бірінші бөлінулерінің төрт өрісімен сипатталады (7.2-сурет).



7.2-сурет.
PbS – FeS – Cu_2S диаграммасы



7.3-сурет. Cu – Fe – S
диаграммасы (Рело бойынша)

PbS – FeS қосарланған жүйенің 74,2 % PbS сәйкес келетін бір эвтектикасы болады. Бұл эвтектиканың балқу температурасы – 780 ^{0}C.

FeS – Cu_2S диаграммасы – эвтектикалық түрде. Эвтектика 50 салм. % FeS сәйкес. Оның балқу температурасы – 950 ^{0}C. Диаграмманың екі жағынан да қатты ерітінділердің кең аймағы бар. Жартылай күкіртті мыстағы темір сульфидінің қатты ерітіндісі борнитті деп аталады. Балқу температурасынан жоғары температураларда темір және мыс сульфидтерінің өзара еріткіштігі шектелмейді.

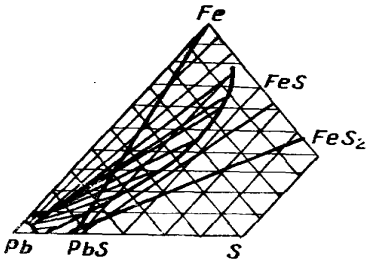
Cu – Cu_2S – FeS – Fe сызықтарымен шектелген жүйенің бөлігі (7.3-сурет), ең төмен балқу температурасы 1067 ^{0}C Cu – Cu_2S сызықта болатын, қабаттарға айырылу аймағымен және эвтектикамен сипатталады.

1102 ^{0}C температурада екі ерітінді алынатын, Cu – Cu_2S сызықта қабатқа айырылу аймағы басталады. Біреуі құрамы бойынша күкіртке жақын және оның 1,8 салм. % күкірті болады. Басқасы, 17,9 салм. % күкіртті сульфидті балқыма болып табылады. Қабатқа айырылысу аймағы Fe – FeS жағына таралады және құрамында шамамен 96 салм. % Cu бар сызықта аяқталады.

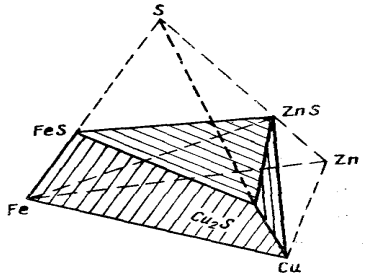
Cu – Cu_2S – PbS – Pb сызықпен шектелген жүйенің учаскесі жеткілікті толық зерттелді. Бұл жүйе Cu – Cu_2S және Cu – Pb сызықтарына шектесіп жататын және Pb – PbS пен Cu_2S – PbS

сызықтарына қарай қашық таралатын, қабатқа айырылудың кең аймағымен сипатталады.

952 ^{0}C температурада Cu – Pb сызығындағы қабатқа айырылу нүктесі шамамен қорғасынның 34 және 84 % тең. Қорғасынға тікелей жақын жерде (0,06 % Cu) балқу температурасы 326 ^{0}C болатын эвтектика бар.



7.4-сурет. 1200 ^{0}C температурадағы Fe – FeS – PbS – Pb диаграммасының изотермиялық қимасы



7.5-сурет. Cu – Fe – Zn – S жүйедегі штейндердің аймағы

Pb – PbS және Cu_2S – PbS жүйелері балқымада өзара шексіз ерігіштігімен сипатталады. Pb – PbS диаграммасы – эвтектикалық түрде.

Эвтектика қорғасынға жақын орналасады және балқу температурасы – 326,5 ^{0}C.

Fe – FeS – PbS – Pb жүйе де кең қабаттарға айырылу аймағымен сипатталады (7.4-сурет). Ол Fe – Pb сызыққа тіреледі (темір мен қорғасын бір-бірінде тіпті ерімейді) және FeS – PbS жағына қарай жоғалады. Fe – FeS, FeS – PbS және Pb – PbS сызықтары бойынша балқымада өзара шексіз ерігіштік байқалады.

PbS – FeS – Cu_2S қимасымен жоғарыдан шектелген Pb – Fe – Cu – S жүйедегі күйдің жекелеген диаграммаларының нәтижелері бойынша, келесі пікірді айтуға болады. Осы қиылған пирамида көлемінің көп бөлігі, Cu – Cu_2S – FeS – Fe, Fe – FeS – PbS – Pb, Pb – PbS - Cu_2S – Cu қырына тірелетін қабаттарға айырылу аймағынан тұрады және тек ғана Cu_2S – FeS – PbS бір қырына ол тимейді. Осы қырына тар жолақпен зауыттық

полиметалды штейннің аймағы іргелес жатады. Штейндерге қорғасын және мыс алуға әкелетін процестермен әсер ете отырып, оларды металды фазаға бөліп тастауға болады.

Зауыттық полиметалды штейндерде әртүрлі көлемде мырыштың сульфиді болады. Металды мырыш штейндерде балқу температурасынан жоғары температураларда тіпті болмайды. Себебі, осы температураларда булардың серпімділігі аса жоғары (мырыштың қайнау температурасы 907 °С). Сонымен, нақты штейндер үшін диаграмманың Fe – FeS - Cu_2S – Cu, Cu_2S – FeS – ZnS және Fe – Cu – ZnS қималарымен шектелген учаскелері көбірек тән (7.5-сурет).

Мырыш сульфидінің штейндердегі ерігіштігі шектеулі. Сөйтіп, 1200 ^{0}С температурада Cu_2S-дағы ZnS ерігіштігі 30 % құрайды, ол 20 салм. % Zn сәйкес келеді. Күкіртті темірдегі мырыштың ерігіштігі аз және осы температурада 3,3 % құрайды.

Жартылай күкірттік мысты қорғасын сульфидімен ауыстырғанда да штейндегі мырыш сульфидінің ерігіштігі азаяды. Сонымен, 1100 ^{0}С температурада полиметалды штейндердегі мыс мөлшерінің 14,4-тен 43,2 %-ға дейін артуы мырыштың ZnS түрдегі мөлшерін 3,0-тен 9,7 %-ға дейін көбеюіне әкеледі. Нақты штейндердегі мырыштың мөлшері әдетте 7÷8 % аспайды, себебі күкіртті мырыш азғантай мөлшерде-ақ кристалданудың басталу температурасын қатты көтереді. Әсіресе, бұл мыстың 30÷35 % аймағына, яғни зауыттық штейндерге тән.

Полиметалды штейндер кристалдануының басталу температурасы 1025÷1080 ^{0}С аралығында болады және ондағы мыстың мөлшеріне байланысты емес. Қорғасын сульфиді кристалдану температурасын айтарлықтай түсіреді. Қорғасын өндірісінің полиметалдық штейндері 600 ^{0}С температура маңында біржолата қатып қалады.

Қарапайым жүйедегі реакциялардың заңдылықтары, күкірттің көмегімен түрлі-түсті металдардан қоспаларды жоюдың термодинамикалық шектерін анықтау үшін де, сонымен қатар оларды күкірттен тазартқанда да (рафинирлеуде) қолданылады. Осы процестерге тазартылмаған қорғасынды мыстан, қалайыны мыс пен темірден тазарту және никелді күкірттен рафинирлеу жатады.

Me – S – O және Me – Me´ – S – O жүйедегі жоғары температуралық өзара әрекеттесу тазартылмаған мыс пен никель алудағы штейндерді конвертерлеуге тән.

Осында, сұйық сульфидтер мен тотықтардың арасында сол бір металдың немесе түрлі металдардың реакциялары жүреді. Сульфидтердің қатысуымен жүретін реакциялардың термодинамикалық деректерімен қатар, олардың механизмі мен кинетикалық заңдылықтарын қарастыру маңызды. Оларды қарастыру қажеттігі, бұл деректердің әртүрлі өндірістік процестердің жылдамдығын бағалауға және оларды әрі қарай жетілдіру мен қарқындыландыру жолдарын белгілеуге мүмкіндік беруіне байланысты.

7. 3. Сульфидті концентратты Me – S – O жүйеде күйдіргендегі өзара әрекеттесу процестері

Жоғарыда айтылғандай, ауада немесе бос оттегілік атмосферада сульфидті концентраттарды тотықтырып күйдіргенде, қатты фазада әртүрлі металдар сульфидтерінің газ тәрізді реагент-оттегімен өзара әрекетесуі байқалады. Осында, реакция өнімдері де қатты және газ тәрізді құрамы өзгертілген фазадан тұрады. Қатты фаза – реакция өнімдерінде әртүрлі тотығу дәрежесіндегі тотықтар (төменгі, аралық және жоғары) және сонымен қатар сульфаттар мен күрделі қосылыстар – оксисульфаттар (MeO, $MeSO_4$ және басқалары) мен металдар болады.

Газ тәрізді фаза SO_3, SO_2, SO, O_2 және күкірттің (S_2) буынан тұрады. Күкірттің күрделірек құрамы S_n, ($n = 4 \div 8$) әдетте, есептелмейді. Себебі олар біршама төмен температураларда (800 К төмен) болады.

Газды фаза газ тәрізді тотықтардан және кейбір бос оттегінің артықшылығынан тұрғандықтан, S – O жүйеде фазаны құрастырушылар арасында мынадай гомогенді реакциялар болуы мүмкін:

$$2SO + O_2 \leftrightarrow 2SO_2; \quad (7.22)$$

$$SO_2 + ½O_2 \leftrightarrow SO_3; \quad (7.23)$$

$$SO + O_2 \leftrightarrow SO_3. \quad (7.24)$$

Осы реакциялардың тепе-теңдік тұрақтысының температурадан тәуелділігі сәйкесінше мынадай түрде болады:

$$\lg K_p = \lg\left(P_{SO_2}^2 / P_{SO}^2 \cdot P_{O_2}\right) = \frac{31151}{T} - 8{,}1836\,; \qquad (7.25)$$

$$\lg K_p = \lg\left(P_{SO_3} / (P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2})\right) = \frac{4942{,}5}{T} - 4{,}6713\,; \qquad (7.26)$$

$$\lg K_p = \lg\left(P_{SO_3} / (P_{SO} \cdot P_{O_2})\right) = \frac{20518}{T} - 8{,}7631\,. \qquad (7.27)$$

Газ тәрізді тотықтардың химиялық байланысының беріктігі металдардың қаттыфазалық тотықтарынікі сияқты, O/S атомдық қатынастан тікелей тәуелділікте болады.

O/S және O/C атомдық қатынастардың көбеюімен газды тотықтар диссоциацияға көбірек түседі. 500-ден 1500 К дейінгі аралықта күкірт монототығының парциалды қысымы P_{SO} газды фазада көп емес және оны есептемей-ақ қоюға болады. Көбірек жоғары температураларда ол өседі, мысалы 2100 К температурада (P_{O_2}) оттегінің парциалды қысымы 10^5 Па көп болып, P_{SO} мен P_{SO_2} теңеледі.

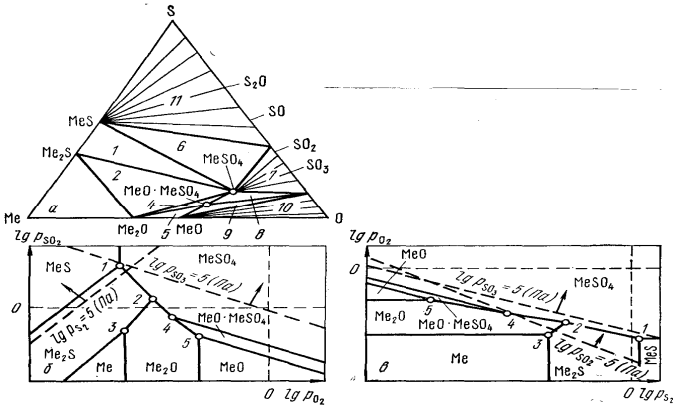
Күйдіру процесінде SO_2 және SO_3 жасалу реакцияларының маңызы көбірек болады. P_{SO_2}, P_{SO_3} және P_{O_2} арасындағы арақатынасты сульфаттаушы немесе толық күйдірудің, яғни сульфаттар, тотықтар немесе оксисульфаттардың шарттары анықтайды.

SO_3 жасалу реакциясы жылу бөлінумен жүретін болғандықтан, SO_3 беріктігі температура көтерілген сайын төмендейді, оның газды фазадағы мөлшері көп емес және оттегінің мөлшеріне байланысты болады.

SO_3 беріктігі (7.23) реакция теңдеуінен көрініп тұрғанындай, жалпы қысым төмендегенде де азаяды.

Me – S – O жүйедегі тепе-теңдікті жалпы жағдайда (7.6, а-суретт) Гиббстің концентрациялық үшбұрышында көруге болады және одан басқа, $\lg P_{SO_2} - \lg P_{O_2}$, (7.6, б-сурет) және

$\lg P_{O_2} - \lg P_{S_2}$ (7.6, в-сурет) координаталарында парциалды қысым диаграммаларының изотермиялық кесінділері түрінде көруге болады.



7.6-сурет. Cu – S – O жүйесінің (а) және $\lg P_{SO_2} - \lg P_{O_2}$ (б) мен $\lg P_{O_2} - \lg P_{S_2}$ (в) парциалдық қысым диаграммаларының конденсирленген фазалары тұрақтылығының аймақтары

Сонымен қатар, Me-S-O жүйеде қатты фаза түрінде екі MeS және Me_2S сульфидтері, $MeSO_4$ сульфаты және $MeO \cdot MeSO_4$ оксисульфаты бар деп болжанады. Нақты жағдайда, көрсетілген қосылыстардан басқа жоғары тотықтардың, жоғары сульфидтердің, сонымен қатар бірнеше сульфаттар болуы ықтимал.

Мысалы, Pb – S – O жүйеде $PbO \cdot PbSO_4$; $2PbO \cdot PbSO_4$; $3PbO \cdot PbSO_4$; $4PbO \cdot PbSO_4$ жасалуы мүмкін.

Көрсетілген диаграммалар Me – S – O жүйелерде өтетін реакциялардың кейбір жалпы заңдылықтарын анықтауға жол береді. Оған қоса, Me – S – O үш еселенген жүйе газды фазаның құрамына байланысты конденсирленген фазалардың тұрақты болуының шарттарын бағалауға мүмкіндік туғызады.

$\lg P_{O_2} - \lg P_{S_2}$ (7.6, в-сурет) және $\lg P_{SO_2} - \lg P_{O_2}$ (7.6, б-сурет) координаталардағы диаграммалардан, біріншісі – сульфидтер мен сульфаттар диссоциациясының процестерін, ал екіншісі – сульфидтердің тотықтыру процестерін қарастыруға ыңғайлы.

Осы диаграммаларда сульфидтер тұрақтылығының аймақтары оттегінің парциалды қысымының аздаған мәндеріне (7.6, б-сурет), ал тотықтардың тұрақтылық аймақтары – қысымның P_{O_2} жоғары мәніне сәйкес келеді.

Келтірілген диаграммалар белгілі бір температураға қатысты, оның өзгеруімен кейбір конденсирленген фазаның (осы жағдайда қатты фазаның) тұрақтылық аймағының және сәйкесінше сол немесе басқа реакциялар жүруінің толық дәрежесінің қайта таратылуы жүреді.

Үштік диаграммадан шығатындай, Me – S – O жүйесінде шарттарына байланысты (газды фазаның температурасы мен құрамы) келесідей реакциялар жүреді:

1. Диссоциация реакциясы:

$$2MeS = Me_2S + 0{,}5S_2; \quad (7.28)$$
$$Me_2S = 2Me + 0{,}5S_2; \quad (7.29)$$
$$2MeO = Me_2O + 0{,}5O_2; \quad (7.30)$$
$$Me_2O = 2Me + 0{,}5O_2; \quad (7.31)$$
$$2MeSO_4 = MeO \cdot MeSO_4 + SO_3; \quad (7.32)$$
$$MeSO_4 = MeO + SO_3; \quad (7.33)$$
$$MeO \cdot MeSO_4 = 2MeO + SO_3; \quad (7.34)$$
$$Me_2SO_4 = Me_2O + SO_3. \quad (7.35)$$

2. Сульфидтер мен тотықтардың газды фазамен өзара әрекеттесу реакциялары:

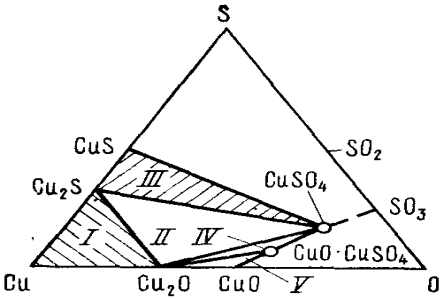
$$MeS + O_2 = Me + SO_2; \quad (7.36)$$
$$2MeS + O_2 = Me_2S + SO_2; \quad (7.37)$$
$$Me_2S + 1{,}5O_2 = Me_2O + SO_2; \quad (7.38)$$
$$MeS + 2O_2 = MeSO_4; \quad (7.39)$$
$$Me_2O + 2SO_2 + 1{,}5O_2 = 2MeSO_4; \quad (7.40)$$
$$Me_2O + SO_2 + O_2 = MeO \cdot MeSO_4; \quad (7.41)$$
$$MeO \cdot MeSO_4 + SO_2 + 0{,}5O_2 = 2MeSO_4. \quad (7.42)$$

3. Қатты фазалар арасындағы өзара әрекеттесу реакциясы:

$$3MeS + MeSO_4 = 2Me_2S + 2SO_2; \quad (7.43)$$
$$Me_2S + 2Me_2O = 6Me + SO_2; \quad (7.44)$$
$$Me_2O + 4MeSO_4 = 3(MeO \cdot MeSO_4) + SO_2; \quad (7.45)$$
$$Me_2O + MeO \cdot MeSO_4 = 4MeO + SO_2; \quad (7.46)$$

$$Me_2S + 2MeSO_4 = 2Me_2O + 3SO_2. \qquad (7.47)$$

(7.47) тепе-теңдік реакциясы диаграммада 2-нүктесімен (7.6, б, в-суреттер), ал (7.43)–(7.46) реакциялар бойынша тепе-теңдік сәйкесінше 1, 3, 4 және 5-нүктелерімен белгіленген. Сонымен, P_{SO_3}, P_{SO_2} және P_{O_2} қысым мен температураның арақатынасына байланысты, осы газдары бар атмосферадағы металдардың сульфидтері тотықтарға, оксисульфаттарға және сульфаттарға өтеді.



7.7-сурет. Температурасы <1200 К кезіндегі Cu – S – O жүйенің конденсирленген фазалары құрамдарының Гиббс концентрациялық үшбұрышы

Cu – S – O жүйесінің мысалындағы (7.7-сурет) фазалардың құрастырылу заңдылықтарын қарастырамыз. Осы жүйеде тұрақты конденсирленген фазалар – Cu, Cu_2O, CuO, Cu_2S, CuS, $CuSO_4$, $CuO{\cdot}CuSO_4$ болып табылады. 1200 К төмен температурада осы фазалардың болу аймақтары Гиббстің концентрациялық үшбұрышында көрсетілген.

Cu – S – O жүйесіне қолданбалы, кейбір фазалар тұрақтылығының аймақтары парциалды P_{SO_3}, P_{SO_2} және P_{O_2} қысымдардың арақатынасымен, сондай-ақ күкірт буының қысымымен (P_S) анықталады. Cu-S-O жүйедегі фазаның тепе-теңдігіне температуралық фактордың әсері, сульфаттың және мыс тотығының тұрақтылық аймақтары температура көтерілген сайын азаятындығын, ал металды мыстың тұрақтылық аймағы көбейетіндігін көрсетті. 1-ші аймақта CuS және Cu_2S газды

фазамен (яғни, $O_2 + 2CuS = Cu_2S + SO_2$ реакция) тепе-теңдікке жауап беретін жазықтық, осы реакцияның, күкірттің тұрақты қалыпты 10^5 Па тең болатын қысымындағы фазалық тепе-теңдікке сәйкес келетін жазықтықпен қиылысады.

1200÷900 К төмен температуралық аралықта сульфид тұрақты, ал осыдан жоғары температуралық деңгейде оның диссоциациясы жүреді.

Әртүрлі температураларда Cu – S – O жүйедегі айналулардың бір ізділігі температураның берілген мәндеріндегі зерттеулердің нәтижелерін талдаудың негізінде анықталуы мүмкін. Мысалы, 623, 800 және 1200 К температуралық деңгейлерде мыстың сульфидтері, құрамында оттегі бар атмосфераларда тұрақсыз келеді, оның үстіне олардың тотығуы әртүрлі сызбалар бойынша, температуралық шарттар мен SO_2-нің парциалды қысымына байланысты өтеді.

623 К температурада CuS оттегімен өзара әрекеттесе отырып, мына реакция бойынша Cu_2S өтеді:

$$2CuS + O_2 = Cu_2S + SO_2. \qquad (7.48)$$

Әрі қарай, күкіртті ангидридтің парциалды қысымына (P_{SO_2}) байланысты, Cu_2S-тің $CuSO_4$ дейін тотығуы мүмкін. $P_{SO_2} > 20{,}3$ кПа болғанда мына реакция жүреді:

$$Cu_2S + SO_2 + 3O_2 = 2CuSO_4 \qquad (7.49)$$

P_{SO_2} 20,3-тен 13,2 кПа дейін мына реакциялардың болуы анағұрлым ықтимал:

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuSO_4; \qquad (7.50)$$

$$Cu_2SO_4 + SO_2 + O_2 = 2CuSO_4 \qquad (7.51)$$

$P_{SO_2} < 13{,}2$ кПа болғанда $CuSO_4$ жасалуы мына реакциялар бойынша өтеді:

$$Cu_2S + 1{,}5O_2 = Cu_2O + SO_2; \qquad (7.52)$$

$$Cu_2O + 2SO_2 + 1{,}5O_2 = 2CuSO_4 \qquad (7.53)$$

Сонымен, барлық жағдайда осы температурада тұрақты $CuSO_4$ сульфат пайда болады.

800 К температурада мыс сульфидтері тотығуының сипаты біршама өзгеше. Осы температурада CuS тұрақсыз және Cu_2S дейін мына реакция бойынша диссоцирленеді:

$$2CuS \rightarrow Cu_2S + 0{,}5S_2 \qquad (7.54)$$

Пайда болған Cu_2S әрі қарай Cu_2O дейін (7.52) реакциясы бойынша тотығады, сосын парциалды қысымға байланысты, SO_2 мыс тотығы (7.39) реакция бойынша (P_{SO_2} > 10 кПа болғанда) $CuSO_4$ тотығына өте алады.

P_{SO_2} 10 кПа қысымда $CuSO_4$ жасалуы (оксисульфат жасай отырып) екі кезеңде өтеді:

$$Cu_2O + SO_2 + O_2 = CuO{\cdot}CuSO_4; \qquad (7.55)$$

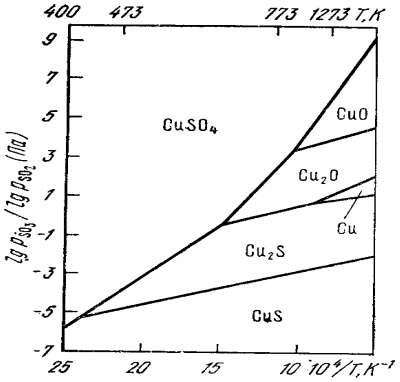
$$CuO{\cdot}CuSO_4 + SO_2 + 0{,}5O_2 = 2CuSO_4. \qquad (7.56)$$

Олай болса, осы температуралық шарттарда тұрақты фаза $CuSO_4$ сульфат болады.

Тым жоғары температураларда, мысалы 1200 К мыс сульфидінің тотығуы мына сызба бойынша өтеді: $Cu_2S \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$. Яғни, бұл жағдайда күйдірудің өнімі мыс тотығы болады. Күкірт және күкіртті ангидридтердің $\lg\left(P_{SO_3} / P_{SO_2}\right)$ парциалды қысымдарының арақатынасына байланысты, Cu-S-O жүйедегі конденсирленген фазалардың температуралық тұрақтылығының аймақтары туралы көрініс 7.8-суретінде берілген (диаграммада $CuO{\cdot}CuSO_4$ оксисульфаттың жасалуы ескерілмеген).

7.8-суретінен көретініміз, температура төмен болған сайын, P_{SO_3} / P_{SO_2} аз арақатынасында мыс сульфаты тұрақты. Мысалы, 673 К температурада P_{SO_3} / P_{SO_2} > 3,2 болғанда, сульфат тұрақты, яғни күкірт ангидридінің қысымынан, күкіртті ангидридтің қысымы 3,2 есе көп.

973 К және $P_{SO_3}/P_{SO_2} \approx 32$ болғанда, P_{SO_2} қарағанда, P_{SO_3} 32 есе ғана көп болады. Металды мыстың және тотықтың тұрақтылығының аймақтары жоғары температураларға қарай ысырылған. Оған қоса, оттегінің жоғары қысымдарында тотықтар тұрақты болады.



7.8-сурет. lg (p_{SO_3} / p_{SO_2})–1/T координаталардағы Cu – S – O жүйенің диаграммасы

Zn – S – O жүйесінің өзіне тән сипаттамасы бар. Онда біршама жоғары емес температураларда конденсирленген фазалар: Zn, ZnO, ZnS, ZnSO мен оксисульфат $ZnO{\cdot}ZnSO_4$ болады. Мырыш сульфидінің 500÷600 К температура аралығындағы тотығуы $ZnSO_4$ жасай отырып, яғни мына сызба $ZnS \rightarrow ZnSO_4$ бойынша жүреді.

600÷700 К температурада тотығу былай $ZnS \rightarrow ZnO{\cdot}2ZnSO_4 \rightarrow ZnSO_4$; ал 700÷1100 К мына сызба бойынша $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnO{\cdot}2ZnSO_4 \rightarrow ZnSO_4$ сатылы өтеді.

Мырыш сульфидінің тотығу процесіне едәуір дәрежеде газды фазаның құрамы әсер етеді. Құрамында 4 % оттегі және 10 % (көлемдік) күкіртті ангидрид бар газды фазаның қалыпты жалпы қысымында реакция мына сызбамен $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnO{\cdot}2ZnSO_4$ жүреді деген деректер бар.

SO_2 көбірек төмен мөлшерінде оксисульфат тұрақсыз және сульфидтің тотығуы тотық жасай отырып, яғни $ZnS \rightarrow ZnO$

сызбасы бойынша жүреді. Жоғары температураларда сұйық мырыштың буға өтуін (1183 К) және ZnS диссоциациясын (1873 К) ескеру қажет.

Тым күрделі айналулар Fe-S-O жүйеде орын алады. Онда мынадай конденсирленген фазалар болады: Fe, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeS, $Fe_{(1-X)}S$, $FeSO_4$ және $Fe(SO_4)_3$. Пирротин ($Fe_{(1-X)}S$) және вюстит ($Fe_{(1-X)}O$) ауытқулы құрамды фазалар болып табылады. Олар парциалды қысым диаграммасын құруды қиындатады. Дегенмен, 1035 К төмен температурада пирит тұрақты және одан жоғары температурада пирит күкірт буларының қысымы атмосфера қысымынан көп болған жағдайда ғана болады деген деректер бар.

Газды фазаның нақты құрамының аймағында төмен температураларда $Fe(SO_4)_3$ және $FeSO_4$ сульфаттары, ал жоғары болғанда – FeO, Fe_2O_3 немесе Fe_3O_4 тотықтар тұрақты болады. Сонымен, 600 К температурада және күкіртті ангидридтің қысымы атмосфералық қысымға жақын болғанда, FeS_2 мына $FeS_2 \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$ сызба бойынша тотығады. Соңынан сульфат жасайтын темір тотығына пирит $P_{SO_2} = 10^4 - 10^3$ Па аз қысымда тотығады.

773 К және $P_{SO_2} = 10^4 \div 10^3$ Па жағдайында пирит мына сызба бойынша тотығады: $FeS_2 \rightarrow Fe_3SO_4 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$. Анағұрлым жоғары температураларда темір тотығы тұрақты, олар пирит пен пирротиннің тотығуынан пайда болады.

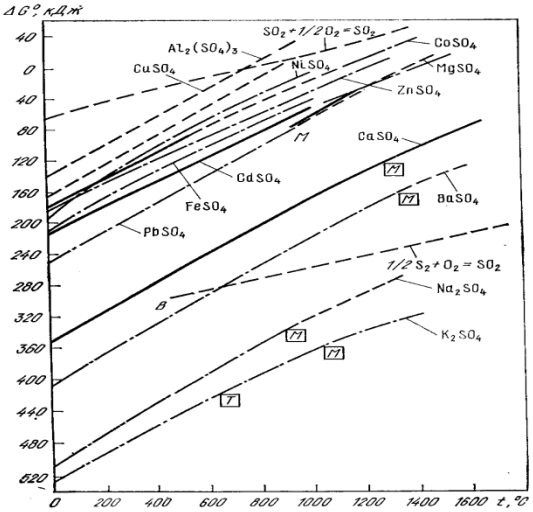
7.4. Сульфаттар түзілуінің және термиялық диссоциациясының термодинамикалық шарттары

Сульфидтердің тотығуында, жоғарыда көрсетілгендей, белгілі бір температуралық жағдайларда және P_{SO_3}, P_{SO_2} және P_{O_2} парциалды қысымдарда сульфаттардың түзілуі мүмкін.

Осы шарттарды анықтау үшін бірінші кезекте сульфаттардың пайда болу реакцияларының термодинамикасын, яғни, мына реакцияны қарастыру қажет

$$MeO + SO_3 = MeSO_4 \qquad (7.57)$$

7.9-суретте әртүрлі сульфаттардың түзілу реакциялары үшін температураға байланысты ΔG^0 өзгеру графигі көрсетілген.



7.9 - сурет. Сульфат түзілуінің ΔG^0 температурадан тәуелділігі:
***M** – тотықтың балқу нүктесі; **T** – сульфаттың балқу нүктесі*

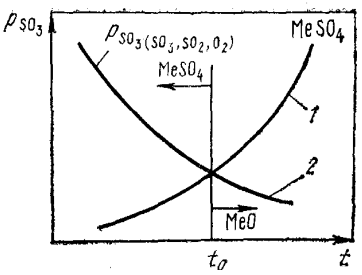
Одан сульфаттардың беріктігі мына бір ізділікте өсетіндігін көруге болады: $A1(SO_4)_3$; $CuSO_4$; $NiSO_4$; $CoSO_4$; $ZnSO_4$; $FeSO_4$; $CdSO_4$; $MgSO_4$; $PbSO_4$; $CaSO_4$; $BaSO_4$; Na_2SO_4; K_2SO_4.

Сонымен, беріктігі аздау сульфаттар амфотерлік $A1_2O_3$ және Fe_2O_3 тотықтарын; ал едәуір беріктері – металдардың сілтілік және сілтілікжер тотықтарын жасайды. Оған қоса, сульфаттар сульфидтер мен тотықтарға қарағанда, беріктігі айтарлықтай аз қосылыстар болып табылады. Сульфат түзілудің шарттарын екі параллелді жүретін реакцияларды қарастыра отырып, анықтауға болады:

$$MeSO_4 = MeO + SO_3 \quad K_P = P_{SO_3(MeSO_4)}, \tag{7.58}$$

$$SO_3 = SO_2 + 1/2O_2 \quad K_P = P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \Big/ P_{SO_3} \tag{7.59}$$

7.10-суреттегі 1-қисықпен сульфат диссоциациясының реакциясы үшін температуралық тәуелділік P_{SO_3} көрсетілген. Осы қисық графикті екіге: сульфат тұрақты болатын жоғарғы және тотық тұрақты болатын төменгі аймақтарға бөледі. Сөйтіп, егер сульфат диссоциациясының реакциясы тұрғысынан қарасақ, оның пайда болуының шарты мынадай: $P_{SO_3(MeSO_4)} < P_{SO_3(Ã.Ô)}$, мұндағы $P_{SO_3(Ã.Ô)}$ – газды фазадағы күкірт ангидридінің парциалды қысымы. Дегенмен, күкірт ангидридінің беріктігі аз болғандықтан, оның диссоциациясын ескеру қажет. Бұл реакция ($+\Delta Í^{\ 0}$) жылу сіңіргіштікпен қатар жүретіндіктен, температура көтерілісімен P_{SO_3} төмендеуі және сәйкесінше P_{SO_2} және P_{O_2} көбеюі орын алады.



7.10-сурет.
Сульфаттардың пайда болу шарттары

Температураға байланысты диссоциацияда P_{SO_3} парциалды қысымның өзгеруі 7.10-суреттегі 2-қисық түрінде көрсетілді. Сонымен, SO_3 диссоциациясының реакциясы сульфат түзілуінің шарттарына шек қояды.

$P_{SO_3(MeSO_4)}$ және $P_{SO_3(SO_3,SO_2,O_2)}$ қисықтарының қиылысу нүктесінің сол жағында жатқан аймақ, сульфат тұрақтылығының температуралық аймағы болып табылады. Сондықтан сульфат жасалуының шарты – $P_{SO_3(MeSO_4)} > P_{SO_3(SO_3,SO_2,O_2)}$.

Әртүрлі сульфаттар үшін 1 және 2 қисықтардың қиылысу нүктесі температураны (t^0) көрсетеді, олардан жоғары тиесілі тотық жасала отырып, толық күйдіру, яғни (7.24) реакция

жүреді. Бұл температурадан төмен сульфаттайтын күйдіру жүреді. Тәжірибеде сульфаттың пайда болуы, жеткілікті жоғары парциалды қысым P_{SO_3} байқалатын, біршама төмен температураларда (500 ÷ 650 °C), сульфидтердің күйдірілуінде жүреді. Күйдіру ауа атмосферасында жүзеге асырылғанда, қысым P_{SO_3} өз кезегінде, газды фазадағы SO_2 және O_2 сонымен қатар инертті газдардың, атап айтқанда N_2 құрамдық мәндеріне тәуелді.

Сульфидтердің таза оттегімен өзара әрекеттесуінің жағдайы үшін, толық күйдірудің басталу температурасы (T_0) (7.44) және (7.45) реакцияларының термодинамикалық деректерін қисындастыру (комбинациялау) жолымен, қалыпты жағдай үшін егер, $P_{iá} = P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2} = 10^5$ Ïà болса, онда (7.44), (7.46) реакциялардың:

$$\lg[(1-\alpha)/(1+0{,}5\alpha)] = A_1/T + B_1 \qquad (7.60)$$

(7.45) реакциясы үшін:

$$\lg\left[\alpha(0{,}5\alpha P_{об})^{1/2}/(1-\alpha)(1+0{,}5\alpha)^{1/2}\right] = A/T + B \qquad (7.61)$$

теңдеу жүйелерін шешу арқылы анықталады, мұндағы α – SO_3 диссоциациясының дәрежесі.

Осы теңдеулердің шешуі ЭЕМ-да жеткілікті оңай жүзеге асырылады.

7.5. Me – Me$_2$' – S жүйесіндегі өзара әрекеттесу процестері

Екі сульфидтен және екі металдан тұратын жүйеде алмасу тәрізді реакция бойынша өзара әрекеттесу жүруі ықтимал:

$$MeS + Me' = Me'S + Me \qquad (7.62)$$

Қарапайым жағдайда, біршама жоғары емес температураларда, таза фаза болғанда, бұл реакция соңына дейін тіке бағытта сияқты, кері бағытта да аяқталуына дейін яғни,

алғашқы алынған әсер етуші заттардың жойылғанынша жүре алады, осы жағдай үшін $\dot{a}_{MeS} = a_{Me'S} = a_{Me} = a_{Me'} = 1$.

Реакцияның тіке бағытта солдан оңға қарай жүру шарттарын жекелеген реакцияларды қарастырғанда табуға болады:

$$2MeS \leftrightarrow 2Me + S_2; \qquad \Delta G_1^0; \quad K_{P_1} = p_{S_2(MeS)}; \tag{7.63}$$

$$2Me'S \leftrightarrow 2Me' + S_2; \qquad \Delta G_2^0; \quad K_{P_2} = p_{S_2(Me'S)}; \tag{7.64}$$

$$2MeS + 2Me' \leftrightarrow 2\,Me'S + 2Me; \quad 2\Delta G_3^0 \tag{7.65}$$

Егер $2\Delta G_3^0 < 0$, яғни $2\Delta G_3^0 = ½(\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0) < 0$, немесе $2\Delta G_3^0 = \frac{1}{2}\left(RT\ell np_{S_2(MeS)} - RN\ell np_{S_2(Me'S)}\right) < 0$ болса, онда реакция таңдалған бағытта жүреді. Сондықтан осы жүйедегі, таза фазаларда өзара әрекеттесу шарттары: $p_{S_2(MeS)} > p_{S_2(Me'S)}$, яғни MeS сульфиді реакция нәтижесінде пайда болатын Me'S сульфидтен беріктігі аздау болуы керек. Бұл шарт бастапқы MeS сульфиді толық жойылғанша, реакцияның таңдалған (тіке) бағытында жүруін алдын-ала анықтайды.

Me – Me´ – S жүйесінде ерітінді пайда болатын өзара әрекеттесу анағұрлым кең таралған болып табылады. Осында, мынадай жағдайлар болуы мүмкін:

1. Бір сульфид металды фазада еріген, ал басқа сульфид бөлек фаза жасайды. Осыған ұқсас өзара әрекеттің мысалы ретінде, металдарды күкірттің көмегімен тазарту (қорғасынды мыстан, сүрмені мыс пен темірден, қалайыны мыс пен темірден), сонымен қатар металдарды күкірттен тазарту (никельді марганецпен немесе магниймен, шойынды марганецпен) болып табылады.

2. Металдар бір металдық фаза, ал сульфидтер басқа фазаны – штейнді жасайды. Металды және сульфидті фазалар арасындағы өзара әрекеттер қорғасынның немесе сүрменің тұндырмалы балқытылуында орын алады.

Одан басқа, Me – Me′ – S жүйелерде ұшқыш сульфидтер (As_2S_3; Sb_2S_3) немесе ұшқыш металл (Zn, Cd және басқалары) түзілуімен жүретін реакциялар болуы мүмкін.

Сульфидтердің біреуі ерітілген, металды фазадан тұратын жүйе және басқа – сульфидті фазадан (әдетте қатты жағдайда) тұратын жүйе үшін өзара әрекет мына кері қайтымды реакция түрінде көрсетілуі мүмкін:

$$[MeS] + [Me'] \leftrightarrow [Me] + [Me'S]_{\text{қатты}} \qquad (7.66)$$

Реакцияның тепе-теңдік тұрақтысы келесі арақатынаспен өрнектеледі:

$$K_P = \frac{\left(a_{[Me]} \cdot a_{\langle Me'S \rangle}\right)}{\left(a_{[MeS]} \cdot a_{[Me']}\right)} \qquad (7.67)$$

Пайда болатын сульфид, әдетте таза фаза болғандықтан және оның белсенділігін 1-ге тең деп қабылдаймыз, сонда (7.67) теңдеу мынадай түрге енеді:

$$K_P = \frac{a_{[Me]}}{a_{[MeS]} \cdot a_{[Me']}} \qquad (7.68)$$

Идеалды жақсы араласқан ерітінділер ($a_{[i\hat{a}\ ]} \approx 1$) үшін тепе-теңдік тұрақтысы жеңілдетіледі:

$$K_P = \frac{1}{[\%\, MeS\ ] \cdot [\%\, Me']} \qquad (7.69)$$

(7.69) теңдеуі бойынша, әрбір температураға екі компоненттен тұратын (бинарлы) ерітінді үшін қоспаның қалдық концентрациясын анықтауға болады.

Тәжірибеде әдетте қорытпалар, идеалдыдан теріс немесе оң ауытқулары бар көпкомпонентті ерітінді болады. Бұл жағдай үшін сәйкес келетін, белсенділік коэффициенттерін ескеру қажет, олар өзара әрекеттесу параметрлері негізінде есептеледі:

$$K_P = \frac{1}{f_{[MeS\ ]} \cdot [MeS\ ] \cdot f_{[Me']} \cdot [Me']} \qquad (7.70)$$

оған қоса, MeS, Me, Me', Me'', Me''' компоненттерден тұратын жүйе үшін есептің шешілуі айтарлықтай қиындай түспек.

(7.65) реакциясының ойдағыдай жүруі үшін тазартылған металдың сульфидіне қарағанда, Me'S қоспаның пайда болған сульфиді едәуір беріктеу болғаны қажет, яғни (7.62) реакциясы онсыз жүре алмайтын сол шарттар сақталады. Одан басқа, металды қорытпадағы негізгі металл сульфидінің [MeS] мүмкін болатын жоғары мөлшерінде қоспаның ең аз (минимум) қалдық концентрациясына [Me'] қол жеткізіледі. Оның мөлшері берілген температурада Me металдағы MeS сульфидтің шектік ерігіштігімен анықталады, оған қоса, әдетте ол пайыздың ондық үлесінен аспайды.

Осыған ұқсас процестің мысалы ретінде, тазартылмаған қорғасынның мыстан тазартылу процесін келтіруге болады. Қорғасын сульфидіне (PbS) қарағанда, мыс сульфиді (Cu_2S) аса мықты берік қосылыс болып табылады. Бұл осы процестің жүзеге асырылу мүмкіндігін алдын-ала анықтайды. Осы мақсатта, әдетте құрамында 0,15 ÷ 0,1 % Cu болатын, тазартылмаған қорғасын қорытпасына 350 ÷ 400 ^{0}C температурада күкірт қосады. Басында күкірт қорғасынмен, қорғасын сульфидін жасай отырып, әсер етеді:

$$[Pb] + \frac{1}{2} S_2 = PbS \qquad (7.71)$$

ол, қорытпада көрсетілген температураларда құрамында 0,7÷0,8 % PbS бар, (күкірттің молшылығында) қаныққан ерітінді жасай отырып, ериді:

$$PbS = [PbS] \qquad (7.72)$$

Сосын, қорытпада ерітілген қорғасын сульфиді, қорғасында еріген мыспен эндотермиялық реакция бойынша өзара әрекеттеседі:

$$[PbS] + 2[Cu] = [Pb] + (Cu_2S) \qquad (7.73)$$

Пайда болған мыс сульфидінің қатты түрдегі бөлшектері металды ваннаның бетіне жүзіп шығады. Мыс сульфидінің Cu_2S

қорғасындағы ерігіштігі өте аз, сондықтан оның белсенділігін бірге тең деуге болады.

Егер $a_{Cu_2S} = 1$ және қорғасынның, ерітінді есебіндегі белсенділігі $a_{[Pb]}$ де сондай-ақ бірге тең болса, ал мыс пен қорғасын сульфидінің құрамдағы аздығынан олардың концентрациясына сәйкес болған жағдайларда, тепе-теңдік тұрақтысы мына өрнекпен анықталады:

$$K_P = \frac{1}{\left([PbS] \cdot [Cu]^2\right)} \qquad (7.74)$$

Осы арақатынастан қорғасындағы мыстың қалдық концентрациясын бағалауға мүмкіндік туады. Әдетте, есептер және тәжірибелік деректер көрсеткендей, ол шамамен 0,001 ÷ 0,002 % құрайды.

Сұйық металды және штейнді фазалар жасалғанда өзара әрекеттесудің тым күрделі сипаты байқалады:

$$(MeS) + [Me'] = [Me] + (Me'S). \qquad (7.75)$$

(7.75) реакцияның тепе-теңдік тұрақтысы мына өрнекпен анықталады:

$$K_P = \frac{\left(a_{[Me'S]} \cdot a_{[Me]}\right)}{\left(a_{[MeS]} \cdot a_{[Me']}\right)} \qquad (7.76)$$

Металды және штейнді фазалардың өзара әрекеттесуінің заңдылықтарын жекелеген реакцияларды қарастыра отырып, алуға болады:

$$2MeS \leftrightarrow 2Me + S_2; \quad \Delta G_1^0; \quad K_{P_1} = \frac{a_{Me}^2}{a_{MeS}^2} p_{S_2(MeS)}; \qquad (7.63)$$

$$2Me'S \leftrightarrow 2Me' + S_2; \quad \Delta G_2^0; \quad K_{P_2} = \frac{a_{Me'}^2}{a_{Me'S}^2} p_{S_2(Me'S)}; \qquad (7.64)$$

$$2MeS + 2Me' \leftrightarrow 2\,Me'S + 2Me; \quad 2\Delta G_3^0 \qquad (7.65)$$

мұндағы $\Delta G_3^0 = \frac{1}{2}\left(\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0\right)$.

Егер $\Delta G_3^0 < 0$, яғни $\Delta G_3^0 ; > \Delta G_1^0$ немесе $p_{S_2(Me'S)} < p_{S_2(MeS)}$ болғанда, (7.75) реакцияның тіке бағытта жүруі мүмкін. Реакция барысында $p_{S_2(Me'S)}$ және $p_{S_2(MeS)}$ өзгерісі болады; $p_{S_2(MeS)}$ – азаяды, ал $\delta_{S_2(Me'S)}$ – көбейеді. Сосын берілген температурада реакция $p_{S_2(MeS)} = p_{S_2(Me'S)}$ тепе-теңдікке сәйкес келетін жағдайына түседі.

(7.76) реакцияның тіке бағытта ойдағыдай жүруі үшін, қысым Р барынша аз, және сонымен бірге, Pb барынша көп мәнді болуы қажет.

Жалпы жағдайларда, бұған мына арақатынасты

$$p_{S_2(MeS)} = K_{p_1} \frac{a_{MeS}^2}{a_{Me}^2}; \; p_{S_2(Me'S)} = K_{p_2} \frac{a_{Me'S}^2}{a_{Me'}^2} \qquad (7.77)$$

қарастырғанда анықталатын келесі факторлар мүмкіндік туғызады.

$p_{S_2(MeS)}$ көбеюіне мүмкіндік туғызатындар:

1) a_{Me} төмендету, мысалы оны басқа металда еріту арқылы, яғни a_{Me}<<1;

2) $a_{MeS} \rightarrow 1$ жақындату, егер MeS таза фаза болса ол мүмкін;

3) Me металды балқыту және әсіресе оны қайнату, яғни MeS беріктігін төмендетуге әкелетін факторлар.

$p_{S_2(Me'S)}$ азайту мыналардың көмегімен:

1) металды фазадағы Me' жоғары концентрациясымен $a_{Me'} \rightarrow 1$ жақындату;

2) оны басқа сульфидте еріту немесе шлактау арқылы MeS белсенділігін азайту, яғни ($a_{Me'S}$<<1);

3) сульфидті Me'S балқытумен және әсіресе оны возгондаумен қолжетімді болады.

Әдетте, металды және штейнді фазалардың өзара әрекеттесуінің нәтижесінде күкіртке ұқсастығы аз металдар

металды қорытпаға, ал күкіртке біріктілігі көп металдар штейнге өтеді. Сонымен, мысалы, асыл металдар сульфидті қорытпада емес, қорғасында немесе мыста жиналады.

Осы фазалардағы металдар концентрацияларындағы айырмашылық бірнеше ондық есе болады.

7.6. Me – S – O жүйесіндегі жоғары температуралардағы өзара әрекеттесу

Жоғары температураларда газды фазаның қатысуымен бір металдың сұйық сульфидтері мен тотықтары арасында өзара әрекеттесуі мүмкін. Алдында қарастырылған реакциялардан, сульфидтер мен тотықтардың өзара әрекеттесуінен металл алу реакциясы ерекше орын алады:

$$MeS + 2MeO = 3Me + SO_2 \qquad (7.67)$$

Бұл реакция мыстан және полиметалдан жасалған қорғасын штейндерді конвертерлегендегі маңызды реакциялардың ішіндегі бірегейі. Оның жүру заңдылықтары сульфидті концентраттардан әртүрлі металдар алу мүмкіндігін орнату үшін маңызы зор.

(7.67) реакциясын үш реакцияның алгебралық қосындысы түрінде көрсетуге болады:

$$2MeO \leftrightarrow 2Me + O_2;\ \Delta G_1^0;\ K_{P_1} = \frac{a_{Me}^2}{a_{MeO}^2} p_{O_2};\qquad (7.68)$$

$$+$$

$$MeS \leftrightarrow Me + \tfrac{1}{2}S_2;\ \Delta G_2^0;\quad K_{P_2} = \frac{a_{Me}^2}{a_{MeS}^2} p_{S_2^{1/2}};\qquad (7.69)$$

$$-$$

$$SO_2 = \tfrac{1}{2}S_2 + O_2;\ \Delta G_3^0;\ K_{P_2} = p_{S_2^{1/2}} \cdot \frac{p_{O_2}}{p_{SO_2}}\qquad (7.70)$$

$$2MeO + MeS = 3Me + SO_2;\ \Delta G_4^0;\quad \Delta G_4^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0 \qquad (7.71)$$

$\Delta G_4^0 < 0$ болғанда, реакция тіке бағытпен жүреді, яғни $(\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0) < \Delta G_3^0$, бұл дегеніміз, металдың күкіртке және оттегіге химиялық біріктіліктерінің қосындысы күкірттің оттегіге химиялық біріктілігіне қарағанда аз болуы керек.

Таза фазалар өзара әрекеттескенде немесе қанықкан ерітінділер ($a_{MeO} = a_{MeS} = a_{Me} = 1$) жасалғанда қосынды реакцияның тепе-теңдік тұрақтысын мына формуламен анықтайды:

$$K_P = p_{SO_2} \qquad (7.72)$$

Ендеше, реакция бағыты күкіртті газдың тепе-теңдік ($\partial_{SO_2(\partial\grave{a}\hat{a}\acute{i})}$) және сыртқы ($\partial_{SO_2(\tilde{a}.\hat{o}.)}$) қысымдарының арақатынасымен анықталады.

Металл алу жағына қарай реакцияның жүру шарты мынадай $-\partial_{SO_2(\partial\grave{a}\hat{a}\acute{i})} > \partial_{SO_2(\tilde{a}.\hat{o}.)}$, оған қоса, егер реакция зонасынан күкіртті газды алып кетсе, онда реакция бастапқы заттардың, егер олар стехиометриялық арақатынаспен алынған жағдайда, жойылғанынша жүре береді. Бір металдың тотықтары мен сульфидтерінің өзара әрекеттесуінің әртүрлі реакцияларының жүру мүмкіндіктерін шамамен алғандағы есебі, конденсирленетін фазалардың белсенділігі бірге тең жағдайда, реакциялар көбірек табысты өтетіндігін көрсетіп отыр:

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2; \qquad (7.73)$$

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2; \qquad (7.74)$$

(7.73) реакцияда 730 ^{0}C, ал (7.74) реакцияда – 900 ^{0}C температураның өзінде-ақ, қалыпты қысымға $p_{CO_2} = 10^5$ 10 Па қол жеткізіледі.

Мардымсыз жүретін мына реакция:

$$Ni_3S_2 + 4NiO = 7Ni + 2SO_2 \qquad (7.75)$$

Осы (7.75) реакцияны 1600 ^{0}C шамасындағы температурада жүзеге асыруға болады; реакцияның жүруі қиындаған

$$FeS + 2FeO = 3Fe + SO_2 \qquad (7.76)$$

Тіпті, 1500 ^{0}C күкіртті газдың қысымы 10^3 Па аспайды. (7.72) реакцияның тепе-теңдігінің есебі қанықпаған сұйық ерітінділер жасалған жағдайда одан да күрделі. Осы жағдайда тепе-теңдік тұрақтысы мына формуламен анықталады:

$$K_P = \frac{a_{Me}^3}{a_{MeS} \cdot a_{MeO}^2} \cdot p_{SO_2} \qquad (7.77)$$

Тепе-теңдікте мына арақатынас сақталуы қажетті:

$$p_{O_2(MeO)} = p_{O_2(SO_2)(г.ф.)}\,;\; p_{S_2(MeS)} = p_{S_2(SO_2)(г.ф.)} \qquad (7.78)$$

$p_{SO_2(тепе-т)} > p_{SO_2(г.ф.)}$ металл алынуымен реакцияның тіке бағытта жүру шарттары сақталады. Есептеудегі қиындықтар сұйық фазадағы (металды, тотықты және сульфидті) компоненттердің белсенділіктерін анықтау қажеттігімен байланысты. Осыған қоса, металды фазада реакция жүруіне қарай, оттегі (яғни MeO) мен күкірттің (яғни, MeS) ери отырып, компоненттердің белсенділігіне әсер ететіндігін ескеру қажет. Оларды анықтау үшін белсенділік коэффициенттерін және металды фазадағы оттегі мен күкірттің өзара әрекеттесу параметрлерінің сәйкесінше мәндерін білу керек.

7.7. Me – Me' – S – O жүйесіндегі өзара әрекеттесу

Жоғарыда айтылғандай, әртүрлі металдардың сульфидтері мен тотықтарының арасындағы өзара әрекеттесу жүйедегі реакциялардың маңыздыларының бірі болып табылады:

$$MeO + Me' = Me'O + MeS \qquad (7.79)$$

Осыған ұқсас реакциялар, мыс штейндерді конвертерден үрлеудің бірінші кезеңінде және штейнге сульфидті концентратты балқытқанда орын алады.

Таза фазалардың ($a_{MeO} = a_{Me'S} = a_{Me'O} = a_{MeS} = 1$) өзара әрекеттесуі жағдайындағы реакцияның тіке бағытта жүру шартын жеке реакцияларды қарастыра отырып, анықтауға болады:

1) $2MeO \leftrightarrow 2Me + O_2$; ΔG_1^0; (7.80)

2) $Me'S \leftrightarrow 2Me' + ½S_2$; ΔG_2^0; (7.81)

3) $2MeO + 2Me'S = 2Me'O + 2MeS$; ΔG_3^0; (7.82)

Егер $\Delta G_3^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0) < 0$ (7.83)

болса, реакция тіке бағытта жүреді, яғни Me' қарағанда, Me күкіртке химиялық біріктілігі жоғары, ал оттегіге аз, яғни Me'S сульфидке қарағанда MeS сульфидтің беріктігі аздау, ал Me'O тотыққа қарағанда MeO тотығы беріктеу болады.

Сонымен, металдардың оттегіге және күкіртке химиялық біріктілігін салыстырудан, металдардың оттегіні күкіртке алмастырудағы сульфидті фазаға өтуге талпынуы бойынша мына тәртіппен (төмендеуіне қарай) орналастыруға болады: Cu, Pb, Ni, Zn, Fe. Олай болса, FeS Cu, Pb, Ni және Zn тотықтарын сульфидті фазаға өткізуге қабілетті.

Тотықты (шлакты) және сульфидті (штейн) сұйық ерітінді жасай отырып жүретін өзара әрекеттесу кең тараған болып саналады:

$$\{Me'S\}_{ШТ} + (MeO)_{Ш} \leftrightarrow \{MeS\}_{ШТ} + (Me'O)_{Ш} \quad (7.84)$$

Тепе-теңдік тұрақтысы жалпы түрде әрекеттесуші фазалар белсенділіктерінің арақатынасымен өрнектеледі:

$$K_P = \frac{a_{\{MeS\}} \cdot a_{(Me'O)}}{a_{\{Me'S\}} \cdot a_{(MeO)}} = \frac{f_{\{MeS\}} \cdot \{MeS\} \cdot f_{(Me'O)} \cdot (Me'O)}{f_{\{Me'S\}} \cdot \{Me'S\} \cdot f_{(MeO)} \cdot (MeO)} \quad (7.85)$$

Реакция белсенділігінің тіке бағытында жүру барысы бойынша, демек, {Me'S} және (MeO) концентрациялары азаяды, ал {MeS} және (Me'O) белсенділіктері көбейеді. Бұл штейнді фазадағы Me, ал шлакты фазадағы – Me' концентрацияларының өсуіне әкеп соғады. Me және Me' күкіртке және сәйкесінше оттегіге химиялық біріктіліктерінің айырмашылығы көп болған сайын, өзара әрекеттесудің толықтығы көп болады.

(7.84) реакциясының табысты өтуіне, сондай-ақ штейндегі Me'S алғашқы жоғары концентрациясы ($a_{\{Me'S\}} \approx 1$) және Me'O мысалы, Me'O-мен берік қосылыстар жасайтын, флюс қосу жолымен ($a_{(Me'O)} << 1$) қождануы жағдай жасайды.

Осы заңдылықтар мыс штейндерді конвертер арқылы үрлегенде ерекше айқын көрініс табады. Мыс штейндердің құрамында негізінен Cu_2S және FeS сульфидтері болады, сондықтан оларды ауамен үрлегенде басында көбіне Cu_2S сульфидтің тотығып Cu_2O қожды зонаға өтуі жүреді. Содан кейін, Cu_2O тотығы бар қож бен FeS сульфиді бар штейн арасында алмасу реакциясы жүреді:

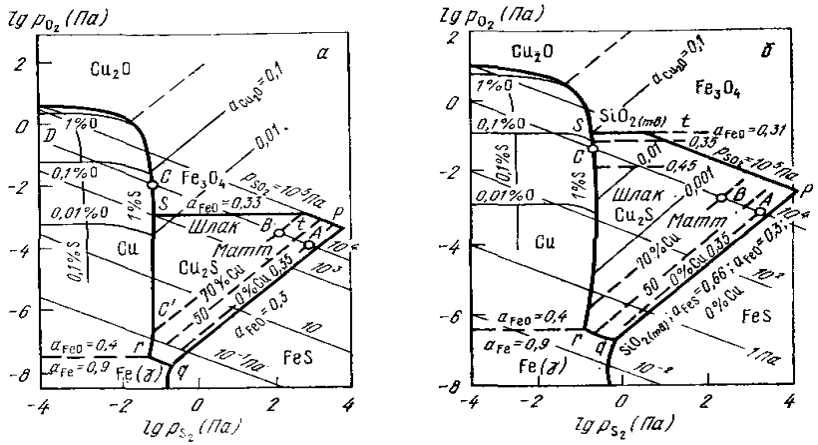
$$(Cu_2O) + \{FeS\} \leftrightarrow (FeO) + \{Cu_2S\} \qquad (7.86)$$

Мысқа қарағанда, темірдің оттегіге химиялық біріктілігі анағұрлым жоғары болу салдарынан, осы реакцияның тепе-теңдігі оңға қарай жылжыған және осы штейнді фазаға мыстың, ал қожды фазаға темірдің өтуін қамтамасыз етеді. Бұл процеске флюс қосу қосымша жағдай жасайды. Себебі FeO тотығы SiO_2-мен берік $2FeO \cdot SiO_2$ қосылысын жасайды.

Осы жағдайда Cu –Fe–S– O жүйесінде, сондай-ақ SiO_2 болады, ол сульфидтер мен тотықтар арасындағы өзара әрекеттесу сипатын қиындатады. Оған қоса, осы жүйедегі тепе-теңдікті қарастырғанда, конденсирленген фазадан басқа газды фазаның да әсерін ескеру қажет.

Cu – Fe – S – O – Si жүйедегі ақ штейннің (Cu_2O байытылған штейндегі ақ маттағы) құрамындағы мыстың $a_{Fe}, a_{FeO}, a_{Cu_2O}$ мөлшерімен қоса, айналулар туралы жинақталған

қорытындылары, сонымен қатар металды мыстағы оттегі мен күкірттің мөлшері 7.11-суретте келтірілді.



7.11-сурет. 1473 К (а) және 1573 К (б) температуралардағы Cu – Fe – S – O – Si жүйелерінің парциалды қысымдарының диаграммасы

Беріліп отырған диаграммалар мыс, темір және кремнезем санының арақатынасын ескермейді, сондықтан олар құрамында оттегі бар газбен тотықтандырып үрлеу процесіндегі жүйе құрамының өзгеруінде, жүйенің фазалық тепе-теңдігін сапалы бағалауды ғана жүргізуге мүмкіндік береді.

Штейн мен шлактың сұйық фазаларының газды фазамен бірге болуын ***pqrstp*** – аймағы көрсетеді. ***p*** сызығы $p_{SO_2} = 10^5$ Па қысымдағы штейнді-шлакты қорытпамен темірдің қатты магнитті тотығының (Fe_3O_4) тепе-теңдігіне сәйкес келеді; ***st*** сызығы қатты SiO_2 және Fe_3O_4 кремнеземмен қаныққан темір-силикатты қождың тепе-теңдігіне сәйкес келеді; ***rq*** және ***rs*** сызықтары қатты металды темірдің (γ – Fe) және штейнді-қожды қорытпасы бар сұйық мыстың тепе-теңдігіне сәйкес келеді; ***pq*** сызығы – темір сульфидінің тотығу реакциясының тепе-теңдігі.

$$\{FeS\}_C + 3/2O_2 \leftrightarrow (FeO)_C + 0{,}5SO_2 \qquad (7.87)$$

Cu – Fe – S – O – Si жүйедегі айналуларға температураның әсері 1473 және 1573 К арналған диаграммаларды салыстырғанда көрінеді.

Егер мысалы, мыс сульфидті концентраттардың балқу процесі күкіртті газдың парциалды қысымында $\partial_{SO_2} \approx 10^4$ Па жүретін болса, онда сульфидтер аймақтарынан сұйық мыс пайда болу бағытына қарай, изобара бойынша $p_{SO_2} = 10^4$ Па орын ауыстыра отырып, анықтауға болатын мынадай ауысулар жүреді. Сөйтіп, жүйедегі ∂_{O_2} жоғары болған сайын, мыс бойынша бай, ал темір бойынша кедейлеу штейн алынады. Таза мыстан және темірсиликатты қождан тұратын ақ штейн тепе-теңдіктің В нүктесінде орналасқан. 1573 К температурада С нүктесінде, тазартылмаған мыс (құрамында ерітілген ~ 0,2 % оттегі мен 1,0 % S күкірті бар), Cu_2S, кремнеземмен байытылған қож және темірдің таза магнитті тотығы болып табылатын, шпинельді фаза бар.

7.8. Me – S – O жүйесіндегі қатты фазалық өзара әрекеттесудің механизмі және кинетикасы

Me – S – O жүйедегі масса тасу механизмі металдардың газ тәрізді CO және H_2 редукционерлерімен редукциясы механизміне ұқсас. Осы жағдайдағы айырмашылығы, қатты фаза рөлін металдың сульфиді MeS, ал газ тәрізді реагент рөлін бос оттегі O_2 атқарады.

Негізінде осы жерде де белгілі адсорбциондық-автокаталитикалық механизм қолданылуы мүмкін. Бірақ редукциялық процестер бөлімінде, диссоциациялы-адсорбциялық механизммен түсіндірілетін, масса алмасудың жалпы қағидасы жеткілікті толық негізделді. Құрамында сульфиді бар металдарға қарағанда, қарастырылатын металдардың сульфидіндегі бос оттегі күкіртке қатысты көбірек белсенді келетіндігі барынша түсінікті. Дегенмен, бұл күкіртке деген оттегі мен металл белсенділіктерінің айырмашылығы металдар сульфидтерінің диссоциациялық кезеңін ескермеуге негіз бермейді, яғни газ тәрізді оттегі кристалл торындағы барынша берік

байланыста болатын күкіртті жұлып алып өзіне қосады. Басқа жағдай, сульфид бетіндегі бос оттегінің болуы парциалды қысымның тепе-теңдігін немесе оның диссоциациясының lgP_S серпімділігін кенеттен тез түсіреді. Кристалды тордан босатылған күкірт (газ) әрине, дереу адсорбирленген оттегімен жұтылып, SO_2 қосылысы жасалады. Әрі қарай адсорбция және десорбция кезеңдерімен SO_2 қозғалысы заңды құбылыс.

PbS, ZnS, Cu_2S және басқа беріктігі аз сульфидтерден күкірттің бос оттегімен тотығу жылдамдығы оның металдың кез келген сульфидінен оттегімен опасыз қосылуы туралы айтуға негіз бермейді. Осындай, адсорбцияланған газ тәрізді оттегіге күкіртті өздігінен (спонтанно) бере бермейтін берік байланысқан сульфидтерді табуға болады. CaS, MgS, MnS сияқты сульфидтерден күкіртті тотықтыру үшін жүйені барынша жоғары қыздыру қажет. Сондықтан процестен диссоциациялық звеноны масса алмасудың бастапқы кезеңі ретінде алып тастау мүмкін емес. Оңай диссоциацияланатын қосылыстардың өздігінен диссоциациясы ғана адсорбцияланған газ, осы жағдайдағы оттегі қатты фазалық қосылыстардан газ тәрізді атомдар мен молекулаларды жұлып алады деген пікір туғызады.

Күкірт химиялық элемент есебінде оттегімен қатар тотықтырғыш болып табылады. Бірақ бұған қарамастан, ол барынша белсенді оттегі-тотықтырғышпен қосыла алады. Тотықтырғыш ретінде күкірт пен оттегінің ұқсас қасиеттері бар және металдар мен металл емес редукциялық элементтермен әдеттегі химиялық қосылыстар жасайды:

Күкірт	FeS	MnS	Cu_2S	PbS	H_2S	CS	CS_2
Оттегі	FeO	MnO	Cu_2O	PbO	H_2O	CO	CO_2

Тотықтырғыш элементтер ретінде күкірт пен оттегінің біріктілігі олардың байланысының электрондық құрылымы туралы айтуға негіз береді. Мысалы, оттегі мен күкірттің ірі O_2, O_3 және S_2, S_4, S_8 молекулаларындағы атомдардың өздері байланыстың электрондық құрылымының арқасында байланысқан.

Оттегі – O_2 молекуласында байланыстың электрондық құрылымының екі түрі бар: бірөлшемді ковалентті байланыс $:\dot{\ddot{O}}—\dot{\ddot{O}}:$ және екіөлшемді қосақталған электрондық байланыс $:O\equiv O:$. Олардың өзіндік әртүрлі байланыс энергиясы болады. Бірінші байланыста атомаралық арақашықтық 0,148 нм тең, ал екінші байланыста 0,1207 нм болады. Бірінші және екінші байланыстардың байланыс қуаттары әртүрлі және сәйкесінше 210 кДж/моль және 494 кДж/моль құрайды.

Оттегі мен күкірт атомдарының біріктілігі байланыстың электрондық мынадай құрылымын жасауға мүмкіндік береді: $:S\equiv O:$ Байқағанымыздай, SO күкірттің монототығы оттегі O_2 молекуласының құрылымына ұқсас.

Күкірттің монототығы тұрақты молекулярлық қосылыс болып табылады және қатырылған матрицаларда сақталады. Дегенмен, бос оттегінің атмосферасында сульфидтерді күйдіру температурасында күкірттің монототығы азғантай уақыт болады және мына реакция бойынша, көп мөлшерде жылу Q = 311 кДж/моль бөле отырып, ыдырайды:

$$2SO_{(Г)} \rightarrow 1/8S_{8(К)} + SO_{2(Г)} \qquad (7.88)$$

Осы айтылғаннан сульфидті концентратты күйдіру процесінде SO_2 пайда болуы реакцияның соңғы кезеңі болып табылатындығын көреміз.

Ал, масса алмасу процесі диссоциацияланған күкірттен мына реакция бойынша басталады:

$$S_2 + O_2 = SO \ - Q \qquad (7.89)$$

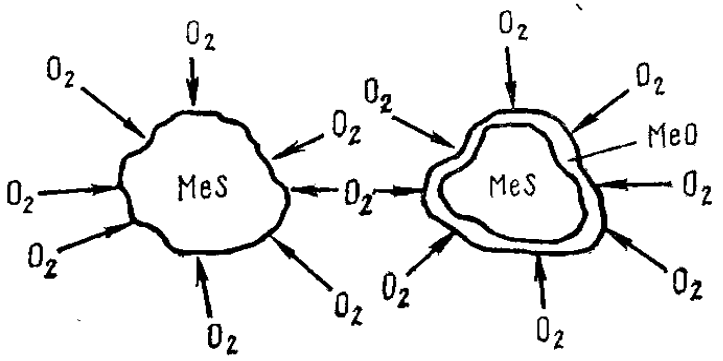
Реакцияның жылу сіңіруі көп емес. Содан кейін, реакцияның екінші кезеңі, күкірт атомдарының энергетикалық күйі бойынша талпынатын ірі молекуласын жасай отырып, монототықтың ыдырауы есебінен өрбиді.

Әрі қарай мынадай тізбекті реакция өседі: $S_8 + 4O_2 = 8SO$,

$16SO \rightarrow 8S + 8SO_2$ және басқалары (7.12-сурет) (7.90)

Тотық қабаты болғанда өзара әрекеттесу қиындайды және тотық қабаты арқылы сульфидтің реакциялық бетіне қарай

аниондар мен катиондардың диффузиясын анықтаушы кезеңдердің бірі болады. Сөйтіп, қатты сульфидтердің құрамында оттегі бар газды фазамен өзара әрекеттесу процесі жалпы жағдайда, сульфид диссоциациясын, диффузиялық құбылыстарды, хемосорбцияны және кристалды химиялық айналуларды қосып біріктіреді.



7.12-сурет. Құрамында оттегі бар газды фазамен қатты сульфид бөлшектерінің өзара әрекеттесуінің сызбасы: а – бастапқы сәті; б – біршама уақыттан кейін

Металлургиялық процестердегі газ тәрізді заттарды реакциялық зонаға жеткізу кезеңдері (атап айтқанда, қатты көміртегі жанғандағы және редукция процестерінде) сәйкес келетін бөлімдерде барынша толық қарастырылды (5 бөлім).

Осы заңдылықтар негізінен диссоциациямен, молекулярлық диффузиямен және конвективтік масса тасумен байланысты және қатты сульфидтердің құрамында оттегі бар газды фазамен өзара әрекеттесу жағдайы үшін де әділ.

Бірталай әділ дәрежеде диссоциациялы-адсорбциялық құбылыстың жалпы заңдылықтары да қала бермек. Кристалды химиялық айналулардың механизміне қатысты әртүрлі көзқарастар бар.

Тотықты теорияға сәйкес, сульфидтердің тотықтырып күйдірілуіндегі өзара әрекеттесудің алғашқы өнімі тотықтар болады, олар кейін сәйкес жағдайларда, құрамында SO_3, SO_2, O_2

бар газды фазамен өзара әрекеттесу нәтижесінде сульфаттарға айналады.

Температураның әсері анағұрлым, сондықтан алғашқы өнім есебінде біршама төмен температураларда – сульфаттар, ал жоғары температурада – тотықтар пайда болады.

Егер металдың оттегіге аздаған біріктілігі болса, онда металдың пайда болуы мүмкін.

Сульфидтер мен тотықтардың жартылай өткізгіштік табиғатын ескерген В.А. Пазухиннің теориялық ережелеріне сәйкес, сульфидтің оттегімен өзара әрекеттесу процесі сульфид торы S^{2-} анионының диссоциацияланған оттегі бөлшектерімен байланысуының есебінен SO_4^{2-} анионның пайда болуынан басталады:

$$S^{2-} + 4\text{O}_{\text{адс}} = SO_4^{2-} \qquad (7.91)$$

Кешенді анионның SO_4^{2-} тұрақтылығы әрі қарай температураға және катионды қоршаған ортаға байланысты болады. Катиондардың күшті өрісінің әсерінен аниондар SO_4^{2-} дәрежесі катионның табиғатына байланысты қуатты (қарама-қайшылыққа) поляризацияға ұшырайды. Температураның көтерілуі де кешенді анионның бұзылуына жағдай жасайды:

$$SO_4^{2-} = O^{2-} + SO_3 \qquad (7.92)$$

яғни, сульфид торындағы S^{2-} анионының O^{2-} – анионына орын ауыстыруы және тотық торына қайта жасалуы жүреді. Соған қарағанда, қатты сульфидтердің газ тәрізді оттегімен өзара әрекеттесуінің механизмі қиындау және күйдірудің әртүрлі режимдерінде бірдей емес. Бірінші кезеңде, тотық қабыршағы әлі пайда болмағанда, сульфидтердің жартылай өткізгіштік табиғатын, ал содан кейін оның пайда болуында тотықтардың жартылай өткізгіштік табиғатын да ескеру қажет.

Жоғарыда көрсетілгендей, бастапқы кезеңдердің бірін сульфид бетіндегі оттегінің хемосорбциясы құрайды. Оттегі молекулалары электронға химиялық жоғары біріктілігі арқылы

иондармен қанықтырылады және сульфид торынан электрондарды тартып алады.

Атап айтқанда, қалайының SnS сульфидінде стехиометриялыққа қарағанда күкірт молшылығы болады, яғни ол катионды бос орындары бар ***p*** – жартылай өткізгішке жатады. Сондықтан бос орындардың концентрациясын көтеретін, оттегінің хемосорбциясы сульфидтің беттік қабатынан электрондарды алып пайдалану арқылы қатар жүреді:

$$\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_{адс}^{2-} + 2e \qquad (7.93)$$

Осында, оттегінің парциалды қысымы жоғары болған сайын, бұл процесс қарқындырақ жүреді, ал олай болса, реакциялық зонада қосымша бос орындар көбірек пайда болады. Бұл процесс сульфидте бағытталған диффузияны болдырады; хемосорбцияланған оттегіге электрондардың бірмезгілдегі тасқынында да катиондар Me^{2+} (қарастырылып отырған мысалда Sn^{2+}) ауысып отырады.

Сульфид бетінде оттегі аниондарының жинақталуы жүреді, ол сульфидтегі оттегінің еруіне әкеледі, ал сосын сульфидтегі оттегінің ерігіштігі шегінен асқанда, реакциялық бетте дербес тотықты фазаның бөлінуімен қатар ерітіндінің ыдырауы жүреді:

$$3O^{2-} + 6e + SnS \rightarrow SnO + SO_2 \qquad (7.94)$$

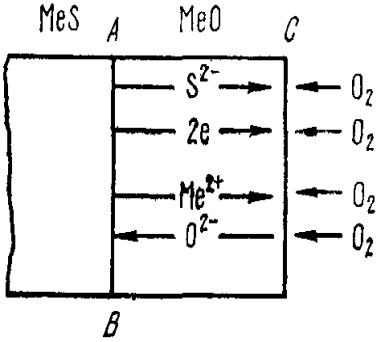
Металл жасай отырып, сульфидтің тотықпен мына сызба бойынша өзара әрекеттесуі де толық ықтимал:

$$2SnO + SnS + (3Sn^{2+}+6e) = 3Sn + SO_2 \qquad (7.95)$$

Оттегінің температуралық жағдайы мен парциалдық қысымға байланысты пайда болатын металл реакциялық бетте жинақталады немесе тотыққа өтеді. Сульфидте тотық қабаты жасалғанда процестің қиындау сипаты орын алады (7.13-сурет).

Бұл жағдайда, тотықтың қабатында тотық торындағы ақаулардың болуымен алдын ала анықталатын сипаты бар диффузиялық құбылыстар өтеді, яғни катиондардың артықшылығымен немесе анионды тесіктері арқылы ***n*** –

жартылай өткізгіштерге немесе оттегінің артықшылығымен, яғни катионды тесіктерімен ***p*** – жартылай өткізгіштерге жататын тотық болады ма, деген сұрақ туындайды.



7.13-сурет. Құрамында оттегі бар газды фазаның тотық қабатымен жабылған сульфидпен өзара әрекеттесуінің сызбасы

Осы жағдайда процесс механизмінің диффузиялық режимдегі тотық қабатының болуымен металдардың тотығуымен ортақтастығы көп, бірақ сонымен бірге өзіне тән ерекшеліктері де болады.

CD шекарасында, яғни MeO – O_2 тотықтың жартылай өткізгіштік қасиеттеріне байланысты мынадай құбылыстар орын алады:

1) өткізгіштік электрондарын байланыстырумен қатар жүретін оттегінің хемосорбциясы;

2) MeO торын салып бітіру және осымен байланысты катиондық бос орындар жасау немесе түйін аралықтардағы катиондарды жою;

3) аниондық бос орындарды оттегімен толтыру;

4) күкіртті газдың десорбциясы және жаңа аниондық бос орындардың пайда болуы.

AB шекарасында, яғни MeS – MeO сульфидтердің жартылай өткізгіштік табиғаты ескеріле отырып, келесі құбылыстар болуы ықтимал:

1) сульфид торынан металл катиондарының тотықтың түйінарасына (***n*** – жартылай өткізгіштің) немесе катиондық бос орындарға (***p*** – жартылай өткізгіштің) өтуі;

2) сульфид торынан тотық торына аниондық бос орындарды толтыра отырып, күкірттік аниондарының өтуі;

3) аниондық бос орындар жасай отырып және электрондардың генерациясымен тотық торын сульфид катиондарымен салып бітіру;

4) тотық қабатының өсуімен және SO_2 бөлінуімен қатар жүретін, сульфид торындағы күкірт аниондарын оттегі иондарына алмастыруы да мүмкін.

Сульфидтердің оттегімен өзара әрекеттесу процесінде пайда болатын тотықты қабаттың физикалық қасиеттерінің, атап айтқанда оның тұтастығы мен тығыздығының ерекше маңызы бар. Тотық пен сульфидтің меншікті көлемдерін де ескеру қажет. Олардың айырмашылығы көп болғанда, MeS – MeO шекарасында термиялық кернеу пайда болады, ол тотықтың қабаттарға бөлінуіне әкеп соғады. Осыған бөлімнің шекарасында SO_2 пайда болуы да әсер етеді. Осы процестер қатты сульфидтердің құрамында оттегі бар газды фазамен нақты жағдайларда болатын өзара әрекеттесудің кинетикалық заңдылықтарында көрініс табады.

Оттегінің температурасына, парциалды қысымына және сульфидтер мен пайда болатын тотықтардың физика-химиялық қасиеттеріне байланысты процесс кинетикалық, диффузиялық немесе әсер етудің өтпелі аймағында жүруі мүмкін.

Біршама жоғары емес температуралар мен азғантай көлемді сульфидтің қуысты бөлшектеріне тән әсер етудің кинетикалық аймағындағы процестің жылдамдығы мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\omega \approx \omega_{кин} = A exp(-E_a / RT) p_{O_2} \qquad (7.96)$$

мұндағы $\boldsymbol{E_a}$ – активтендірудің жуықтама энергиясы; **A** – газды фазаның құрамына және сульфид бөлшегінің шамасы мен күйіне байланысты болатын, экспоненттің алдыңғы шамасы.

(7.96) теңдеуінен көрініп тұрғандай, тұрақты температурада процесс жылдамдығы газды фазадағы оттегінің парциалды қысымына (p_{O_2}) пропорционал келеді.

Әсер етудің кинетикалық аймағы үшін процесс жылдамдығын салыстырғанда көп емес және кинетикалық қисықтарда үш кезеңді бөліп көрсетуге болады: индукциялық,

автокаталитикалық және орташаланған фронттық. Индукциялық кезең аз жылдамдықпен сипатталады және ол жаңа (тотықты) фазалардың пайда болу қиындықтарымен байланысты. Автокатализдің кезеңі процесс жылдамдығының күшті өсуімен сипатталады, ол реакциялық беттің каталитикалық әсерімен және сәйкесінше оның кеңейтілуімен шартталған. Орташаланған фронттың кезеңі үшін әсер етудің кейбір беттерінің қосылуы есебінен жылдамдықтың төмендеуі байқалады, ал олай болса әсер етудің жалпы беті тарылады.

Әсер етудің кинетикалық аймағында сульфидтердің тотығу жылдамдығы кристалл торының құрылысына және сульфидтер беттерінің физикалық күйлеріне байланысты екендігін айта кету керек. Бұл өз кезегінде, активтендірудің жуықтама энергиясында білінеді. Сонымен, мысалы, ZnS тотығуы үшін активтендіру энергиясының мәні сульфидтің түрленуіне (модификациясына) тәуелді болып шықты. Оның ең аз мәндері (~152 кДжмоль 500÷700 ^{0}C температурада) аморфты ZnS, көп мәндері (200 кДж/моль 650÷970 ^{0}C температурада) гексагондық торы бар ZnS, ал анағұрлым көбі (227 кДж/моль 710÷870 ^{0}C температурада) – табиғи ZnS (матраитқа) тән қасиет.

Активтендіру энергиясы мәндеріндегі айтарлықтай айырмашылық ZnS әртүрлі модификациясының кристалл торлары құрылысының ерекшеліктерімен, беттік және нүктелік ақаулардың, қоспалардың болуымен, сонымен қатар реакциялық беттің каталитикалық әсерімен шартталған.

Аморфты ZnS сульфидтің жоғары дисперстілігі мен құрылысының ретсіздігі салдарынан беттік және нүктелік ақаулары көп болады. Ол жаңа фазаның пайда болуын жеңілдетеді, яғни индукциялық кезеңді қысқартып оттегінің хемосорбциясын тездетеді. Бұл процестің активтендіру энергиясын төмендетеді. Табиғи ZnS тән активтендіру энергиясының жоғары мәндері кристалды химиялық айналулардың қиындықтарымен, әдетте матриатта болатын қоспалармен белсенді орталықтарды сыртпен қатынасын бөліп тастаумен (блокадалаумен) байланысты келеді.

Әсер етудің химиялық режимі, бетінде тотықтың сульфидке тығыз емес жанасатын және меншікті көлемі аз қабат пайда болатын, сульфидтерге де тән. Осы жағдайда,

жарықшақтың болуы және тотықты қабыршақтың қабатталуы реакциялық бетке оттегінің үздіксіз түсуін қамтамасыз етеді.

Жоғары температураларда реакциялық зонаға оттегінің жеткізілуін тоқтатып әсер ететін, негізінен тотықты қабаттың болуымен шартталған диффузиялық қиындықтар күшіне енеді.

Ішкі диффузия, яғни газды тасқынның ортасынан (ядросынан) сульфидтің бетіне оттегінің масса тасуы қатты және газды фазалардың өзара әрекеттесуінің газдинамикалық шарттарымен анықталады.

Қарапайым жағдайда, тотықты қабат арқылы өтетін сульфид бетін жабатын оттегінің диффузиясын ғана есептегенде, процесс жылдамдығы тотықты қабаттың **X** қалыңдығына кері пропорционал болады (7.14-сурет).

Тотықты қабаттың қалыңдығы өз кезегінде оттегінің парциалды қысымының шамасына, тотықты қабат (**D**) арқылы оның диффузиясының коэффициентіне және реакциялық бетке **S** байланысты:

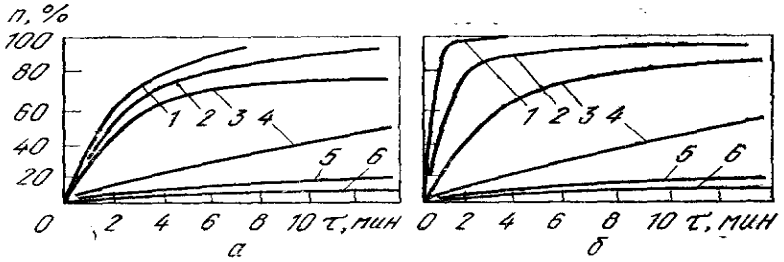
$$X^2 = 2DSp_{O_2} \cdot \exp(-E/RT) \qquad (7.97)$$

Дегенмен, әсер етудің диффузиялық аймағында процесс жылдамдығы оттегі бөлшектерінің диффузиясымен ғана анықталып қоймайтындығын ескеру керек. Сонымен қатар, тотықты қабат арқылы катиондардың қарама-қарсы диффузиясына қоса, сульфидтегі иондардың өтуіне байланысты. Сондықтан сульфидтердің тотығуы кинетикалық теңдеуінің нақты формасы, пайда болатын тотықты қабаттың физикалық қасиеттерін, тотықтыратын сульфидтің табиғаты мен физикалық қасиеттерін (тығыздық, қуыстық, ұсақталу дәрежесі және басқалары), газды тасқынның сипаты мен жылдамдығын және ондағы оттегінің мөлшерін қамтуы қажет.

Әсер етудің өтпелі кезеңі сульфидтердің тұтану температурасына сәйкес келеді. Тұтану температурасы физикалық тұрақты болып саналмайды және бірқатар факторларға: сульфидтердің табиғатына, физикалық және жылуфизикалық қасиеттеріне, оның бөлшектерінің өлшеміне, газды тасқынның (ламинарлы немесе турбулентті) сипаты мен құрамына, жылусыйымдылығына, жылуөткізгіштігіне және

пайда болатын тотықты қабыршақтың тығыздығы мен басқаларына байланысты. Сонымен, мысалы, бөлшектерінің өлшемі 0,05 мм дейін болатын табиғи халькопирит ($CuFeS_2$) 280 ^{0}C температурада, ал 1,0÷2,0 мм өлшемдегісі – 410 ^{0}C температурада тұтанады, сол өлшемдегі сфалерит (ZnS) сәйкесінше 554 және 646 ^{0}C, ал галенит (PbS) – 505 және 750 ^{0}C температурада тұтанады.

Әртүрлі сульфидтерді қозғалмайтын және қайнап жатқан қабатта күйдірудегі тотығу жылдамдығына сульфидтер табиғатының, газдық тасқынның сипаты, реакциялық бет шамасының әсері 7.14-суретте бейнеленді. Осында, 700 °C температурада алынған кинетикалық қисықтар көрсетілген.



7.14-сурет. Әртүрлі сульфидтердің 700 ^{0}C кезінде (*а*) қозғалмайтын және (*б*) қайнайтын қабатта тотығуының кинетикалық қисықтары (*n* – тотығу дәрежесі)

Белгілі болғандай, осы жағдайларда мырыш, никель және кобальттың сульфидтері ауа оттегісімен әсер етудің кинетикалық аймағында өзара әрекеттеседі. Сондықтан олардың тотығу жылдамдығы, қозғалмайтын сияқты қайнаған қабатта да тіпті бірдей болады, яғни газды тасқынның сипаты мен жылдамдығына байланысты емес. Олай болса, негізінен кристалды химиялық айналулар кезеңімен анықталады.

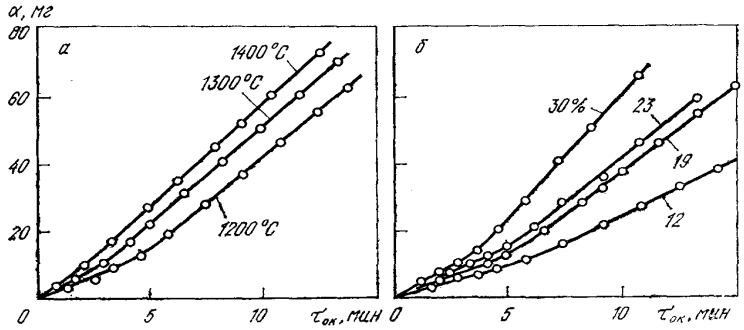
Темір мен мыс сульфидтері диффузиялық режимде тотығады, сондықтан олардың тотығу жылдамдықтары қозғалмайтын қабаттан қайнаған қабатқа өтерде едәуір (2÷3 есе) өседі. Қайнаған қабатта әсер ету бетінің кенет көбеюі мен процестің диффузиялық кезеңінің үдеуі орын алады.

7.9. Сұйық фаза болғандағы Me – S – O жүйесіндегі өзара әрекеттесудің механизмі мен кинетикасының ерекшеліктері

Me–S–O жүйесіндегі сұйық фазаның қатысуымен болатын өзара әрекеттесу штейндерден мыс пен никель алғанда және полиметалды сульфидті шикізатты өңдегендегі басқа пирометаллургиялық процестерде орын алады. Оған қоса, сұйық сульфидтер құрамында оттегі бар газды фазалармен өзара әрекеттесуі сияқты, сульфидті қорытпаның тікелей тотықты қорытпамен өзара әрекетесуі де мүмкін.

Эксперименттік көрсеткіштер мыс, темір және никель сульфидтері қорытпаларының тотығу процесінің механизмін нақтылауға және оның кинетикалық заңдылықтарын анықтауға мүмкіндік береді.

Әртүрлі (12÷30 %) концентрациядағы оттегілік газды фазамен, әртүрлі (1200÷1400 ^{0}C) температураларда тотығатын мыс сульфидінің қорытпасы массасы өзгеруінің кинетикалық қисықтары 7.15, *а* және *б*-суреттерінде көрсетілді.



7.15-сурет. Мыстың сульфидті қорытпасы тотығуының кинетикалық қисықтары: *а* – газды қоспаның құрамында 23 % O_2 болғандағы; *б* – 1200°C температурада

Қисықтар барынша анық екі бөлімге бөлінген, оған қоса олардағы сынық сульфидтің балқу температурасына жақын

(1200 ^{0}C) біршама төмен температураға және газды фазадағы оттегінің жоғары парциалды қысымына көбірек тән (7.15, *б*-сурет). Аса жоғары температураларда және газды фазадағы оттегінің төменірек мөлшерінде сынықтың анықтығы азаяды (7.15, *а*-сурет; қисықтағы цифрлар – % O_2).

Кинетикалық қисықтардағы сынықтар мыстың сұйық сульфидінің тотығу процесінің екі кезеңдік сипатын білдіреді. Бірінші кезеңде күкірттің бос орындарында қорытпа бетімен оттегінің хемосорбциясы жүреді. Бұл бос орындар сульфидті қорытпаны сәйкессіздендірудің (диспропорциялаудың) және қарапайым күкірттің газды фазаға бөлуінің салдарынан пайда болады. Сөйтіп, қорытпада метатұрақты оксисульфидті $Cu_{2+X}O{\cdot}Cu_2S$ түрдегі топталушылық пайда болады. Қорытпадан бөлінген күкірт газды фазадағы оттегімен өзара әрекеттесіп күкіртті газ жасайды. Қорытпада біртіндеп метатұрақты оксисульфидті топталушылықтар жинақтала береді және қарастырылып отырған температуралық мәндердің және сұйықтағы оттегінің ерігіштік шамасының p_{O_2} шегіне жеткенде, тотығу процесі, қорытпада болатын оксисульфидтік топтардың оттегімен қорытпа бетінде Cu_2O жасай отырып, өзара әрекеттесуімен сипатталатын екінші кезеңге өтеді. Пайда болған Cu_2O сульфиді металды мыс пен SO_2 бөлу арқылы әсерленеді.

Жалпы жоғарыда көрсетілген реакциялар мына сызба түрінде жинақталып қорытындыланды:

- реакциялық газды қоспаның тасқыны $p_{O_2} > p_{SO_2}$;

- газ – сульфидті қорытпа бөлігінің үстіндегі газды қабатасты $S_{газ} + 2O_{газ} \rightarrow SO_2$;

- қорытпаның беті

$$\left.\begin{array}{l}\left[Cu_{2+X}S\right]+O_{ГАЗ}\rightarrow\left[Cu_{2+X}O\cdot Cu_2S\right]+\left[Cu_{2-X}S\right]\\ \left[Cu_{2-X}S\right]\rightarrow\left[Cu_{2+X}S\right]+S_{ГАЗ}\\ \left[Cu_{2+X}O\cdot Cu_2S\right]+O_{ГАЗ}\rightarrow\left[Cu\right]+SO_2\end{array}\right\}$$

- қорытпаның көлемі $\left[Cu_{2+X}O\cdot Cu_2S\right]\rightarrow\left[Cu\right]+SO_2$.

Бұл сызба, Cu – S – O жүйесіндегі төмен температуралардағы өзара әрекеттесудің әдеттегі оңайлатылған көріністерімен толық сәйкес келеді:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2; \quad (7.98)$$

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2 \quad (7.99)$$

Мыс сульфиді қорытпасының тотығу процесінің кинетикалық заңдылықтары біріншідегі сияқты, екінші кезеңде де мына теңдеуге бағынады:

$$\omega = -k_0 \exp(-E_a / RT) \cdot p_{O_2} \quad (7.100)$$

мұндағы $\boldsymbol{\omega}$ – қорытпа массасы өзгеруінің меншікті жылдамдығы, кг/(с·м^2);

$\boldsymbol{k_0}$ – жылдамдық тұрақтысы, м/с;

$\boldsymbol{E_a}$ – активтендірудің жуықтаған энергиясы, Дж/моль;

p_{O_2} – газды қоспадағы оттегінің парциалды қысымы, Па.

Тотығудың бірінші кезеңіне активтендірудің жуықтаған энергия мәні 87,9 кДж/моль (1200÷1400 ^{0}C) тең болды, яғни процесс немқұрайды (формалды) диффузиялыларға жатқызылуы мүмкін және процесс жылдамдығына қорытпаның өзара әрекеттесуші компоненттері арасындағы масса алмасу көбірек әсер етеді. Мыстың сұйық сульфиді тотығуының қосынды жылдамдығы қорытпаны диспропорциялау процесінің жүру қарқынымен, газ-қорытпа бөлігінің бетіндегі оттегі хемосорбциясымен және қорытпа көлемінде тотығуда пайда болатын аралық оксисульфидтік фазалар ыдырауымен анықталады.

Өзінің сипаттамалық ерекшеліктерімен темірдің сұйық сульфидінің тотығу процесі үшін де осыған ұқсас механизм ұсынылған. Тотығу процесі құрамында 25,0÷36,6 % S бар темір сульфидінің құрамында 20-дан 100 %-ға дейін оттегі бар газды фазамен өзара әрекеттесуінде кремнеземнің қатысуымен 1200÷1500 ^{0}C температуралық аралықта зерттелді.

Fe–S–O-SiO_2 жүйесіндегі өзара әрекеттесудің макрокинетикасы бойынша эксперименттік деректер негізінде

тотығу өнімдерінің микроскопиялық, рентгенографиялық және рентгенқұрылымдық талдауы бойынша процесті келесі бірізді кезеңдер түрінде көрсетуге болады:

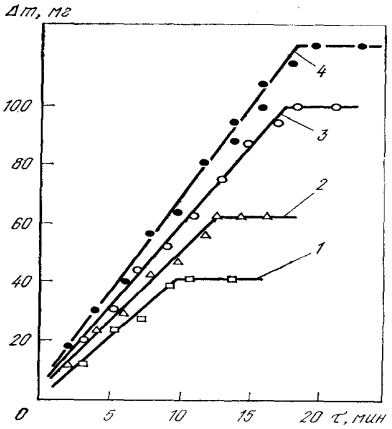
1. Қорытпа бетіндегі оттегінің хемосорбциясы және оның сұйық сульфидтегі еруі.

2. Металл–күкірт байланысын бұзумен бірге жүретін метатұрақты оксисульфидті $FeO_{1+x}\cdot FeS_{1+y}$ тәрізді топталулардың пайда болуы. Осының нәтижесінде қорытпадағы күкірт белсенділігі артып, сульфид диссоциациясы және күкірттің газды фазаға бөлінуі жүреді. Қорытпадан бөлінген күкірт газды фазаның оттегісімен SO_2 дейін тотығады.

3. Оксисульфидті топтамалар газды фазаның оттегісімен өзара әрекеттеседі, ол қорытпада темірдің тотықты немесе оксисиликатты фазаларының пайда болуына және SO_2 бөлінуіне әкеп соғады.

Сульфидті никель қорытпаларының құрамында 26,7 және 21,5 % күкірт пен 6,1 және 21,0 % оттегі бар газды фазамен 1200-ден 1500 °С дейінгі температуралар аралығындағы тотығу процесін зерттеу, өзара әрекеттесудің жылдамдығы шекаралық газды қабаттағы оттегі диффузиясының жылдамдығымен анықталатындығын көрсетті. Оған қоса, тотығу жылдамдығының қорытпаны араластыру дәрежесіне байланысты емес және газды қоспаның көлемдік жылдамдығы шамасының квадрат түбіріне тіке пропорционал екендігі анықталды. Газ-қорытпа бөлімінің шекарасындағы және конденсацияланған фаза ішінде болатын процестер, газды қабаттардың шекарасындағыға қарағанда, үлкен жылдамдықпен жүреді. Кез келген сәтте қорытпа мен оған жапсарлас шекаралас газды қабаттың термодинамикалық тепе-теңдігі орналасып үлгіреді.

Никель сұйық сульфидінің тотығу процесінің сипатты ерекшелігі (өзара әрекеттесу басталған соң, біршама уақыт өткеннен кейін) процестің тоқтауына әкелетін никель қатты тотығының қабыршағы жасалуында екен. Кинетикалық қисықтарда (7.16-сурет) бұл сәт, алаңның пайда болуына сәйкес келеді. Сөйтіп, никельсульфидінің қорытпасы тотығу барысында күкірттен айрылып, металданады және оттегімен қанығады, содан кейін бұл қорытпадан никель қатты тотығының бөлінуіне әкеледі.



7.16-сурет. Мына температуралардағы: 1 - 1200; 2 - 1300; 3 - 1400 және 4 - 1500 ^{0}С(газды фазадағы O_2 – 26,6 %, $\delta_{\hat{I}_2} = 10^5$ Па) никельдің сульфидті қорытпасы тотығуының кинетикалық қисықтары

Me–S–O жүйелерінде сұйық фаза болған жағдайда жүретін өзара әрекеттесу процестерінің қиындығын және осы процестердің жеткіліксіз зерттелгендігін атап өту керек.

7.10. Металдардың сульфидтен редукциясының термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары

Табиғи көмірсутегілік қосылыстар редукциялық реагенттердің шығу көзі болып табылады. Түрлі-түсті металлургияда металдарды олардың сульфидті қосылыстарынан алу үшін көмірсутегілік қосылыстар алдын-ала ерекше бір конверсиялаусыз қолданылуы мүмкін. Газ тәрізді табиғи отын ретінде негізгі компоненті – метан CH_4 болып табылатын табиғи газ қолданылады. Табиғи газды, мұнайды және көмірді конверсиялау арқылы алынатын, дайындалған газ тәрізді реагенттердің құрамында редукционер ретінде көміртегі тотығы (CO) мен сутегі (H_2) болады.

Сульфидтерден металдар редукциясының термодинамикалық бағасы редукциялық реагенттер есебінде көміртегіні, көміртегі тотығын, сутегіні және метанды қолданудың негізін қалайды.

Сульфидті материалдардың редукциясы келесі реакциялар бойынша жүреді:

$$MeS + CO = Me + COS; \quad (7.101)$$
$$2MeS + 0{,}5C = 2Me + 0{,}5CS_2; \quad (7.102)$$
$$MeS + H_2 = Me + H_2S; \quad (7.103)$$
$$MeS + 0{,}25CH_4 = Me + 0{,}25CS_2 + 0{,}5H_2S; \quad (7.104)$$
$$MeS + 0{,}5CH_4 = Me + 0{,}5C + H_2S. \quad (7.105)$$

Осы реакциялар бойынша PbS, FeS, Cu_2S, ZnS сульфидтерден сәйкесінше қорғасын, темір, мыс және мырыштың редукциясы термодинамикалық тұрғыдан мүмкін.

Жоғарыда берілген реакцияларда қолданылған редукционерлерді редукциялық потенциалы бойынша мынадай өсетін тәртіпте орналастыруға болады: CO, C, H_2, CH_4. Қарастырылған реакциялардың ішінде, тек ғана қорғасын сульфидін метанмен редукциялауда ғана Гиббс энергиясы теріс мөлшерімен сипатталады. Мұндағы 1200 К жоғары температурада Гиббс энергиясы теріс болатын (7.105) реакциясының өрбуі көбірек ықтимал.

(7.104) реакциясы бойынша Гиббс энергиясы көбірек оң, ал теріс мөлшеріне 1450 К температурада өтеді. (7.105) реакциясы бойынша қорғасын сульфидінің артықшылықты редукциясында редукционер-метанның қолданылуы толық емес:

$$PbS + 0{,}5CH_4 = Pb + 0{,}5C + H_2S \quad (7.106)$$

Осы жерде тек ғана сутегі қолданылады, ал көміртегі қарапайым зат – күйе ретінде бөлініп, реакцияға қатысушы қатты фазалық компонентердің бетінде коагуляцияланады. Осы жағдайда, газ тәрізді реакцияның өнімі экологиялық жағдайға теріс әсер ететін күкіртсутегі H_2S болып табылады.

Қорғасын металлургиясының тәжірибесінен металды күйіндегі темір мен мыс, қорғасынды оның сульфидінен итеріп шығаруға қабілетті екендігін білеміз. Осы жағдай термодинамикалық есептермен де расталды.

Қорғасын сульфидінің темір және мыспен, сонымен қатар мырышпен өзара әрекеттесулерінің Гиббс энергиясы теріс мөлшерімен сипатталады. Осыған байланысты, темір, мыс, қорғасын немесе олардың тотықтарының қатысуымен құрамында көміртегі бар редукционерлермен қоспада қорғасын сульфидінен қорғасын редукциясының мүмкіндігі талданды.

Процеске деген осындай көзқарас редукционерлерді толық қолдануға және атмосфераға күкіртсутегі бөлінуін жоюға мүмкіндік береді.

Әртүрлі редукционерлермен мүмкін болатын редукциялардың сызбасы төмендегі реакцияларда көрсетіліп отыр:

$$PbS + MeO = Pb + MeS; \quad (7.107)$$

$$PbS + MeO + CO = Pb + MeS + CO_2; \quad (7.108)$$

$$PbS + MeO + 0{,}5C = Pb + MeS + 0{,}5CO_2; \quad (7.109)$$

$$PbS + MeO + H_2 = Pb + MeS + H_2O. \quad (7.110)$$

$$PbS + 0{,}5MeO + 0{,}25CH_4 = Pb + 0{,}5MeS + 0{,}25CO_2 + 0{,}5H_2S; \quad (7.111)$$

$$PbS + MeO + 0{,}25CH_4 = Pb + MeS + 0{,}25CO_2 + 0{,}5H_2O \quad (7.112)$$

Қорғасын сульфидінің артықшылыққа ие редукциясында редукционер-метанның қолданылуы толық емес:

$$PbS + 0{,}5CH_4 = Pb + 0{,}5C + H_2S$$

Осы жерде тек ғана сутегі қолданылып, ал көміртегі қарапайым ретінде бөлінеді. Редукцияның газ тәрізді өнімі – күкіртсутегі. Қорғасынды алу және тазарту (рафинирлеу) тәжірибелерінен (тұндырып балқыту, үздіксіз мыссыздану) металды темір мен мыс қорғасынды оның сульфидінен ысыратындығы белгілі. Бұл берілген термодинамикалық деректермен расталады.

Көрініп тұрғандай, темір, мыс және мырыш тотықтары қатысуымен жүретін қорғасынның оның сульфидінен редукциясы термодинамикалық тұрғыдан алғанда, қарастырылған редукционерлердің кез келгенімен мүмкін. Қажетті стехиометрияны сақтағанда шығатын газдар құрамында көмірқышқыл газ бен судың булары болады, ал уытты күкіртті құраушылары болмайды. Сульфидті материалдардан қорғасынды тікелей алу үшін қажетті тотықтарды процеске қорғасынды қорытпаның үйінді қож немесе тотықтырылған кен түрінде енгізілуі мүмкін.

Түрлі-түсті металлургияның сульфидті шикізаты, әдетте полиметалды және оларда қарастырылған сульфидтер бірге болады. Біріккен редукцияда сульфидтердің өзін көрсетуін, штейнді фазада олардың тепе-теңдігінің концентрациясы қандай

болатындығын анықтау маңызды. Осындай талдау жасау үшін, қорғасын сульфидінің темір, мыс және мырыш металдарымен өзара әрекеттесулерінің термодинамикалық деректерін пайдалануға болады:

$$PbS + Me \leftrightarrow Pb + MeS$$

Осы реакция үшін тепе-теңдік тұрақтысының мөлшері мынадай түрде болады:

$$K_P = \frac{\alpha_{Pb} \cdot \alpha_{MeS}}{\alpha_{Me} \cdot \alpha_{PbS}},$$

осыдан сульфидтер концентрацияларының тепе-теңдік қатынасы анықталады:

$$\frac{\alpha_{MeS}}{\alpha_{PbS}} = K_P \frac{\alpha_{Me}}{\alpha_{Pb}},$$

Қарастырылатын 1500 К дейінгі температураларда сульфидті фазада металды қорғасын, темір және мыс шектеулі еритін конденсацияланған фазалар болып табылады. Талдау үшін сульфидті фаза осы металдармен қанықкан деп аламыз, сонда олардың белсенділігі бірге тең болады, ал сульфидтердің тепе-теңдік концентрациясын анықтау үшін былай жазамыз:

$$\frac{\alpha_{MeS}}{\alpha_{PbS}} = K_P$$

Бұл 1180 К төмен температураларда конденсацияланған мырыш үшін де әділ. 1180 К жоғары температурада мырыш газ тәрізді күйде болады және мырыш пен қорғасын сульфидтерінің тепе-теңдік концентрацияларының қатынасы мына арақатынастан табылады:

$$\frac{\alpha_{ZnS}}{\alpha_{PbS}} = K_P \cdot \alpha_{Zn}$$

$K_P^{Zn} = \frac{P_{Zn}}{\alpha_{Zn}}$ тәрізді мырыш булану процесінің тепе-теңдік тұрақтысынан мырыш белсенділігін анықтауға болады.

Атмосфералық қысым жағдайында мырыштың булануында мырыштың булары бір атмосфераның шамасында пайда болады. Олай болса, мырыш белсенділігін анықтау үшін формула мынадай түрге енеді:

$$\alpha_{Zn} = \frac{1}{K_P^{Zn}}$$

7.1-кестенің деректері сульфид қорытпаларынан қорғасын редукциясы болуының артықшылығын көрсетеді.

Барлық зерттелген температуралар аралығында қорғасын сульфидіне қарағанда, темір, мыс және мырыш сульфидтерінің тепе-теңдік концентрациялары анағұрлым жоғары. Сөйтіп, 1500 К температурада қорғасын сульфидінің концентрациясын темір сульфидінің концентрациясы 17 еседен көп артық жағдайда, темір мен қорғасынның біріккен редукциясы жүруі мүмкін. Мыс пен қорғасынның редукциясына концентрацияның одан да көп, 46 есе артықшылығы қажет. Металды мырыш алу үшін, қорғасын сульфидіне қатысты мырыш сульфидінің концентрациясын 7 есеге артық ету қажет.

Температура көтерілген сайын төмендейтін мырыштың белсенділігі оның редукциясына айтарлықтай әсер етеді. Сөйтіп, 1000÷1400 К температураларда редукцияның көбеюі бойынша, сульфидтер мынадай тәртіппен орналасады: қорғасын, темір, мыс және мырыш.

1500 К және одан көп температурада осы тәртіп өзгеріп, мырыш сульфиді қорғасын сульфидінен кейін тұрады.

1600 К температурада қорғасын мен мырыш сульфидтерінің тепе-теңдік концентрациясы теңгеріледі және қорытпада олардың біріккен редукциясының жүруі мүмкін.

Сульфидтер концентрацияларының тепе-теңдік қатынасынан барлық металдардың біріккен редукциясына жауап беретін полиметалды штейннің тепе-теңдік құрамын анықтауға болады.

1500 К температурада штейннің тепе-теңдік құрамы мынадай:

$$PbS\ 1{,}4;\ ZnS\ 9{,}92;\ FeS\ 24{,}62;\ Cu_2S\ 64{,}06\ \%$$

Сульфидтер қорытпаларынан тотықтардың қатысуымен болатын сульфидтердің көмірсутегілік отын компоненттерімен редукциясының термодинамикалық талдауы металды қорғасынды тікелей алудың түбегейлі мүмкіншілігін көрсетті. Осында, қорғасынды сұрыптап тазартылмаған металға өткізу, мыс пен темірді сульфидтер түрінде штейнде қалдыруға, ал мырышты возгонға (айдалымға) шығарып алуға мүмкіндік болады. Сульфидті фазадағы сульфидтер концентрацияларының барынша жоғары тепе-теңдік арақатынасы, тепе-тең штейндегі қорғасынның төмен және мыстың жоғары мөлшері, балқу температураларындағы металды мырыш буларының жоғары серпімділігі осы өнімдер бойынша металдар сұрыпталуының қолданымды дәрежесін көрсетеді.

Сульфидтердің редукциялық реакцияларының термодинамикалық талдауы табиғи газдың негізгі компоненті – метанның анағұрлым күшті редукционер екендігіне куә.

Тотықтар қатысуымен жүретін сульфидтердің редукциясында қатты көміртегіге қарағанда, газ тәрізді редукционер артығырақ және оны балқымаға бергенде ваннаның қарқынды барботаждануы қамтамасыз етіледі. Бұл тыныш ваннада қабатқа бөлініп кететін, сульфидтер мен тотықтардың жанасуын жақсартады. Отынның барлық газ және сұйық түрлерінен табиғи газ біршама арзан және өнеркәсіптік қолданыс үшін қолжетімді келеді. Балқыманы барботаждау шартына тән оны ауасыз қыздырғанда, газдардағы көмірсутегінің термиялық ыдырауынан сутегі біраз көлемде пайда болады. Осы түсініктен редукция процестерін әрі қарай талдауға табиғи газдың негізгі компоненті - метан және оның термиялық диссоциациясының өнімі –сутегі қабылданды.

Сульфидтер отынның көміртегілік және сутегілік құрамдарымен редукциясы газдарға күкірткөміртегі мен күкіртсутегі бөлу арқылы бірге жүреді. Олар сөзсіз редукциялық реакциялардың жүруін сипаттайды, себебі процесте басқа газдар бөлінбейді. Бұл сульфидтер редукциясының процестерін зерттеу

үшін, тәжірибе барысында кез келген уақытта алынған сынаманың азғана мөлшерінен (1÷5 мл) газдың кез келген компонентінің концентрациясын азғантай талдау мерзімінде және жоғары дәлдікпен тікелей өлшеуге болатын газдардың хроматографиялық талдауын қолдануға мүмкіндік береді. Осының есебінен реакциялық кеңістіктің көлемін едәуір азайтуға болады. Бұл тепе-теңдіктің орнау уақытын қысқартып, әрекеттескен заттардың үлесін азайтады. Ал, сондықтан тәжірибе барысында материалдардың құрамын тұрақтандырады және эксперимент нәтижелерінің дәлдігі көтеріледі.

Газдардың хроматографиялық талдауларының ішінде ең көп таралғаны газ-тасымалдаушыны (элюент) қолданатын, талдауға жататын газ компоненттерінің (сорбаттардың) кез келгенінен нашар сорып сіңіретін (сорбирлейтін) және детектордың жоғары сезімталдығын қамтамасыз ететін айқындауыш әдісі болып табылады.

Осы жағдайда, жылуөткізгіштігі бойынша детекторы бар және газ тасымалдаушысы – гелий болатын хроматограф ең қолайлысы болып отыр. O_2, CO_2, COS, H_2S, CS_2, SO_2 газдарын бөлу үшін сорбент ретінде силикагель ұсынылады. CH_4, H_2, CO газдарының бөлінуі көмірде немесе 5А және 13Х елеуіштерде табысты жүзеге асырылады.

Жалпы жағдайда, хроматограмма бойынша қоспадағы талданатын газдың концентрациясы биіктік ***(h)*** немесе шыңның ауданы ***(F)*** бойынша анықталады:

$$C_i = K_h \cdot h$$

немесе

$$C_i = K_F \cdot F,$$

мұндағы $\boldsymbol{C_i}$ – қоспадағы і-ші компоненттің концентрациясы; $\boldsymbol{K_h}$ немесе $\boldsymbol{K_F}$ – концентрацияға биіктікті немесе шыңның ауданын қайта есептеу коэффициенттері. Олар газдардың қасиеттерімен және талдау жүргізілу шарттарымен, соның ішінде детектордың сезімталдығы, газтасымалдаушының шығыны, температурасы және басқалары арқылы анықталады.

Сандық хроматографиялық талдаудың дәлдігі, қайта есептеу коэффициенттерін ($\boldsymbol{K_h}$ *немесе* $\boldsymbol{K_F}$) әрбір жағдайға дұрыс,

анағұрлым тиімді әдіспен анықтауға айтарлықтай тәуелді келеді. Сандық нәтижелерін алу үшін негізінен, жеке-дара (абсолюттік) калибровканың, ішкі нормалау және ішкі стандарт әдістерін қолданады. Жеке-дара калибрлеу әдісі биіктіктің немесе шың ауданының дайындалған қоспадағы (белгілі құрамдағы) газдың концентрациясына байланыстылығын, хроматографиялық талдауды қатаң белгілі бір шарттарда жүргізгендегі эксперименттік анықтауына негізделген. Ол барынша оңай, оның дәлдігі калибрленген қоспалар дайындығының дәлдігімен анықталады. Дегенмен, таза газдарды, мысалы: CH_4, CS_2 дайындау едәуір қиындық туғызады.

Ішкі нормалау әдісі қоспа компоненттерінің концентрациялары арасындағы қатынасты анықтауға негізделген. Осы әдісті қолданудың шарты барлық компоненттерді бөлек-бөлек хроматограммада тіркеу болып табылады. Есептеу детектордың берілген газға (K_i) сезімталдығының салыстырмалы коэффициенттеріне биіктіктің немесе шың ауданының барлық көбейтіндісінің қосындысын 100 %-ға келтіруден тұрады.

Онда бастапқы газдың концентрациясы мына формуламен анықталады:

$$C_i = \frac{K_i \cdot h_i}{\sum_1^n K_i \cdot h_i}$$

Көптеген газдар үшін салыстырмалы коэффициенттер белгілі немесе жеке-дара калибрлеу әдісімен анықталады. Бұл әдісті қолдану газды қоспаның барлық компоненттерін міндетті түрде бөлумен шектеледі, оған көп жағдайда талдаудың бір шарттарында қол жеткізу мүмкін болмай қалады. Одан басқа, ол белгісіз компоненттері бар немесе кейбір компоненттер үшін шыңдарының орналасу жері белгісіз газдардың талдауына қолдануға жарамайды.

Қорғасын сульфидін метанмен редукциялаудың екі реакция бойынша өту мүмкіндігін термодинамикалық талдау көрсетті:

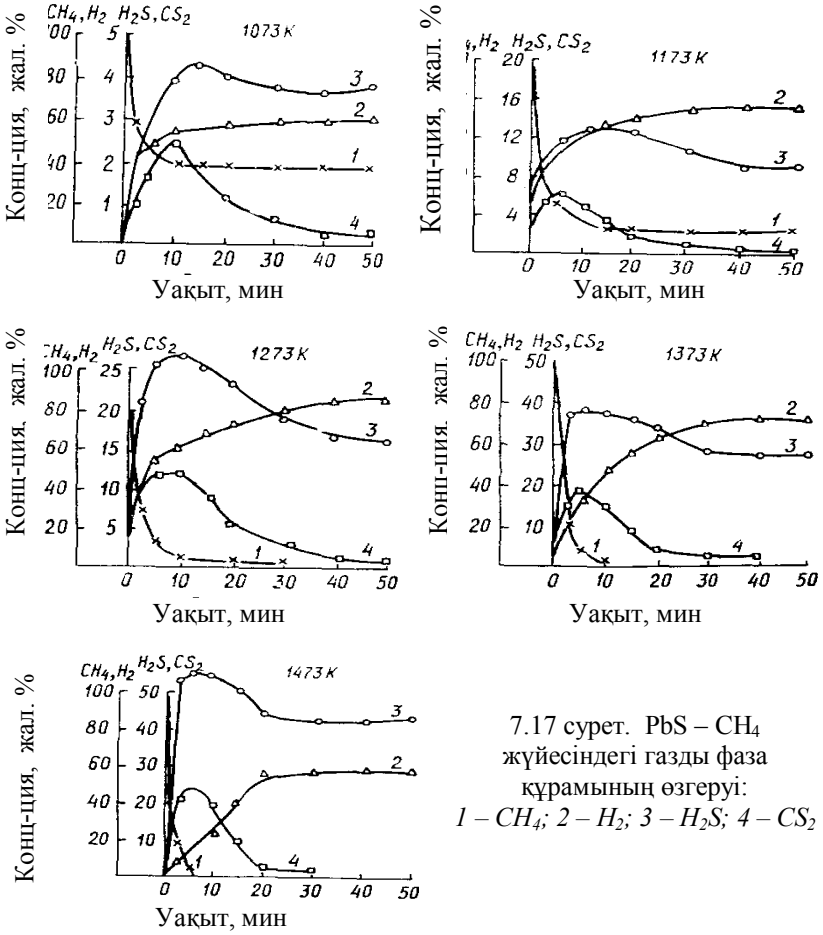
$$PbS + 0{,}25CH_4 = Pb + 0{,}25CS_2 + 0{,}5H_2S; \qquad (7.113)$$

$$PbS + 0{,}5CH_4 = Pb + 0{,}5C + H_2S \qquad (7.114)$$

Гиббс энергиясы мөлшерінің терістігі, 1450 К жоғары температурада (7.113) реакциясы үшін, ал 1200 К жоғары

температурада (7.114) реакциясында байқалады. Сонымен қатар, осы температураларда көміртегі мен сутегінің бөлінуімен метанның термиялық диссоциациясы мүмкін.

Осы қосынды процестер бойынша жүйенің ақырғы тепе-теңдік күйіне эксперименттік растау бар. Зерттеулер 1073÷1473 К температураларда, стехиометрияға PbS сәйкес келетін сульфидтермен жүргізілді. Газды фазаның компоненттері концентрациясының уақыт өтуіне байланысты тепе-теңдік орнағанша өзгеруі 7.17-суретте көрсетілген.



7.17 сурет. PbS – CH_4 жүйесіндегі газды фаза құрамының өзгеруі:
1 – CH_4; 2 – H_2; 3 – H_2S; 4 – CS_2

Тәжірибе басталуының бірінші 30÷40 минутында газды фазаның құрамы елеулі өзгеретіндігін тепе-теңдік орнау динамикасының талдау деректері көрсетеді. Осы уақытта метан концентрациясы азайып, сутегі көбейеді. Күкіртсутегі мен күкірткөміртегі концентрациялары газды фазада біршама ең максимумға жетіп, экспонент бойынша азаяды. Концентрацияның өзгеру екпіні температура көтерілген сайын көбейеді.

Тәжірибе барысында метан концентрациясының азаюы, оның қорғасын сульфидін редукциялауға кететін шығынымен, сонымен қатар термиялық диссоциациямен байланысты. Бұл газдағы сутегі концентрациясының бірмезгілде көтерілуімен дәлелденеді.

Газдардағы күкіртсутегі концентрациясының көтерілуі және содан кейін түсуі метанның қорғасын сульфиді үшін анағұрлым белсенді редукционер екендігіне куә бола алады. Тәжірибе басында метан концентрациясы анағұрлым жоғары болып (жүйе таза метанмен толтырылды), ол өз кезегінде, күкіртсутегінің жоғары концентрациясын жасайды. Сосын метанның ыдырауына және оның газдарда сутегіге ауысуына қарай, күкіртсутегінің концентрациясы төмендейді және метан мен сутегінің белгілі бір тепе-теңдік концентрацияларына сәйкес келетін тепе-теңдік орнайды. Осындай жағдай, сульфидтердің редукциялық реакцияларының термодинамикалық есептерінің нәтижелерімен сәйкес келеді.

Тәжірибе барысындағы күкірткөміртегінің ұқсас жүрісі, бір жағынан оның диссоциациясының өнімі - көміртегіге қарағанда, метанның жоғары редукциялық қабілетін тағы да дәлелдейді, ал екінші жағынан газдардағы сутегінің көтерілуіне қарай, оның күкірткөміртегімен өзара әрекетінің реакциясы мына сызба бойынша жүріп, маңыздырақ бола бастайды:

$$H_2 + 0{,}5CS_2 \leftrightarrow 0{,}5C + H_2S \qquad (7.115)$$

Осындай реакцияның оңға қарай жылжу мүмкіндігі Гиббс энергиясы мөлшерінің терістігін білдіреді: 1000 К – 31,02 кДж, 1200–20,35, 1400–9,61 және 1500–4,22. Осының есебінен газдардағы күкірткөміртегінің тепе-теңдік концентрациясы 0,1 % аз болып тұрақтайды.

Қорғасын сульфидін метанмен қалпына келтіргендегі газдардың тепе-теңдік құрамы 7.1-кестеде және 7.18-суретте берілген.

Көрініп тұрғандай, 1200÷1300 К жоғары температурада қорғасын сульфидінің редукциясында газдардың тепе-теңдік құрамы сутегі мен күкіртсутегіден тұрады, метан мен күкірткөміртегі толық ыдырайды.

Газдардағы күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясы температура өскен сайын көбейеді және 1473 К температурада оның шамасы 40 % асады.

7.1-кесте

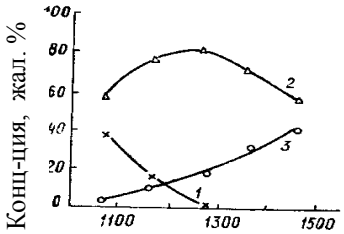
Қорғасын сульфидінің метанмен редукциясындағы газдардың тепе-теңдік құрамы, жал. %

Газдардың компоненті	Температура, К					
	973	1073	1173	1273	1373	1473
CH_4	64,40	37,60	12,30	0,90	0,40	-
H_2	34,29	58,56	78,37	83,30	72,50	59,40
H_2S	1,12	3,74	9,30	15,80	27,10	40,60
CS_2	0,19	0,10	0,03	-	-	-

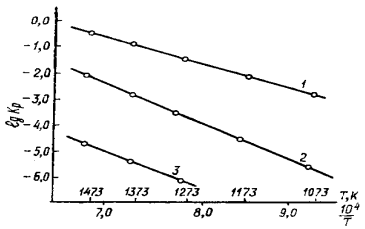
1250÷1400 К температураға дейін газдардағы сутегінің концентрация-сы өсіп, содан кейін төмендейді. Бұл метан диссоциациясы есебінен сутегінің пайда болуы және оның қорғасын сульфиді мен күкірткөміртегімен өзара әрекетіне қолданылуы сияқты екі процестің қарама-қарсы әсерімен байланысты. Едәуір төмен температураларда температураның өсуімен, сутегінің парциалды қысымының артуы, оның сульфидпен және күкірткөміртегімен өзара әрекетінің реакция-лары бойынша төмендеуіне қарағанда, метан диссоциациясы-ның реакциясы бойынша жоғары.

Температураны 1300 К жоғары көтергенде, керісінше тұтану реакциялары бойынша сутегінің тепе-теңдік концентра-циясының төмендеу қарқыны, оның метаннан пайда болу реакциялары бойынша көбеюіне қарағанда көп болады. Бұл ақырында, сутегі концентрациясын төмендетуге және тепе-тең газдағы күкіртсутегі концентрациясының тиісті көтерілуіне әкеледі.

Қорғасын сульфиді редукциясы реакциясының нәтижелерін талдау арқылы, уақыт бойынша газдар құрамының өзгеру динамикасында оқып білу, тәжірибелік тұрғыдан маңызды қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Редукционердің, мысалы, негізгі компоненті метан болып табылатын табиғи газдың қолданылу дәрежесін көтеру үшін, метанның ыдырау жылдамдығына қатысты, оның тікелей редукциясының жылдамдығынан асып түсетін жағдайды қамтамасыз ету қажет. Сульфидтердің метанмен редукциясы гетерогенді процесс болғандықтан, бұл мәселені әрекеттенетін фазалардың түйісу беттерін көбейту және диффузиялық кедергілерді азайту арқылы шешу мүмкін. Осы үшін редукция процесін сульфидтерді балқытқаннан кейін жүргізу және тікелей балқымаға табиғи газды бере отырып, балқытылған астауды (ваннаны) қарқынды барботаждау қажет.



7.18-сурет – Қорғасын сульфидін метанмен редукциялағандағы газдардың тепе-теңдік концентрацияларының температурадан тәуелділігі: *1 – CH_4; 2 – H_2; 3 – H_2S*



7.19-сурет – Тепе-теңдік тұрақтысының кері температурадан логарифмдік тәуелділігі: *1 – PbS, 2 – $Fe_{0,97}S$, 3 – $C_{1,99}S$,*

Қорғасын сульфидін метанмен редукциялау реакциясын зерттеу, температураны көтергенде жүйедегі тепе-теңдік метанның және күкірт-көміртегінің толық ыдырауына және сутегі мен күкіртсутегі ретіндегі газдардың тепе-теңдік құрамының орнығуына бағытталғандығын көрсетті. Осыған байланысты, күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясын әрі

қарай анықтау сульфидтің сутегімен өзара әрекеттесуінде жүргізілді.

Зерттеулер 1073÷1473 К температураларда PbS, $Fe_{0,97}$ S, $C_{1,99}$ S стехиометрия бойынша синтезделген қорғасын, темір және мыс сульфидтерімен жүргізілді.

Сульфид-сутегі жүйесіндегі тепе-теңдік келесі реакциялар арқылы беріліп отыр:

$$PbS + H_2 \leftrightarrow Pb + H_2S; \qquad (7.116)$$

$$Fe_{0,97}S + H_2 \leftrightarrow 0,97Fe + H_2S; \qquad (7.117)$$

$$Cu_{1,99}S + H_2 \leftrightarrow 1,99Cu + H_2S. \qquad (7.118)$$

Газдардың тепе-теңдік құрамы мен тепе-теңдіктің шартты тұрақтысының мөлшері $K_P = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ 7.1-кестеде көрсетілген. Сульфидтердің редукциялық процестері тепе-теңдік тұрақтысының температуралық тәуелділігі 7.19-суретте көрсетілген.

Температура көтерілген сайын, газдардағы күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясы және сульфидтер редукциясы процесінің тепе-теңдік тұрақтысы көбейеді, яғни температура көтерілуімен реакцияның тепе-теңдігі металл алу жағына қарай ығысады.

Күкіртсутегі тепе-теңдік концентрациясы мен тепе-теңдік тұрақтысының анағұрлым жоғары мөлшері қорғасын сульфидінің редукциясында байқалады. Ендеше 1473 К температурада күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясы 38,1 жал. % жетеді. Бұл қорғасынды оның сульфидінен алу мүмкіндігін көрсетеді. Күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясы темір сульфидінікінен біршамаға және мыс сульфидінікінен екі шамаға төмен.

Бұл полиметалды штейндерден металды қорғасынды сұрыптап (селективті) алу мүмкіндігін растайды.

Тепе-теңдік тұрақтысының логарифм мөлшерінен сульфидтердің редукция процесінің Гиббс энергиясын есептеуге болады:

$$\Delta Z = -RT\ln K_P$$

Есептеулердің нәтижелері 7.2-кестеде берілген.

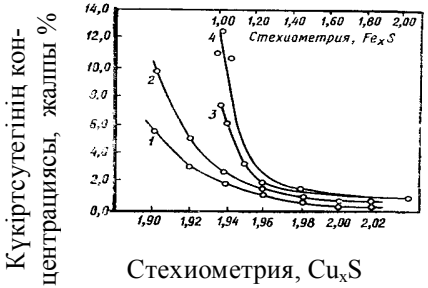
7.2-кесте

Қорғасын, темір, мыс сульфидтерінің сутегімен редукциясындағы Гиббс энергиясының мөлшері, кДж/моль

Температура, К	PbS	$Fe_{0,97}S$	$Cu_{1,99}S$
1073	+25,08	+50,47	-
1173	+21,22	+44,83	-
1273	+16,79	+36,81	+65,28
1373	+11,48	+31,43	+62,50
1473	+5,95	+36,00	+57,58

Беріліп отырған деректер термодинамикалық есептермен алынғандарға сәйкес келеді. Гиббс энергиясының эксперименталдық шамасының азаюына, температура өсуінің анағұрлым күшті әсері, біртектіліктің (гомогендіктің) күкіртті жағында синтезделіп дайындалған сульфидтердің басқа стехиометриясымен түсіндірілуі мүмкін.

7.20-суретте әртүрлі стехиометриямен мыс және темір сульфидтерінің сутегімен редукциясы кезіндегі газдардағы күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясының тәуелділігі көрсетілген.



7.20-сурет. Сутегімен редукция кезінде газдардағы күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясына сульфидтер стехиометриясының әсері:
1 – Cu_XS, 1373 К;
2 –Cu_XS, 1473 К;
3 – Fe_XS, 1373 К;
4 – Fe_XS, 1473 К

Келтірілген нәтижелер сульфидтің физика-химиялық қасиеттеріне стехиометрияның едәуір әсер ететінін растайды. Сонымен, мыс сульфидінің синтезінде Cu_2S стехиометрияға сәйкес, күкірт сутегінің тепе-теңдік концентрациясы сутегімен қоспада, 1473 К температурада 0,7 жалпы % құрайды.

Стехиометрияны 0,1 өзгерткенде $Cu_{1,99}S$ сульфиді үшін көмірсутегінің тепе-теңдік концентрациясы сол температурада он еседен көп өсіп 9,5 жал. % жетеді.

Темір сульфидіне де осындай стехиометрияның күшті әсері тән. Қатаң белгілі стехиометриямен зерттеу жүргізу үшін, сульфидтерді мұқият дайындау қажеттігін осы деректер көрсетіп тұр.

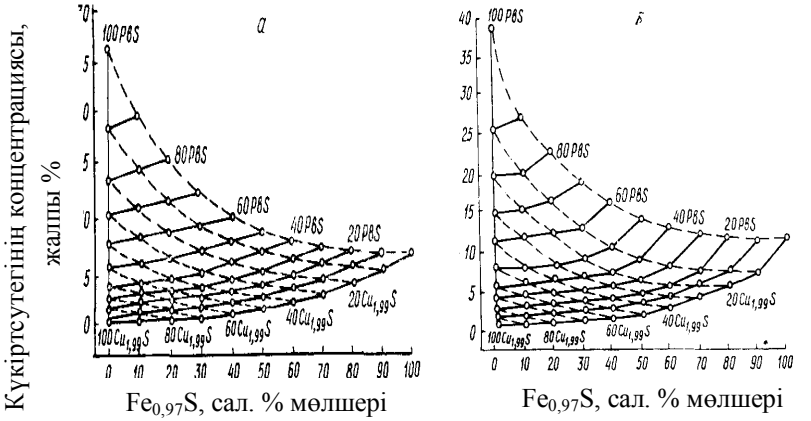
Металлургиялық өндіріс жағдайында қарастырылған сульфидтер бір фазаны – полиметалды штейнді құрайды. Осы жүйелер қасиеттерінің Рауль заңдарынан ауытқушылығы бар және аддитивтілік бойынша анықталмайды. Осыған байланысты, жалған үштік жүйесінің шегінде қорғасын, мыс және темір сульфидтері қорытпасына сутегімен өзара әрекетінде тепе-теңдіктің зерттеулері жүргізілді.

7.20-суреттің деректері, қорғасын, темір және мыс сульфидтерінің қорытпасына сутегімен әсер еткенде күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациялары Рауль заңынан теріс ауытқуда болады.

Тіпті, қорғасын сульфидіне азғантай темір және мыс сульфидтерін қосқанда, күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясын кенеттен тез төмендетеді. Сонымен, 1473 К температурада 10 % темір сульфидін қосу күкіртсутегі концентрациясын 38,1 %-дан 26,4-ке дейін түсіреді. Күкіртсутегі тепе-теңдік концентрациясына мыс сульфиді одан да бетер әсер етеді. 10 % мыс сульфидінен және 90 % қорғасын сульфидінен тұратын қорытпада, 1473 К температурада газдардағы күкіртсутегі концентрациясы 25 % құрайды.

Мыс және темір сульфидтерінің анағұрлым күшті әсері, қорытпадағы олардың концентрациясын 40÷50 % дейін көтергенде байқалады, осында газдардағы күкіртсутегінің концентрациясы, тіпті сәйкес келетін таза сульфидтердің үстіндегі концентрациялардың деңгейіне дейін төмендейді. 1373 К температураға да осындай заңдылықтар ұқсас келеді. Қорытпалардың қажетті құрамдары ертеректе көрсетілген стехиометриясы арқылы алдын-ала синтезделген сульфидтерден берілген пропорцияда араластыру және одан кейін тепе-тең газдардың атмосферасында қорыту арқылы дайындалды.

Зерттеулердің нәтижелері 7.21-суретте көрсетілген.



7.21-сурет. 1373 температурадағы (*а*) PbS – $Fe_{0,97}$ S – $C_{1,99}$S және 1473 температурадағы (*б*): *1 – PbS – $Fe_{0,97}$ S, 2 – $C_{1,99}$S – $Fe_{0,97}$ S жүйедегі күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясы*

Осында үзік (штрихті) сызықтармен мыс сульфидінің тұрақты мөлшерінде қорғасын мен темір судьфидтерінің өзара алмасуы есебінен күкіртсутегі концентрациясының өзгеруі көрсетілген.

Тұтас сызықтармен қорғасын сульфидінің тұрақты мөлшерінде (0-ден 90 % дейін) темір мен мыс сульфидтерінің өзара алмасуы есебінен күкіртсутегі концентрациясының өзгеруі көрсетілді. Шеткі бұрыштық нүктелер таза сульфидтер үстіндегі күкіртсутегі тепе-теңдік концентрациясына сәйкес келеді.

Келтірілген материалдардан көретініміз, сульфидті қорытпалардан металл, мысалы, қорғасын редукциясы, таза сульфидтерге қарағанда анағұрлым қиындау. Құрамында шамамен бірдей сульфидтері бар қорытпалардың үстіндегі газдардағы күкіртсутегінің тепе-теңдік концентрациясы, қорғасынның таза сульфидінің үстіндегіге қарағанда 3÷3,5 есе аз.

Әртүрлі құрамдағы сульфидтер қорытпаларының үстіндегі күкірт-сутегінің тепе-теңдік концентрацияларының едәуір айырмашылығы және қорытпада қорғасын сульфидін көтергендегі олардың көбеюі, қорғасын редукциясының артықшылығын көрсетеді.

Технология жүргізу шарттарын таңдауға, қорғасынның сұрыпты редукциясы бар және штейнде темір мен мыс

сульфидін қалдыра отырып, алынған сандық айырмалары толық жеткілікті.

Сульфидтер редукциясының кинетикалық заңдылықтары

Сульфидтің редукционермен өзара әрекетінің жылдамдығы уақыт бірлігінде күкіртсутегінің, ал кейбір жағдайларда күкірткөміртегінің сандық бөлінуі бойынша анықталады. Редукциялық процестердің жылдамдығын мына теңдеумен бағалауға болады:

$$\mathbf{V = K \cdot C \cdot V_Г},$$

мұндағы $\mathbf{V_Г}$ – уақыт бірлігінде кететін газдардың саны;

С – кететін газдардағы бақыланатын компоненттердің концентрациясы;

К – өлшемдіктердің қайта есептеу коэффициенті.

Процесс аяқталған соң химиялық, рентгенқұрылымдық, микроскопиялық талдаулар бойынша реакцияның қатты өнімдерін, қалдықтың фазалық құрамын құруға мүмкіндік бере отырып, анықтауға болады. Талдаудың нәтижелері математикалық статистика әдістерімен өңделеді.

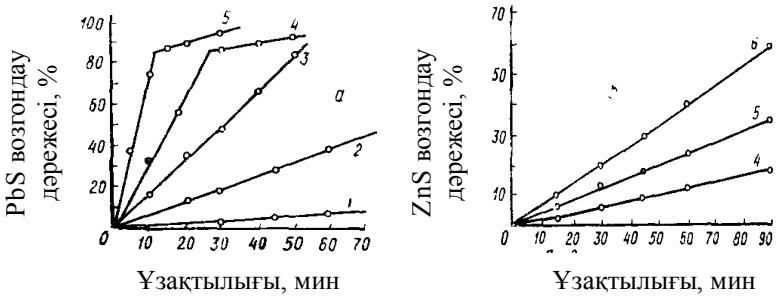
Эксперименттік деректер қорғасын мен мырыш сульфидтерінің возгонкасының (төте булануы) жоғары жылдамдығын көрсетеді. Осы сульфидтер возгонкасы және редукция процестерінің сандық заңдылықтарын салыстыру редукция механизмін толығырақ көрсетуге мүмкіндік береді. Атап айтқанда, ұшып кету және активтендіру энергиясы болып көрінген шама жылдамдығының температураға тәуелділігі, аргон, тотық және көміртегінің екітотығы мен күкіртті ангидридтің атмосферасындағы қорғасын сульфиді возгонкасының механизміне ұқсастығын көрсетеді.

Қорғасын сульфидін возгондаудың жылдамдығына газды фаза құрамының өзгеруі болмашы әсер етеді; оның жылдамдығы мен ұшып кету дәрежесін анықтаушы негізгі фактор температура болып табылады.

1373÷1573 К температурада күкіртті мырыштың ұшып кету жылдамдығының айырмашылығы сол, осындай қорғасын сульфиді үшін газды фазаның құрамына аса жоғары дәрежеде тәуелді келеді. Редукциялық газдардың атмосферасындағы күкіртті мырыштың ұшып кетуінің салыстырмалы анағұрлым жоғары жылдамдығы, сульфидтің ұшып кетуімен қатар, оның газды фазаға айнала отырып, металды мырыш жасау редукциясының жүруімен түсіндіріледі.

Біз редукция процесінің шарттарымен салыстырылатын, қорғасын мен мырыш сульфидтерінің аргон атмосферасындағы возгондау жылдамдықтарына бағалау жүргіздік (7.22-сурет). Сонда анықталғаны, 1200 К жоғары температурада сульфидтердің елеулі возгондалуы (төте буланuы) жүреді.

Тәжірибе ұзақтығын көбейтумен және температураны көтерумен сульфидтердің возгондалуының дәрежесі өседі. 1573 К температурада 10÷15 мин ішінде қорғасын сульфиді тіпті толық ұшып кетеді. Осы температурада 90 минуттан кейін, мырыш сульфидінің возгондалу дәрежесі 62 %-ға жетеді.



7.22-сурет. Тәжірибенің ұзақтығы мен температураға байланысты қорғасын (*а*) мен мырыш (*б*) сульфидтерінің возгонкасы дәрежесінің өзгеруі, К:
1 – 1173; 2 – 1273; 3 – 1373; 4 – 1473; 5 – 1523; 6 – 1573

Қорғасын сульфидінің возгондалу сызықтарындағы бетбұрыстар, диссоциация реакциясының $PbS \leftrightarrow Pb + 1/2S_2$ нәтиже-

сінде пайда болатын металды қорғасынның едәуір елеулі булануының басталуына сәйкес келеді.

Аргон атмосферасында қорғасын мен мырыш сульфидтерінің возгондалуы нөлдік қатардың (деңгейдің) $\alpha=K\tau$ теңдеуімен өрнектеледі. Эксперименттік деректер негізінде зерттелетін сульфидтердің возгондалу процесінің жылдамдықтар тұрақтысын есептеуге болады. 7.3-кестеде есептеулердің деректері жинақталған.

7.3-кесте

Аргон атмосферасында сульфидтер возгондалу процестерінің жылдамдықтар тұрақтысы

Т, К	PbS		ZnS	
	lgK	K	lgK	K
1173	-2,78	$1{,}660 \cdot 10^{-3}$	-	-
1273	-2,19	$6{,}457 \cdot 10^{-3}$	-	-
1373	-1,77	$1{,}698 \cdot 10^{-2}$	-	-
1473	-1,46	$3{,}467 \cdot 10^{-2}$	-2,66	$2{,}188 \cdot 10^{-3}$
1573	-	-	-2,39	$4{,}074 \cdot 10^{-3}$
1673	-1,14	$7{,}244 \cdot 10^{-2}$	-2,22	$6{,}026 \cdot 10^{-3}$

Жылдамдық тұрақтысының келтірілген шамалары температура көтерілуіне байланысты қорғасын мен мырыш сульфидтерінің возгондалу жылдамдығы өсетіндігін көрсетеді.

Қорғасын сульфидінің возгондалуына қарағанда, күкіртті мырыштың ұшып кету жылдамдығының тұрақтысы бір тұтас шамаға төмен. Сондықтан көрсетілген қосындылардың редукциясында қорғасын мырышқа қарағанда, көп мөлшерде булы фазадан редукцияланады.

Жоғарыда берілген деректер негізінде Аррениус теңдеуі бойынша сульфидтердің возгондалу процестерінің активтендіру энергиясы болып көрінген шама анықталды. Сонымен қорғасын сульфиді үшін алынғаны:

E_1 = 156,6 (1173÷1373 К); E_2 =130,2 (1373÷1573 К), кДж/моль.

Аргон атмосферасындағы қорғасын сульфидінің возгондалу процесінің активтендіру энергиясы болып көрінетін шаманың өзгеруі, оның 1390 К температура төңірегінде балқуымен шартталған, ол булану шарттарын өзгертеді. Қорғасын сульфидінің возгондалу процесінің активтендіру энергиясы болып көрінетін шама 195,5 кДж/моль тең.

Сульфидтердің возгондалуы эндотермиялық процесс болып табылады, ондағы қуып шығарылған заттардың саны, возгондаудың кері пропорционал тәуелділіктегі меншікті жылуымен байланысты болады. Басқа сөзбен айтқанда, осы жағдайда возгондау процесі тікелей жылу алмасу шарттарына тәуелді. Мырыш сульфидін возгондауға 288 төңірегінде, қорғасынның қатты сульфидіне – 252 және қорғасынның сұйық сульфидіне – 229 кДж/моль шамасында жылу алмасу қажет болады. Екі сульфид үшін осы деректерді алынған кинетикалық сипаттамалармен салыстыру олардың өзгеруінің заңды сипатын растайды.

Қорғасын, мырыш, мыс және темір сульфидтерінің редукциялық реакциясының жылдамдықтары 1173÷1573 К температуралар аралығында зерттелді. 7.4-кестесінде алынған деректер жинақталып беріліп отыр. Қорғасын, мырыш, мыс және темір сульфидтері редукцияларының дәрежесі тәжірибе уақытын, температурасын көбейтумен заңды түрде өседі. Сульфидтер редукция дәрежесінің азаюы бойынша мынадай қатар түзейді: қорғасын, мырыш, темір, мыс.

Қорғасын сульфидін сутегімен редукциялау және бейтарап атмосферада возгондау деректерін салыстырғанда анықталғаны: 1473 К төмен температурада бірдей жағдайдағы редукция дәрежесі возгондау дәрежесінен артық, ал 1473 К жоғары температурада кері тәуелділікте болады.

Сөйтіп, қорғасын сульфидінің редукциясы төмен температураларда газды фазада редукция процесінің біршама бастапқы өрбуімен, негізінен газ-қатты бөлімнің бетінде жүреді. Сульфидтің балқу температурасынан артық температураларда реакция негізінен газды фазада жүреді.

7.4-кесте

Әртүрлі (К) температуралардағы қорғасын, мырыш, темір, мыс сульфидтерінің сутегімен (%) редукциясының дәрежесі

Тәжірибе ұзақтығы, мин	1173	1273	1373	1473	1573
	Қорғасын сульфиді				
10	8,55	14,53	25,64	34,19	49,57
20	19,66	32,05	53,33	67,52	82,48
30	31,62	49,57	73,50	85,90	95,30
40	43,50	63,25	85,90	94,44	99,90
50	53,85	75,21	92,31	98,29	-
60	62,39	82,05	96,58	-	-
	1373	1423	1473	1523	1573
	Мырыш сульфиді				
15	1,49	3,96	6,44	9,90	16,04
30	3,96	7,43	12,38	20,79	29,70
45	5,94	9,90	19,80	29,70	45,05
60	7,43	15,05	26,24	41,58	61,49
90	11,39	21,09	37,82	61,19	90,20
	1273	1373	1473	1523	1573
	Темір сульфиді				
10	0,33	1,47	4,60	5,80	7,53
20	0,84	3,24	8,20	9,78	12,04
30	1,17	5,07	11,37	13,88	16,31
40	1,67	7,06	15,05	17,23	19,57
50	2,17	8,96	17,06	18,11	22,28
60	2,73	10,87	19,23	22,24	24,80
	1173	1273	1373	1473	1573
	Мыс сульфиді				
10	0,18	0,46	0,92	1,22	1,57
20	0,38	0,85	1,74	2,25	3,06
30	0,46	1,25	2,60	3,23	4,20
40	0,61	1,76	3,40	4,20	5,35
50	0,76	2,06	4,05	5,22	6,57
60	0,88	2,41	4,93	6,19	7,68

Бұл металдың майда тамшыларының (корольки) және возгонкада қорғасын сульфидінің жартылай болуымен расталады.

Қорғасын сульфидін сутегімен редукциялау жылдамдығы бойынша эксперименттік деректерін және оның өзгерісінің сипаты 7.13-суретте көрсетіледі.

1173÷1273 К температураларда сульфидтің сутегімен өзара әрекеті қашан да бірдей, ал анағұрлым жоғары температураларда редукция реакциясы ең жоғары жылдамдықпен басталып, тәжірибе ұзақтығына қарай сызықты азаяды.

Осы жағдайдағы реакция жылдамдығының төмендеуі, сульфид бетіне газ-редукционерді жеткізуді және оның булануын қиындататын металды қорғасын сұйық фазасының елеулі көлемінің пайда болуымен түсіндіріледі. Одан басқа, металды қорғасын сұйық фазасының көбеюі, сонымен қатар температураның көтерілуімен қорғасын сульфидінің балқуы олардың арасында ерітінді пайда болуына әкеп соғады.

Осы жағдайда редукция процесінің жылдамдығына, сол сияқты, редукция процесі өскен сайын азаятын ерітіндідегі қорғасын сульфидінің концентрациясы әсер етеді.

Мырыш сульфидінің сутегімен редукциясында, қорғасын суль-фидінің редукциясына қарағанда, газдарда реакциялық ампуланы тастап бөлінетін сутегі анықталмайды. Сонымен бірге, аргон мен сутегі атмосферасындағы үлгі салмағының азаюы бойынша деректерді салыстыру, соңғы жағдайда бұл шама салыстыруға келетін жағдайда 2÷3 есе жоғары екендігін көрсетті.

Шығып кететін газдарда күкіртсутегінің болмауы мен сутегі атмосферасындағы сульфид возгондалуының анағұрлым жоғары дәрежесі, редукция кезеңі арқылы жүзеге асатын мырыштың возгонкаға өтуімен түсіндірілді.

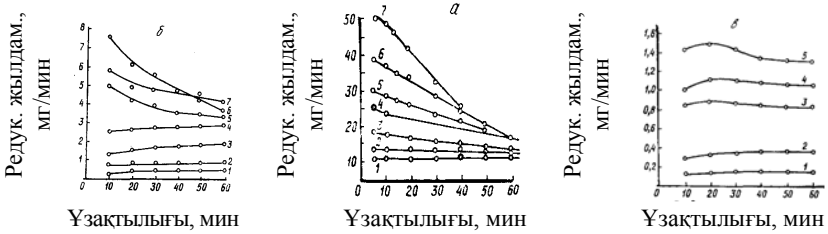
7.22-суреттен мырыш сульфидінің сутегімен редукциясының дәрежесі тәжірибе ұзақтығына тіке пропорционал өсетіндігін көреміз. Сонымен, ZnS-тің сутегімен редукциясының реакциясы тіпті, тұрақты жылдамдықпен жүреді. Осы мәлімделгеннің негізінде, процесс механизмі мынадай түрде көрсетілуі мүмкін.

Сульфид бетінде адсорбцияланған сутегі молекулалары күкірт атомдарымен өзара әрекеттеседі. Бұл химиялық актінің нәтижесінде пайда болған күкіртсутегінің молекулалары және

металды мырыштың атомдары газды фазаға өтіп, газ тасқынымен реакциялық зонадан шығады.

Күкіртсутегі реакциялық ампуланың көбірек салқын бөлімдеріне енуіне қарай, екінші сульфидтің пайда болуына әкелетін, мырышпен қайтадан өзара әрекеттеседі. Металл мен H_2S булары гомогенді жүйені көрсететін болғандықтан, екінші сульфидтелу реакциясы барынша толық өтеді.

7.23, *а*-суретінен көрініп тұрғандай, 1173÷1223 К температурада пайда болған мырыш сульфиді буларының қысымы аз және газды фазадан кварцты ампуланың қабырғасына жіңішке дисперсті возгонка түрінде тұнады.



7.23-сурет. – Қорғасын (*а*), темір (*б*), мыс (*в*) сульфидтерінің сутегімен редукция реакциясы жылдамдықтарының тәжірибе ұзақтығына және К температураға тәуелділігі:
а: 1 – 1173; 2 – 1223; 3 – 1273; 4 – 1323; 5 – 1473; 6 – 1523; 7 – 1523;
б: 1 – 1273; 2 – 1323; 3 – 1373; 4 – 1423; 5 – 1473; 6 – 1523; 7 – 1573;
в: 1 – 1173; 2 – 1273; 3 – 1373; 4 – 1473; 5 – 1573

Екінші сульфидтеу реакциясының толықтығына байланысты, реактордан шығатын газдарда күкіртсутегісі болмайды, ал, газ-редукционер сульфидтің жаңа бетімен тұрақты түрде түйісетіндігіне байланысты күкіртті мырыштың редукция реакциясының жылдамдығы уақыт өте бере өзгермейді.

Темір сульфидінің редукциясы газ-қатты немесе газ-сұйық фазалары бөлігінің шекарасында температураға байланысты жүреді. Мұнда возгонка процестері жоқ, сөйтіп, редукция процесінің жылдамдығы, осы фазалар бөліктерінің шекарасында болатын құбылыстармен және заңдылықтармен толық анықталады.

7.23, *б*-суретінен көрініп тұрғандай, 1423 К дейінгі температурада редукция процесінің жылдамдығы уақыт өтуімен өзгермейді және тек ғана температураға байланысты болады. Температураның осы аралығында темір сульфиді мен оның бетінде редукцияның нәтижесінде алынатын металды темір қатты түрде болады. Осы жағдайдағы редукция жылдамдығының абсолюттік мөлшері аз және өзара әрекеттесу бетін едәуір жабуға немесе азайтуға бөлінетін металды темірдің саны жеткіліксіз. Нәтижесінде редукция процесі тұрақты үстіңгі қабатында (бетінде) және темір сульфидінің тұрақты концентрациясы жағдайында өрбиді. Сондықтан оның зерттелетін уақыт аралығындағы жылдамдығының тұрақты болуын қамтамасыз етеді.

Редукцияның басқа жағдайлары 1473 К және одан жоғары температурада жасалады. Осында реакцияның бастапқы компоненті – темір сульфиді сұйық фазамен берілген. Онда алынатын металды темір шексіз ериді және сонысымен сульфид концентрациясын азайтады. Өзара әрекеттің температурасы мен бастапқы жылдамдығы жоғары болған сайын темір көп бөлінеді, бастапқы темір сульфиді күштірек араласады. Сондықтан тәжірибе барысында жылдамдықтың азаюы көбірек болады.

Мыс сульфиді редукциясының жылдамдығын зерттеу нәтижелері 7.23, *в*-суретінде көрсетілген. Мыс сульфидінің редукция процесі темір сульфидіне ұқсас жүреді. Оның айырмашылығы, мыс сульфиді редукциясының бастапқы жылдамдығы біршамадай төмен және одан басқа, Cu – Cu_2S күй диаграммасындағы жүйеде қабатқа бөліну аймағы болуымен байланысты. Меншікті салмағы бойынша газ-редукционермен түйіскенде қорытпаның жоғарғы бөлігінде, мыс сульфиді бірге тең болатын белсенділігімен сульфидтегі мыс ерітіндісі орналасады. Осындай жағдайларда, тіпті тұрақты болатын мыс сульфидінің белсенді концентрациясы мен өзара әрекетінің үстіңгі беті, үлкен уақыттық шектерінде және анағұрлым жоғары температураларда орын алады. Қорытпаның үстіңгі бетінің бөлігі металды мыстағы мыс сульфидінің ерітіндісімен алынғанынша, яғни қарастырылатын ерітінділердің салыстырылатын санын жинақтағанда осындай жағдайлар сақталады.

Мыс сульфидінің зерттелген редукция жағдайларында осы ерітіндінің едәуір жиналуы көп емес масштабта орын алды. Себебі, тек 1573 К температурада уақыт өтісімен редукция жылдамдығының азғантай төмендеуіне әсер етті.

Сульфидтер редукциясының шарттары мен оның уақыт өтуімен жылдамдығының өзгеруін талдау, бұл процестің топокинетикалыққа жататындығын және реакция барысында механизмнің өзгеруімен өрбитіндігін көрсетті. Сонымен, басында қатысушы заттар концентрациясы тұрақты, сосын белгілі бір шарттарда сульфид концентрациясы мен өзара әрекеттесу беті азая бастайды. Осында реакция шамасы нөлден бірге дейін, тіпті одан да жоғары мәнге дейін өзгереді. Жылдамдық тұрақтысын және реакция шамасын анықтау үшін, осындай процестерді өңдеуге Ерофеев – Колмогоров теңдеуі қолайлы:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}$$

7.3-кестеде көрсетілген нәтижелердің өңделуі зерттелген сульфидтердің редукция процесін өрнектеу үшін Ерофеев – Колмогоров теңдеуінің қолайлылығын көрсетті.

Мырыш сульфидін сутегімен редукциялау процесінің және возгонка үшін сияқты кинетикалық моделі мына теңдеу $\boldsymbol{\alpha=K\tau}$ болды. Қорғасын, мырыш, темір және мыс сульфидтерінің редукция процестері жылдамдықтарының тұрақты мәндері 7.5-кестеде жинақталды.

7.5-кесте

Сульфидтердің сутегімен редукциялары жылдамдықтарының тұрақтысы (константасы)

Температура, К	PbS	ZnS	$Fe_{0,97}S$	$Cu_{1.99}S$
1173	$1,585 \cdot 10^{-2}$	-	$2,04 \cdot 10^{-4}$	-
1223	$2,344 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
1273	$3,090 \cdot 10^{-2}$	-	$8,218 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$
1323	$3,98 \cdot 10^{-2}$	-	$1,479 \cdot 10^{-3}$	-
1373	$5,248 \cdot 10^{-2}$	$1,479 \cdot 10^{-3}$	$2,570 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$
1423	-	$1,570 \cdot 10^{-3}$	$2,951 \cdot 10^{-3}$	-
1473	$7,244 \cdot 10^{-2}$	$4,365 \cdot 10^{-3}$	$3,467 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$
1523	-	$7,244 \cdot 10^{-3}$	$4,571 \cdot 10^{-3}$	-
1573	$9,772 \cdot 10^{-2}$	$11,48 \cdot 10^{-3}$	$5,888 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$

Жылдамдық тұрақтысының көбірек мөлшері қорғасын сульфидінің редукция процесіне тән, мырыш сульфидінің редукциясы үшін тұрақты біршамаға аз, әрі қарай темір мен мыс сульфидтерінің сәйкесінше 1,5÷2 шамаға аз тұрақтылары орналасқан. Сульфидтердің сутегімен редукциясының жылдамдықтары тұрақтысының температураға тәуелділігі Аррениус теңдеуімен жақсы өрнектеледі, сол бойынша есептелген активтендіру энергиясы болып көрінетін шамалар (кДж/моль) төменде беріліп отыр:

Температура,К	PbS	ZnS	$Fe_{0,97}S$	$Cu_{1,99}S$
1173÷1373	80,0	-	164,5	113,9
1373÷1573	56,1	185,1	101,3	36,8

Қорғасын сульфидін сутегі атмосферасында буландыру процесі үшін активтендіру энергиясы болып көрінетін шама 87,3 кДж/моль құрады. Осы шама, қорғасын сульфидінің сутегімен редукциясының активтендіру энергиясы есептелген шамасына жақындығы сульфид возгонкасы арқылы редукция процесінің басымырақ жүруі туралы қорытындыны растайды.

Температура өсуіне байланысты, активтендіру энергиясының өзгеруі қорғасын, темір және мыс сульфидтерінің редукциясында алынатын металдар сульфидтерінің және олардың эвтектикалық қоспаларының 1373–1473 К төмен температураларда қорытылуымен жүйенің агрегатты күйінен босатылған. Сұйық фаза пайда болуымен процесте диффузиялық кедергілер анағұрлым көп орын алады, ол активтендіру энергиясын азайтумен қатар жүреді.

Сульфидтердің редукция процесін шектейтін (лимиттейтін) кезеңін анықтау мақсатында, температураны 10 ^{0}C көтергендегі жылдамдық тұрақтысы өсімін көрсететін жылдамдық тұрақтыларының (γ_T), температуралық коэффициенттерінің мәндері есептелді. Активтендіру энергиясының джоуль/моль өлшемдігінде температуралық коэффициентті есептеу үшін шамамен алғандағы формуласы мынадай түрде көрініс табады:

$$\ln \gamma_T = \frac{1,2 \cdot E}{T^2}$$

Қорғасын, мырыш, темір және мыс сульфидтерінің редукция жылдамдықтары тұрақтысының температуралық коэффициенттерінің мәндері 7.6-кестеде көрсетілді.

7.6-кесте

Сульфидтердің сутегімен редукциясы жылдамдықтарының температуралық коэффициенттерінің мәндері

Температура,К	PbS	ZnS	$Fe_{0,97}S$	$Cu_{1.99}S$
1173	1,07	-	1,15	1,10
1273	1,06	-	1,13	1,09
1373	1,05	1,13	1,11	1,08
1473	1,03	1,11	1,06	1,02
1573	1,03	1,09	1,05	1,02

7.6-кестенің деректерінен, температураның көбеюі температуралық коэффициентті аз жоғарылататынын көреміз, оның ең жоғары (максимум) мөлшері темір мен мырыш сульфидтерінде байқалады және 1,15-тен аспайды. Салыстыру үшін әртүрлі сутегінің шығынымен тәжірибелік деректер талданды. Редукционер шығынын 1,5 есе көбейткенде, сульфидтер редукциясы жылдамдығының тұрақтысы диффузиямен шектеледі. Ал, редукция процесінің көрсеткіштері, соның ішінде оның толықтығы, көбінесе редукционерді берудің әдісімен, қарқындылығымен және редукция процесінің барысында қорытпаны араластырумен анықталады.

Сутегіге қарағанда, табиғи газдың негізгі компоненті болып табылатын, метан сульфидтердің анағұрлым белсенді редукционері екендігін термодинамикалық есептеулер көрсетіп отыр. Ауыр түрлі-түсті металдар сульфидтерінің табиғи газбен редукциясының кинетикалық заңдылықтары 1173÷1573 К температуралар аралығында зерттелді.

Қорғасын, мырыш, темір және мыс сульфидтерінің табиғи газбен редукцияларының зерттеу нәтижелері 7.7 және 7.8-кестелерде көрсетілді. Қорғасын сульфидінің табиғи газбен (7.7-кесте) және сутегімен (7.3-кесте) редукцияларының

көрсеткіштерін салыстыра отырып, осы редукционерлердің орны түрлі температураларда әртүрлі екендігін айтуға болады.

7.7-кесте

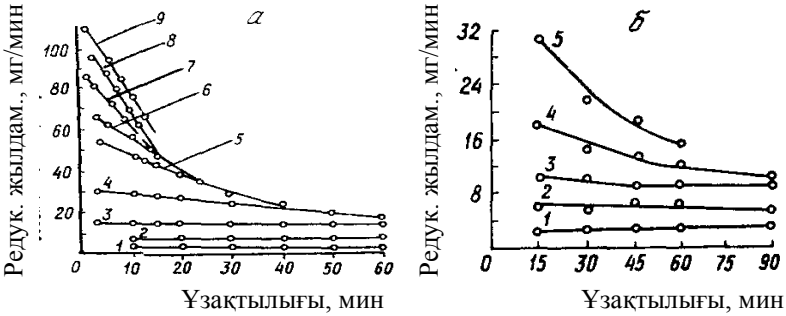
Қорғасын сульфидінің табиғи газбен редукциясының дәрежесі, %

Процесс темпера-турасы, К	Табиғи газдың шығыны, л/сағ.	Процестің ұзақтығы, мин					
		10	20	30	40	50	60
1173	2,0	2,16	3,71	6,03	8,62	10,35	12,93
1273	2,0	11,64	25,00	37,50	47,93	54,31	57,76
1373	1,0	28,09	55,27	69,62	77,73	81,13	87,58
1373	1,5	34,76	66,09	79,99	86,03	90,27	93,49
1373	2,0	47,81	73,95	3,35	88,89	92,38	94,67
1473	1,0	55,89	78,49	87,52	92,55	95,83	97,98
1473	1,5	64,46	81,20	90,81	94,43	96,07	-
1473	2,0	66,35	82,96	92,31	96,43	-	-
1573	1,0	62,20	82,90	90,50	93,40	57,30	-
1573	1,5	72,12	88,59	96,47	98,86	-	-
1573	2,0	73,12	92,27	98,23	-	-	-

1373 К төмен температураларда сутегі анағұрлым белсенді редукционер болып табылады. Осы температура аралығында бірдей уақыт мерзімінде қорғасын сульфидінің сутегімен редукциясының дәрежесі, табиғи газбен редукцияға қарағанда, анағұрлым жоғары. Сонымен, 60 мин ішінде 1173 К температурада, сутегіден кейін 62 % көбірек қорғасын сульфиді, ал табиғи газбен – бар болғаны 13 % редукцияланады. 1273 К температурада сол уақыт мерзімінде сутегімен қорғасын сульфиді 82% төңірегінде, ал табиғи газбен – 58 % шамасында редукцияланады. 1373 К жоғары температураларда бұл заңдылық кері қарай өзгереді. Енді редукциялық қабілеттілігі температура өсуіне қарай көбейетін табиғи газ көбірек белсенді келеді.

Қорғасын сульфидінің сутегімен және табиғи газбен редукциясы заңдылықтарының өзгеруі 7.23 және 7.24-

суреттерде берілген редукция процестерінің жылдамдықтарын салыстырғанда көрнекі, әрі егжей-тегжейлі қарастырылды. 1173, 1223, 1273 К температураларда қорғасын сульфидінің табиғи газбен редукциясының жылдамдығы барлық зерттелген уақыт аралығында тұрақты және сутегімен редукция жылдамдығынан аз болады. 1323 К температурадан бастап, табиғи газбен редукцияның жылдамдығы жоғарылап, температура көтерілген сайын бұл алшақтық өседі. 1373 К жоғары температурада қорғасын сульфидінің табиғи газбен редукциясының алғашқы жылдамдығы, сутегімен редукция жылдамдығынан 2 және одан жоғары есе асып түседі.



7.24-сурет. Қорғасын (*а*) және мырыш (*б*) сульфидтерінің табиғи газбен редукциялары жылдамдықтарының тәжірибе ұзақтығына және температураға (К) тәуелділігі:
а: 1 – 1173; 2 – 1 223; 3 – 1273; 4 – 1323; 5 – 1373; 6 – 1423; 7 – 1473; 8 – 1523; 9 – 1573. б: 1 – 1373; 2 – 1423; 3 – 1473; 4 – 1523; 5 – 1573

Мырыш сульфидінің табиғи газбен редукциясы 1373÷1573 К температуралар аралығында зерттелді (7.8-кесте). Осы деректерді мырыш сульфидінің сутегімен редукциясының деректерімен салыстырғанда, табиғи газбен редукция барлық зерттелген температуралар аралығында қарқындырақ жүргендігі анықталды. 7.24, б-суретте мырыш сульфидінің табиғи газбен редукциясы жылдамдығының тәжірибе ұзақтығына және температурасына тәуелділігі графикалық түрде көрсетілді.

7.8-кесте

Мырыш, темір және мыс сульфидтерінің табиғи газбен (%) редукцияларының дәрежесі

Процесс температурасы, К	Процестің ұзақтығы, мин					
	15	30	45	60	90	
Мырыш сульфиді						
1373	3,10	5,55	8,86	10,20	15,02	
1423	8,95	14,51	19,45	24,91	25,55	
1473	14,92	27,85	36,33	45,02	55,21	
1523	28,51	46,10	58,97	68,77	-	
1573	46,96	66,43	83,05	94,11	-	
	10	20	30	40	50	60
Темір сульфиді						
1373	5,62	9,08	11,89	13,62	15,77	17,06
1423	7,46	11,85	15,85	18,4	20,15	21,54
1473	5,00	7,48	8,89	8,63	10,03	10,45
1523	5,98	8,31	9,98	10,89	11,39	11,74
1573	6,58	9,65	11,23	12,12	12,69	13,06
	2,5	5,0	7,5	10	15	
Мыс сульфиді						
1173	0,59	1,71	2,68	3,16	3,47	
1273	0,67	2,05	3,12	3,74	4,19	
1373	0,71	2,24	3,35	3,92	4,02	
1473	0,89	2,57	3,78	4,28	4,33	
1573	0,98	2,83	4,09	4,70	4,78	

Осы деректерді мырыш сульфидінің сутегімен (7.23-сурет) редукциясы жылдамдығымен салыстыра отырып, сондай-ақ қорғасын сульфиді редукциясындағы сияқты, температура көтерілген сайын, табиғи газбен редукция жылдамдығы көтерілуі аса көп дәрежеде болатындығын атап өтеміз. Сөйтіп, 1373 К температурада мырыш сульфидінің табиғи газбен редукциясының жылдамдығы, сутегімен салыстырғанда, 20÷30 % жоғары. 1473 К температурада бұл алшақтық екі еседей, ал 1523 және 1573 К температураларда – үш және төрт есе болады.

Темір мен мыс сульфидтерінің редукция процестерін зерттегенде басқа заңдылықтар байқалады. 1473 К төмен температураларда темір сульфидінің табиғи газбен редукциясының толықтығы, бірдей уақыт аралығында сутегімен редукцияға қарағанда көп болады. Содан кейін, температура көтерілгенде процесс кенеттен баяулап, сутегі анағұрлым белсенді редукционер болады.

Жоғарғы температураның осы бөлігінде темір сульфиді мен табиғи газдың өзара әрекетінің жылдамдығы, едәуір төмен температураларға қарағанда, тіпті аз.

Мыс сульфидінің редукциясында барлық зерттелген температура аралықтарында (1173÷1573 К) редукцияның бастапқы кезеңіндегі (бірінші 10÷15 мин) табиғи газбен процестің жылдамдығы, сутегіге қарағанда жоғары. Әрі қарай, реакцияның толық тоқтауына дейін баратын кенеттен баяулау орын алады. Бұл 7.25-суреттен жақсы көрінеді, онда шығып кететін газдардағы күкіртсутегі концентрациясының өзгерісі көрсетілді.



7.25-сурет. Әртүрлі температурада (К) мыс сульфидінің табиғи газбен редукциясында газдардағы күкіртсутегі шамасының өзгеруі:
1 – 1173; 2 – 1273;
3 – 1373;
4 – 1473; 5 – 1573

Мыс сульфидінің табиғи газбен редукциясында 10÷15 мин өткеннен кейін газдарда күкіртсутегі концентрациясы тіпті жоғалады. Сульфидтер сутегімен және табиғи газбен редукцияларының әртүрлі көрінісі қыздырғандағы табиғи газ құрамындағылардың ыдырауына байланысты. Табиғи газдың негізгі компоненті болып табылатын метан және басқа көмірсутегілер температура көтерілуімен диссоциацияланады. Олардың қарқынды ыдырауы 1273 К жоғары температурада басталады. Көмірсутегілер термиялық диссоциациясының соңғы

өнімдері күйелі көміртегі мен сутегі болып табылады. Бірақ процестің өзі аралық тұрақсыз элементтер мен қосындыларды бөле отырып, кезең-кезеңімен өтеді. Атап айтқанда, диссоциацияның алғашқы өнімдері көмірсутегілік радикалдар мен атомарлық сутегі болып табылады. Тұрақсыз пайда болғандар өте белсенді және сульфидтің қатысуымен өзара әрекеттесуге түседі. Бұл сульфидтердің редукция процестерін термиялық дайындалмаған табиғи газбен едәуір үдетілуіне әкеледі. Басқа жағынан, көмірсутегілердің пиролизі, қосымша диффузиялық кедергі жасайтын тежегіш фактор пайда болуымен, қатты күйелі көміртегі бөлінуімен қатар жүреді.

Осы қарама-қарсы бағытталған факторлардың, белгілі бір жағдайларда өзара әрекеттесуі, процестің үдеуіне немесе баяулауына әкеп соғады. Сульфидтердің табиғи газбен редукциясы процестеріне қатысты, сыртқы диффузиялық кедергілердің тежегіш әсері, редукционердің әртүрлі шығынымен жүргізілген тәжірибе нәтижелерімен расталады.

Қорғасын сульфидінің редукциясында табиғи газдың шығынын 1,0÷2,0 л/сағ аралығында көбейту процестің жылдамдығын пропорционал көтеруге әкелді. Қорғасын мен мырыш сульфидтерінің редукциясында көмірсутегілер пиролизінің қарқынды температуралары жағдайында, сульфидтердің және алынатын мырыштың возгондау процестері айқын орын ала бастайды.

Бөлінетін возгонкалар күйелі көміртегінің шекаралық қабатын әрқашан бұзады, сонымен диффузиялық кедергі жойылады. Осының және жаңа бөлінген радикалдар мен атомдық сутегілердің көбірек белсенді әсерінің есебінен редукция процестері көп еселеп тездетіліп үдей түседі.

Темір мен мыс сульфидтерінің редукциясында возгондау процестері болмайды. Осы жағдайдағы жалғыз газ тәрізді бөлінетін зат күкіртсутегі болып табылады. Бірақ оның бөліну қарқыны осы сульфидтер редукциясында күйелі көміртегінің қабатын бұзуға жеткіліксіз. Оның үстіне, температура көтерілген сайын күйелі көміртегінің бөліну процесі, реакция өнімдерімен оның қабаттарының бұзылу процесіне қарағанда, қарқынды үдей түседі.

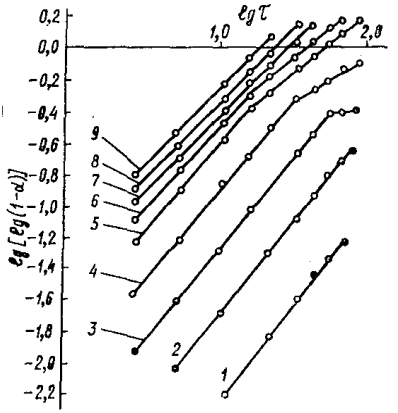
Темір сульфидінің табиғи газбен редукциясында температураны 1473 К дейін және одан жоғары көтергенде, процесс жылдамдығы тіпті азаяды. Осында, тағы бір фактор – сульфид қорытылуы қосымша жабысуы мүмкін. Сонымен, өзара әрекеттесу беті едәуір төмендеп, процесс баяулайды. Есте қаларлығы сол, темір сульфидінің редукциясында 1473 К төмен температураларда табиғи газбен редукция жылдамдығы, сутегімен салыстырғанда жоғары болады.

Басқа сульфидтерде табиғи газдың қатысуымен анағұрлым жоғары жылдамдық, керісінше жоғары температураларға тән. Төмен температуралардағы жылдамдықтың көтерілуі, белсенді радикалдар мен атомдық сутегінің бөлінуімен көміртегінің диссоциация процесіне темір сульфидінің каталитикалық әсеріне байланысты болуы мүмкін.

Мыс сульфидінің редукциясы басқа сульфидтерге қарағанда, бір-екі шамаға аз жылдамдықпен жүреді, яғни күйелі көміртегінің қабатын бұзу мүмкіндігі осы жағдайда одан бетер аз болады. Сонымен бірге, температура арқылы анықталатын болғандықтан, пиролиздің есебінен күйелі көміртегінің бөліну қарқыны солай қала береді. Нәтижесінде тәжірибе басталуынан 10÷15 мин өткен соң, бөлінген күйелі көміртегінің көлемі шегіне жетеді және оның диффузиялық кедергісі редукция реакциясының жүруін тежейді.

Сульфидтердің табиғи газбен редукциясы бойынша тәжірибелердің нәтижелері кинетикалық өңдеуден өтті. Қорғасын сульфиді үшін тәжірибелік деректерді қанағаттанарлық жазып көрсететін Ерофеев – Колмогоровтың топокинетикалық теңдеуі қолданылды. Күкіртті қорғасын редукциясының 60÷70 % жоғары дәрежесінде және кез келген температурада процесс жылдамдығының тұрақтысы азаяды. 7.26-суретте бұл құбылыс тіке сызықтардың сынуы арқылы көрсетілді.

Тәжірибе барысында өзгеріссіз температурада жылдамдық тұрақтысының өзгеруі редукция шарттары өзгергендігін білдіреді. Бұл осы жағдайда болу мүмкіндігі аз, өзара әрекеттесу бетінің секірмелі азаюымен немесе болуы әбден мүмкін, диффузиялық қабатты кедергінің белгілі бір шегіне дейін жинақтаудағы редукция механизмі өзгеруіне байланысты болуы мүмкін.



7.26-сурет. – Қорғасын сульфидінің табиғи газбен редукциясының әртүрлі температуралардағы (К) эксперименттік деректерін Ерофеев – Колмогоров теңдеуінің көмегімен өңдеу нәтижелері: 1 – 1173; 2 – 1223; 3 – 1273; 4 – 1323; 5 – 1373; 6 – 1423; 7 – 1473; 8 – 1523; 9 – 1573

Қорғасын сульфидінің редукциясы жағдайында процесс, редукционердің қатты немесе сұйық сульфидпен өзара әрекетінде үстіңгі бетте және гомогенді фазада газ тәрізді сульфидпен жүре алады. Сульфидтің бетінде жинақталатын күйелі көміртегі бұл процестерді әртүрлі дәрежеде тежейтін болады. Сульфид бетіне редукционердің енуі үлкен кедергіге тап болады. Сульфидті айдау үшін, күйелі көміртегінің қабаты азғантай кедергі болады және қорғасын сульфиді редукциясының белгілі бір шарттарында алғашқы возгондау арқылы жүретін болады.

Температура көтерілуімен, осындай механизм процестің басталуынан-ақ өсу алады және 1473 К жоғары температураларда сызықтардағы сынықтың жоғалуы арқылы көрсетіледі.

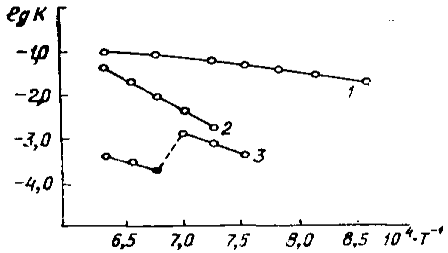
Күкіртті мырыштың табиғи газбен редукциясының дәрежесі бойынша эксперименттік деректер бірінші қатардың теңдеуімен қанағаттанарлық суреттеліп көрсетіледі:

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = K \tau$$

Қорғасын сульфидіне қарағанда, мырыш сульфидінің редукциясында возгондау процестерінің алатын орны үлкен, себебі алынатын мырыштың шығарылуымен (отгонка) қатар жүреді. Осыдан қорытындылай келе, күйелі көміртегі қабатының диффузиялық редукциясында жылдамдық тұрақтысы температура көтерілген кедергісі осы процесте азғантай дәрежеде болуы қажет. Бұл мырыш сульфидінің редукциясын-

дағы жылдамдық константасы температура жоғарылаған сайын тезірек өсіп, эксперименттік деректермен расталады.

Уақыт бойынша темір сульфидінің редукция процесінің барысы да Ерофеев – Колмогоров теңдеуімен қанағаттанарлық өрнектеліп көрсетіледі. Бірақ, ертеректе көрсетілгендей, осында процесс жылдамдығы, сәйкесінше, темір сульфидінің балқу температурасына сәйкес келетін температура өсуімен оның тұрақтысының да секірмелі азаюы байқалады (7.27-сурет).



7.27-сурет. 1 - қорғасын, 2 - мырыш, 3 - темір сульфидтерінің редукция жылдамдықтары тұрақтысының температурадан тәуелділігі

Сульфидтердің табиғи газбен редукциясында сутегімен редукциядағы сияқты жылдамдық тұрақтыларының орналасуы сақталады. Ең үлкен тұрақты қорғасын сульфидіне тән, содан кейін мырыш сульфидінің редукция жылдамдығының тұрақтысынан бір-екі шамаға аз шама тұрады, одан кейін қорғасын сульфидінен 3÷3,5 шамаға аз темір сульфидінің редукция жылдамдығының тұрақтысы орын алады. Мыс сульфиді үшін ол 4÷5 шамаға аз. Мыс сульфидінің табиғи газбен редукциясының реакциясы 10÷15 мин кейін тіпті тоқтайтын болғандықтан, осы процестің тұрақтысын талдау жүргізілмеді.

7.27-суретіндегі, қорғасын сульфидінің табиғи газбен редукциясының жылдамдығы тұрақтысының температурадан тәуелділігін көрсететін 1-ші сызықта, 1373 К температура төңірегінде сынық бар, ол температураға байланысты тұрақтының өсу қарқынын төмендетеді. Осындай көрініс, қорғасын сульфидінің сутегімен редукциясында да байқалды және ол сондай себеппен – сульфидтің балқуымен және осыған байланысты, реакцияның жүру шарттарының өзгеруімен, түйісу бетінің азаюымен және сұйық фазада қосымша диффузиялық

қабаттың пайда болып, диффузиялық кедергінің көбеюі себептерімен байланысты. Бұл процестің активтендіру энергиясы сияқты көрінетін шаманың өзгеруінде көрініс табады. Аррениус теңдеуінен есептелген сульфидтердің активтендіру энергиясы сияқты көрінетін шаманың мәндері (кДж/моль) төменде беріліп отыр:

Температура,К	PbS	ZnS	$Fe_{0,97}S$
1173÷1373	79,19	-	162,00
1373÷1573	51,66	278,00	133,10

Қорғасын және темір сульфидтерінің табиғи газбен редукцияларының активтендіру энергиясы сияқты көрінетін шамалары сутегімен редукциясының осындай шамаларына сәйкес болады. Ол осы сульфидтердің зерттелген редукционерлермен өзара әрекеттесу механизмінің ұқсастығын көрсетеді. Мырыш сульфидінің табиғи газбен редукциясындағы активтендіру энергиясы сутегіге қарағанда көбеюі, кинетикалық фактор рөлінің артуына сай болды. Бұл редукция реакциясының үдеуі, кинетикалық факторларға жататын, белсенді көмірсутегілік радикалдардың және атомдық сутегінің есебінен жүретіндігі туралы ертерек айтылған болжамдарды растайды. Күйелі көміртегі қабаты реакция компоненттерін возгондауға елеулі диффузиялық кедергі жасай алмайды.

Қорғасын және мырыш сульфидтері редукцияларының тәжірибелік жүзеге асыруға жарайтын жылдамдықпен және толықтықпен жүретіндігі анықталды. Темір және мыс сульфидтерінің редукция жылдамдығы мен толықтығы бір-екі шамаға аз. Редукция параметрлеріндегі осындай айырмашылық сульфидті полиметалды материалдарды қайта өңдеу үшін, металдардың сұрыпталып бөлінуі бар редукциялық процестер негізінде және қорғасынның тазартылмаған (черновой) металға, мырыштың – возгондарға, ал темір мен мыстың – штейнге бөлінуімен технологиялық режим таңдауға мүмкіндік береді.

8. МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ БАЛҚЫМАЛАР

8.1. Металлургиялық балқымалардың жалпы сипаттамасы және күйі

Бастапқы құрамында металы бар шикізаттан металл алу, әдетте шихтаны балқытумен аяқталатын бірізді байланысқан физика-химиялық процестер бөлімдерінің қатарынан тұрады. Жоғары температурада барлық шихта күйіне қарамастан балқымаға айналады. Дегенмен, шихта қатты күйінде мақсатқа сай бағытталған өңдеуге жатады және өңделген шихта балқытылудың алдында әдетте редукцияланған металдардан және металл емес қосылыстардан тұрады, олардың көбі тотықтар түрінде болады.

Белгілі болғандай, әдетте тотықты немесе металл емес қосылыстармен салыстырғанда көптеген металдардың тығыздығы көп есе үлкен болады. «Тығыздық» ұғымы біртекті жүйелерге (заттарға) қатысты. Күрделі көпкомпонентті жүйеден тұратын шихтаны балқытқанда, көлемі жағынан әртүрлі, бірақ қатаң анықталған тығыздықтағы сұйық металл мен қожға бөліне отырып біртекті фазаға айналады. Оларға фазалардың бөлінуі қатаң белгілі бір шекаралары бойынша металдық және қожды балқымалары тығыздықтарының айырмашылығы қабат-қабат болып орналасуға мүмкіндік береді. Металлургияда осы физикалық заңды құбылыстың өңделіп дайындалған шикізаттан металл балқыту үшін тәжірибелік мәні зор.

Металлургияда балқымалар: а) балқу температурасы және б) сұйық ағатын күйдің температурасы сияқты маңызды екі физикалық параметрлермен сипатталады. Белгілі болғандай, белгіленген балқу температурасы әдетте, біртекті денеде (затта), яғни металда болады. Қождарға келетін болсақ, соның шегінде жұмсарған күйден сұйық күйге дейін біртіндеп өтетін балқу температураларының t_1 және t_2 аралығы болады. Металл мен қождың арасындағы масса алмасу үшін қолайлы тұтқырлығымен сипатталатын аққыштық күй температурасының маңызы бар. Сондықтан сол металдың сұйық күйін және металл мен қождың аралығындағы масса тасымалдау үшін қажетті қождың төмен тұтқырлығын (аққыштығын) бір уақытта қамтамасыз

етуге жеткілікті температураны балқымалардың температурасы деп түсінеміз. Металлургиялық балқымалар әртүрлі болады. Бір жағдайларда қождың аққыштық күйінің температурасы металдың балқу температурасынан жоғары, ал басқа жағдайда керісінше, металдың балқу температурасы қождың аққыштық күйінің температурасынан жоғары болады. Балқыманың температурасын сұйық фазаны құраушылардың бірі жоғары температурасы бойынша орташаланған жағдайда ұстайды. Тиімді температурасы балқыманың температурасынан жалпы төмен болған басқа фаза, жүйеде аса қыздырылған жағдайда болуға мәжбүр. Фаза біреуінің тұрақты жағдайының шегінде аса қатты қыздырылуы олардың физика-химиялық өзара әрекеттесуіне теріс әсер етпейді.

Мысалы, редукциялық-балқу процесінде ошақта пайда болатын және қайта балқытылатын шойынның балқу температурасы 1139 ^{0}С және 1200÷1250 ^{0}С температурада оның аққыштығы жақсы болады. Бірақ оның үстінде пайда болатын қождың негізі мына қатынас бойынша $(CaO)/(SiO_2)$=1,1÷1,15 осы температурада қатты күйде болады. Оны аққыштық күйге жеткізу үшін температураны 1450÷1500 ^{0}С көтеру қажет. Сондықтан балқыманың температурасы жалпы қождың тиімді күйінің температурасы бойынша анықталады. Осыған кері мысал ретінде, қождардың аққыштық күйінің температурасынан балқу температурасы анағұрлым жоғары болатын және қиын балқитын металдардың балқытылуын айтуға болады.

Бұл вольфрам, молибден, хром және басқалары секілді қиын балқитын металдардың балқытылуына қатысты айтылған тұжырым. Әдетте, аз көміртегілі болат 99% темірден тұратындығын білеміз, ал темірдің балқу температурасы 1539 ^{0}С және металл құю үшін оны 1650 ^{0}С дейін көтеру қажет. Сонымен бірге қождың қанағаттанарлық физикалық күйінің температурасы 1500 ^{0}С тең. Жалпы жүйенің температурасын аса қыздырылған жағдайдың ең жоғарысында ұстау керек, ал балқыманы 1650÷1680 ^{0}С температура аралығында ұстау қажет. Әдеттегідей, күрделі физика-химиялық процестер қатты және газ тәрізді фазалардан тұратын жүйенің дайындау кезеңдерінде-ақ металлургиялық балқыманың пайда болуынан бұрын жүріп отырады. Жоғарыда, 5, 6, 7-бөлімдерде мәлімделгендей: ыдырау

процестері, тотықтардың, сульфидтердің диссоциациялары, металдардың газ тәрізді және қатты реагенттермен редукциялары айналулар мен химиялық реакциялардың газ тәрізді өнімдерінің барынша көп бөлінуімен қатар жүреді. Осындай айналулардың нәтижесінде өңделетін шихтаның және фазаны құраушылардың химиялық құрамында едәуір өзгерістер болады. Егер шихта басында тотықты қосылыстардың және қатты тотықты фазаның қоспасы болса, онда газды фазаның қатысуымен қатты фазалық редукциялық реакциялардың жүру барысында тотықты фаза біртіндеп екі және одан да көп фазаларға бөлінеді.

Тотықтардың қоспасы металдар мен металл еместердің тотықтарынан тұрғандықтан, металл тотықтарының бөлігі редукцияланады, ал металл еместердің тотықтары (SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO) тотық түрінде қала береді. Металдардың редукциясы тотықты фазамен шектесетін металды фазаның пайда болуына әкеледі. Полиморфты түрленетін металдардың тотықтары өз кезегінде жоғары тотықтардан металл күйіне жеткенше дейін ($MeO_2 \rightarrow Me_2O_3 \rightarrow Me_3O_4 \rightarrow MeO \rightarrow Me$) бірнеше фазадан тұрады. Шихтадағы металдар редукциясының басталу деңгейінен оның балқуының басталу деңгейіне дейінгі жүйе температурасының көтерілуі бойынша металды фазаның массасы көбейеді. Ал металды тотықтардың тотықты фазасының массасы тіпті нөлге дейін азаяды.

Осында металл емес тотықтардың тотықты фазасы қалдық металл тотықтарымен күрделі тотықты қосылыстардың пайда болуынан басқа айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды. Сөйтіп, шихта балқыманың пайда болу температурасының деңгейіне химиялық құрамы бойынша және сол сияқты фазалық құрамы бойынша да өзгертіліп жетеді. Барлық осы түрленулер мен өзгерістер есептеледі, алдын-ала жақсы болжауға болады. Бұл балқу процесінің өзінде-ақ металдың шығымы мен құрамын алдын-ала анықтауға негіз болады. Ішкі процестерін және соңғы нәтижелерін сапалы және сандық бағалау мүмкіндігімен жоғары температуралы металлургиялық процестердің күйін осылай ғылыми алдын-ала болжау процесті екі бағытта реттеуге мүмкіндік туғызады: 1) кіре берістегі (тиеу барысында) шихта

компоненттерінің құрамы мен күйін басқару; 2) шыға берістегі (шығарудағы) металды және қож балқымалардың күйі мен сапасын басқару.

Агрегатқа тиелетін шихтаның қатты күйден балқытылған күйге айналуы, агрегаттың әртүрлі зоналарында осы түрленулерден бұрын пирометаллургиялық процестердің жүруіне қарамастан, жүйенің күйін қатты өзгертуде шұғыл өзгерісті кезең болып табылады. Сонымен бірге физика-химиялық процестердің сипатын өзгертуде де белең алады. Шихтаның металлургиялық балқымаға өтуімен жылу - және масса алмасуы тоқтамайды, қайта бір сипаттан екіншісіне өтіп жатады. Жалпы, бөлшектерді тасымалдаудың диссоциациялы-адсорбциялық механизмі атомды-молекулярлық және иондық-диффузиялық тасымалдау механизміне өтеді.

Егер қатты фазалық процестер жағдайында диффузиялық механизм қолданылмайтын және жұмыс істемейтін болса, шихтаның қатты фазалық күйінен балқымаға өту жағдайында сұйықтағы (балқымадағы) бөлшектер (молекулалар, атомдар және иондар) қозғалғыштығының көбеюіне байланысты. Бұл механизм мол «еркіндік» пен жұмысқа жарамды қабілеттілікке ие болады. Балқыма екі сұйық фазадан – металл және қождан тұратындықтан, олардың арасындағы масса алмасу үшін қождың тұтқырлығы (аққыштығы) жүйенің аса маңызды көрсеткіші болып табылады. Қождың тұтқырлығы аз болған сайын металл мен қож арасында масса алмасуды жүзеге асыратын бөлшектер (атомдар, молекулалар, иондар) диффузиясының жылдамдығы жоғары болады.

Жоғары температуралы процестердегі масса алмасуды ғылыми болжау металды балқымаға қатысты қождың балқымаға сапа реттеушісінің функциясын беруге мүмкіндік туғызады. Ол металл массасынан зиянды қоспаны қарқынды сіңірумен және оған өз құрамынан металл құрамына оның сапасын көтеретін пайдалы элементтерді енгізу болып табылады. Сондықтан қождың балқыма, металлургиялық балқыманың құрамы мен сапасын реттеуші металлургиялық балқыманың бөлінбейтін бөлігі болып отыр. Осыған байланысты, қождың балқыманың құрамын, күйін және белсенділігін оқып зерттеуге көп көңіл бөлу талап етіледі.

8.2. Металды балқымалар

Таза металдардың өздері реттелген кристалл торларының арқасында балқудың қатаң белгіленген температуралық нүктелеріне ие болады. Балқу температураларына байланысты металдар *оңай* балқитындар (Pb, Zn, Ag, Al, Cu) және *қиын* балқитындар (Fe, Mn, Cr, V, Mo, W және басқалары) болып екіге бөлінеді. Ақырында, металдың балқу температурасының деңгейі шихтадан мақсатқа сай металды қорытумен аяқталатын пирометаллургиялық процестің температура-жылулық режимін анықтайды. Металл балқуының температурасын өзгерту тіпті мүмкін болмаған соң, металлургиялық процесті ұйымдастыру барысында шихтаның құрамын қождың аққыштық күйінің температурасы қорытылатын металл температурасының деңгейінде болатындай етіп реттейді.

5-бөлімде айтылғандай, мақсатқа сай металды қорытудың алдында, оның негізінен тотықты қосылыстардан редукциясы жүреді. Алынатын металл тотықтарынан басқа шихталық материалдарда, әдетте тотықтар және сульфидті қосылыстар тәрізді басқа металдардың (Mn, Cr, V, Ni) қоспалары болатындықтан, әрине олардың үлесі негізгі металл құрамына өте отырып, жартылай немесе толық редукциясы жүреді. Сондықтан қанша талпынғанмен, тәжірибеде мақсатталған металды таза күйінде емес көпкомпонетті металды балқымалардың қорытпасы түрінде аламыз. Оларда металды қоспалармен қатар металл емес қоспалардың (S, P) аздаған үлесі жиі болады.

Машина және аспап жасау құрылыстарында және тұрмыстық өнімдер даярлау кәсіпорындарында металл қатты күйінде конструкциялық материал ретінде қызығушылық танытады. Олардың қатты күйіндегі физикалық қасиеттері дәнінің және кристалл торының құрылысымен анықталса, сұйық күйінде бұл қасиеттері едәуір әлсірейді. Сонымен бірге, олар жаңа физика-химиялық қасиеттерге ие болады.

Алыс қатардағы кристалды құрылымдардың бұзылуы және олардың жақын қатарындағы деформациясы валентті электрондардың ұжымдасу күйіне өтумен шартталады. Атомдар, иондар, молекулалар және жалпы кристалл торлары сыртқы жылу энергиясының әсерінен жаңа энергетикалық күйге

өтеді. Осының нәтижесінде кристалл торларын қоса алғанда, бөлшектер қатты күйіне қарағанда, анағұрлым үлкен қозғалғыштыққа ие болады. Дегенмен, металды балқыма жоғарыдағы балқу температурасына жақын температура аясында белгілі бір құрылымдық құрылысын сақтайды.

Металлургиялық балқыманың құрылымы немесе құрылысы деп оның бөлшектерінің, яғни сұйық металдар жағдайында – атомдардың, ал тотықты және сульфидті балқымалар жағдайында – иондардың кеңістіктегі өзара орналасуының сандық көрінісін атайды. Кеңістіктегі бөлшектердің өзара орналасуы олардың арасындағы өзара әрекеттесудің сипаты мен күшінің шамасымен шартталады. Өз кезегінде балқыманың құрылымы оның физика-химиялық қасиеттеріне тікелей байланысты. Балқыманың кейбір физикалық қасиеттері, атап айтқанда тұтқырлығы, тығыздығы, беттік керілу, электрлік өткізгіштігі, дыбыс жылдамдығы металлургиялық балқымалардың құрылымдық ерекшеліктерін көрсетеді.

Сондықтан оларды *құрылымдық-сезімталдық* қасиеттері деп атайды. Осы қасиеттердің температуралық және концентрациялық факторлардың (екі- және көп компонентті жүйелер жағдайында) әсерінен өзгеру заңдылықтары металлургиялық балқымалар құрылысының ерекшеліктерін анықтауға мүмкіндік береді. Сұйық металдар мен олардың қорытпалары үшін кең қолданылатын құрылымдық талдаудың дифракциялық әдісінің негізінде балқымалардың құрылысы туралы тікелей тура деректерді алуға болады.

Сұйық металдардың құрылысы

Өзара әрекеттесудің Ван-дер-Ваальсті күші бар инертті газдар болып табылатын қарапайым сұйықтыққа көбінесе таза сұйық металдарды жатқызады. Жеңілдетіп айтқанда, қарапайым сұйықтықтар араларында бағытталмаған және қанықпаған байланыс күштері әсер ететін сфералық симметриялық бөлшектерден тұрады. Олардың молекулалары гомоеполярлық немесе сутегілік байланыстар жағдайындағы сияқты, белгілі бір бағытта әсер ететін өзара әрекеттесуінің сфералық потенциалы болады. Сұйық таза металдарда бөлшекаралық байланыс

ұжымдасқан валентті электрондармен жүзеге асырылады. Бұл байланыс, вандерваальстік байланыс сияқты бағытталмаған және қанықпаған. Балқыманы құрастырушы металды иондар сфералық симметриялы келеді, себебі асыл газдар атомдарының сыртқы қабығының құрылымына ұқсас электрондардың сыртқы қабығының құрылымы болады.

Сұйытылған инертті газдар мен сұйық металдардың құрылымдарын осындай теңдестіру металдардың балқу нүктесінен салыстырмалы үлкен аса қыздырылуында ғана аяқталып дәлелденуі мүмкін. Аздаған аса қыздыруларда сұйық металдар өздерінің құрылымы бойынша кристалл күйіне жақын болатындығын болжауға болады, бірақ сонымен бірге өздеріне тән ерекшеліктері де бар.

Кристалдану температурасына жақын жерде сұйықтықтар (соның ішінде балқытылған металдар да бар) мен қатты денелер құрылымдарының жақындығын егжей-тегжейлі негіздемесін Я.И. Френкель берген болатын. Ол сұйықтықтардың (жалған) квазикристалдық құрылысы туралы көрініске сүйене отырып, сұйықтықтағы және торлы моделдің негізінде атомдар мен молекулалардың жылулық қозғалысының сапалы көрінісін берді. Сұйықтықтардың диффузиясы мен тұтқырлығын түсіндірді және балқу мен кристалдану процестерін жазып көрсетті. Я.И. Френкель деректеріне сәйкес, сұйықтықтағы атомдар мен молекулалардың жылулық қозғалысының тепе-теңдік жайының айналасында үнемі бола бермейтін тербелістерге жетелейді. Тепе-теңдіктің бұл жайы кристалдағы сияқты бір жерде қатаң белгіленбеген. Олар уақытша және өздерінің координаталарын үздіксіз өзгертіп отырады. Жоғары тығыздығына және сұйықтықтағы бөлшектердің күшті өзара әрекеттесуіне байланысты, уақытша тұрақсыз жағдайлардың айналасындағы атомдар топтары тербелісінің жиілігі қатты денедегі атомдар тербелісінің жиілігіне жақын. Бірақ атомдардың топтары тепе-теңдіктің бір жайынан басқасына секіріп кетуінің жиілігі бастапқы немесе тепе-теңдіктің жаңа жайының жанындағы тербеліс жиілігінен анағұрлым аз деп болжанады:

$$\tau = \tau_o \exp(E/кт) \qquad (8.1)$$

мұндағы: τ – бірінші мен екінші секірмелілік арасындағы уақыт, с;

τ_o – тепе-теңдік жайына жақын атомдар тербелісінің кезеңі, с;

Е – тепе-теңдіктің екі мүмкін болатын жайларын бөлетін, потенциалдық кедергіні еңсеру үшін атомға қажетті активтендіру энергиясы.

Мұндағы (8.1) теңдеудегі шамалардың мәндері келесі сандармен бағаланады: $\tau \approx 10^{-12} \div 10^{-13}$с, ал τ мәні анағұрлым көп $\tau = 10^{-11}$с шамасындағы санмен бағаланып, Е шамасына, яғни балқыманың табиғатына тәуелді келеді.

Жақын арақашықтықта орналасқан молекулалар арасында керілудің вандерваальсті күші әрекет етеді. Керілудің осы күштері газ тәрізді күйде өте әлсіз, молекула ішіндегі атомдардың арасындағы әрекет етуші күштерден көп әлсіз болады. Егер молекулааралық арақашықтық жоғары қысым мен температураны төмендетудің әсерімен азайтылса, онда молекулалардың өзара әрекеттесу күші сұйық немесе қатты күйдегіге жақындай отырып көбейеді. Молекулалар бір-біріне жақын келген сайын әрқашанда молекулалар арасында керілу күші пайда болады. Бірақ, бұл күштер газда өте аз, себебі молекулалар бір-бірінен көп алшақ орналасқан.

Газды жоғары қысымда және белгілі бір температурада сұйықтыққа айналдыруға болады. Егер 1 г газ тәрізді йод 0,1 МПа қысымда және 184 ^{0}С температурада 148 см^3 көлемді алса, сұйықтық жайында 0,2 см^3 көлемді ғана алады. Сұйықтық жайында молекулалар қатты кристалл жағдайындағыдай дұрыс белгіленген болмайды. Олар бір-біріне қатысты өзара үздіксіз орын алмастыра отырып, жақын жерде қала береді. Сөйтіп кристалдағы сияқты, балқымада атомдар мен молекулалар барынша жақын арақашықтықта болады.

Егер кристалл атомдары мен молекулаларының дұрыс орналасуымен сипатталса, сұйықтық құрылымының реттелмегендігімен сипатталады. Әдетте, бұл сұйықтық тығыздығының сәйкес келетін кристалл тығыздығынан біршама аз болуына әкеледі. Эксперимент бойынша балқытылғанда металдың меншікті көлемі 4÷6 % көбейетіндігі анықталды. Атомдар мен молекулалардың құрылымдық орналасуы деформацияланған-

мен, көлемнің осындай азғантай көбеюі, атомдар мен молекулалардың жеткілікті тығыз орналасуын білдіреді.

Осы жерде, осы кітаптың 2-бөлімінде қарастырылған балқымадағы атомдар мен молекулалардың деңгейіндегі бөлшектердің орналасуы және қозғалысымен шихтаның тығыз қабатындағы бөлшектердің орналасуы және қозғалысының ұқсастығын келтіру орынды болады.

2-бөлімде көрсетілгендей, газды тасқынды сусымалы материалдың (шихтаның) тығыз қабаты арқылы үрлегенде қабат қуыстары арқылы газдың сүзілуін (фильтрленуін) байқауға болады. Дегенмен, газды тасқынның жылдамдығын, яғни тасқынның энергиясын көбейтумен қабаттың қатты бөлшектері әуелі тұрған жерінде айналмалы және теңселмелі қозғалысқа түседі. Сусымалы материал қабатының осы күйі *жалған сұйытылған* күй деп аталады. Тығыз қабаттың меншікті көлеміне қарағанда, жалған сұйытылған күйдің меншікті көлемі 6÷8 % көп болады. Көрініп тұрғандай, шихтаның және металл балқымасының жалған сұйытылған қабаттарының көзге көрінетін меншікті көлемдерінің шамамен бірдей көбеюі қатты және балқытылған металдағы бөлшектердің орналасу құрылымының жақындығын сипаттайды. Шихтаның тығыз қабатындағы және металдағы бөлшектердің өзара әрекеттесуі жүйеге жеткізілетін энергияға байланысты екендігі анық.

Жүйеге енгізілетін энергияны көбейту бөлшекаралық байланыс күшін азайтуға, яғни бөлшектер қозғалысының дербестігін көтеруге бағытталған. Егер жоғары аса қыздыруларда, заттың межелік күйдегі температурасына жақын температураларда сұйық және газ тәрізді күйлердің құрылымдық жақындығы болуы қажет болса, онда кристалдану температурасына жақын температурада сұйықтың құрылысы қатты денелердің құрылысына жақын болуы керек. Сонымен, сұйықтың құрылымы кристалдық дененің құрылымымен бірдей емес және өзіндік өзгеше ерекшеліктері болады.

Осы температуралардағы сұйық және кристалды күйлердің ұқсастығы негізінен бөлшекаралық өзара әрекеттесу сипатының және термодинамикалық қасиеттерінің ұқсастығында болып отыр. Негізгі айырмашылығы сұйықтықтан тұратын фазалардың

әртүрлі құрылысында және атомдар мен молекулалардың көбірек бостандықтағы қозғалысында екен.

Сұйықтықта атомдар немесе молекулалар кристалдағы бөлшектердің арақашықтығынан айырмашылығы аз, сол сияқты бір-бірінен жақын арақашықтықта болады. Бірақ, олар қатаң кезеңді тұрақты құрылым жасамайды, яғни жоғалтады немесе әлсізденеді, қатты кристалл денелерге тән алыстағы қатарды құрады. Сұйықтықтың бөлшектері өте қозғалғыш келеді, сондықтан жақынырақ көршілері тұрақсыз және бір-бірін ауыстырып отырады.

Меншікті көлемнің, жылу сыйымдылықтың, қысым жасалғандағы электрлік кедергінің, балқудың жылулық шамасының, булану жылуының және бірқатар физикалық қасиеттерімен салыстырғанда өзгеруі туралы деректерден сұйық және қатты металдардың кристалдану температурасының жанындағы құрылысының жақындығына жанама дәлел табылады.

Көптеген металдар балқытылғанда олардың көлемі бар болғаны 4÷6 % көбейеді, ол атомдар арасындағы өзара әрекеттесудің күші мен арақашықтығы өзгерісінің аздығын көрсетеді. Осыны буланудың жылуы 10 % шамасында болатын металдардың балқыту жылуының шамасы да көрсетіп отыр.

Металдарды балқытқанда электрлік кедергі 1,5÷2 есе, ал өтпелі металдарда бар болғаны бірнеше пайыз ғана көбейеді. Сұйық металдардағы өткізгіштік түрі өзгермейді және ұжымдасқан электрондардың болуымен шартталады.

Металдардың қатты және сұйық күйлеріндегі жылу сыйымдылығы балқу нүктесіне жақын жерде, сол сияқты елеусіз ғана өзгереді (бірнеше пайызға), ол тепе-теңдіктің уақытша жайының айналасында тербеліс жасайтын бөлшектердің жылулық қозғалысының сақталуын көздейді.

Сұйық металдардың дифракциялық құрылымдық талдауының нәтижесі сұйық және қатты металдардың балқу нүктесіне жақын жердегі құрылысының жақындығы тура дәлелі болып табылады. Бұл деректер сұйық металдағы атомдардың орналасуында белгілі жақын қатардың болуын көрсетеді. Осы жақын реттілік атомаралық арақашықтықтың шектелген санына таралады. Сызықты өлшемі шамамен 10^{-7} см болатын, әртүрлі бейімделген дисперсті кристалдардағы атомдардың орналасуын

еске салатын таңдап алынған атомның жанында көршілес атомдардың реттелген орналасуы бар орын болады.

Сұйық металдарда жақын реттілік болған жағдайда үлкен арақашықтыққа орналасу периодтылығы болмайды, яғни оларда кристалды денелерге тән қашық реттілік жоқ. Осы жәйттер сұйық металдардың құрылымын сипаттауға квазикристалдық көзқарастың пайда болуын алдын-ала анықтады. Атомдардың әртүрлі микротопшалары болатын, сиботаксис (грек сөзі-ковчег), кластер (ағылшын сөзі-шоқталу, бір шоқ), құрылым кванты, квазикристалл және басқадай аталатын құрылымдық бірліктермен сұйық металдардың квазикристалдық құрылымының әртүрлі моделдері ұсынылды. Осы терминдердің барлығы мағынасы бойынша реттелген құрылысы бар микротопшаларды білдіреді, оларда анықталған жақын реттілік орын алады. Сұйық металдық күйдің теориясын дамытудағы совет ғалымдарының Я.И. Френкель, В.И. Данилов, Е.Г. Швидковский, Н.А. Ватолин, Б.А. Баум, Д.К. Белащенко, Д.И. Рыжонков және басқаларының қосқан үлкен үлесін айту керек.

Металлургиялық процесте металдық балқыманың пайда болуы сұйық қождың пайда болуымен бірмезгілде және олардың бір-біріне қатысты салыстырмалы қабатқа бөлінуімен қатар жүреді. Қож жасаушы кальцийлі және алюмосиликатты тотықтармен тікелей жанасып түйісетін ине іспетті және домалақ металды кристалдардың металды балқымаға айналуы олардың құрылымының түрі өзгеруі арқылы және атомдардың күрделі орын ауыстыруы мен физика-химиялық процестердің жүруі арқылы жүзеге асады. Қож жасаушы минералдардың параллелді балқуы да, масса алмасудың физика-химиялық процестеріне гидродинамикалық процестерді қоса, процестердің одан сайын көп қиындауына әкеледі. Осы жағдайларда, тұтқырлық, беттік керілу, тығыздық, электрлік кедергі сияқты маңызды физикалық сипаттамаларды қарастыру тәжірибелік көзқарас тұрғысынан мақсатқа сай келеді.

Металды балқымалардың тұтқырлығы

Металдар мен қождан тұратын күрделі металлургиялық жүйеде температураны көбейткен сайын әдетте, жалпы

энергетикалық деңгейдің үздіксіз көтерілуі болады. Бұл энергетикалық деңгей жүйенің балқу нүктесіне жеткенде, шихта болып табылатын қатты фаза, бір жағынан металл, екінші жағынан қож болатын екі сұйық фазаға айналады. Әрбір фазаның өзіндік физикалық және физика-химиялық сипаттамалары болады. Металлургиялық процестердің мақсаттарына сәйкес, олардың әрі қарай қозғалысын және жинақталуын ұйымдастыруда тұтқырлық секілді физикалық параметрдің маңызы зор. Оған қоса, екі сұйық фазадағы оның салыстырмалы мәнінің де маңызы аз емес. Тәжірибелік көзқарасқа сәйкес, металдың сұйық массасының пайда болуы және оның қож жасаушылардың қабаты арқылы өтуі қождың пайда болуы мен жинақталуынан бұрын жүруі керек.

Осы тұрғыдан металлургиялық процесс пайда болатын қождың аққыштығымен салыстырғанда металды балқыманың аққыштығы анағұрлым жоғары (немесе тұтқырлығы төмен) екендігін анықтайды. Сұйық массаның тұтқырлықпен ағуының қасиеті сұйықтықтың құрылымымен тығыз байланысты және бөлшекаралық өзара әрекеттесуімен анықталады. Сұйықтық тұтқырлығының сипаттамасы үшін *динамикалық тұтқырлық* деп аталатын η коэффициенті қабылданған. Сұйықтықтың табиғатына байланысты болатын осы коэффициенттің мәнін бір-біріне қатысты әртүрлі жылдамдықпен орын ауыстыратын қысылмайтын сұйықтың екі қабаттарының арасында пайда болатын ішкі үйкеліс күшінің өзгеру заңдылықтарынан шығара отырып анықтауға болады. Аққыштықтың осындай моделінің стационарлық тасқыны үшін Ньютон ережесіне сәйкес, қайта өзгертілген теңдеудің мына түрі әділ келеді:

$$F = \eta \cdot s \frac{dw}{dx} \qquad (8.2)$$

мұндағы: F – екі қозғалатын қабаттардың арасындағы (үйкеліс) өзара әрекеттесудің күші, Н; S – қабаттардың жанасу ауданы, $м^2$; $\frac{dw}{dx}$ – қалып бойынша тасқынның бағытындағы сұйықтық қабаттары жылдамдығының градиенті, $с^{-1}$.

СИ жүйесінде динамикалық тұтқырлықтың η – өлшем бірлігі ретінде Па.с. қабылданған.

Динамикалық тұтқырлықтың тығыздыққа қатынасы, яғни ν =η/ρ *кинематикалық тұтқырлық* болып табылады. Ол тасқында сұйықтықтың бірлік массасымен импульс берудің жылдамдығын сипаттайды. Оның СИ жүйесіндегі бірлігі $м^2/с$. Сұйық металдардың тұтқырлығы судың тұтқырлығына жақын (25°С температурада 0,00089 Па.с) болады.

Сұйық металдардың тұтқырлығы мен олардың Д.И. Менделеев элементтерінің периодты жүйесіндегі алатын орнының арасында байланыс барын айта кету керек. Өтпелі металдар тұтқырлығының мәні көбірек, сілтілі металдардікі – аздау. Сонымен балқу нүктесінен 50 °С жоғары температурада сұйық металдардың тұтқырлығы (мПа.с) мынадай: калий – 0,64, магний – 1,7, алюминий – 1,13, мыс – 4,1, темір – 5,4, никель – 5,0. Сұйық металдардың тұтқырлығы олардың тазалығының дәрежесін көтерген сайын төмендейді. Сұйық металдар тұтқырлығының температураға тәуелділігін жазып өрнектеуге көбінесе Я.И. Френкель теңдеуі қолданылады:

$$\eta = A\exp\left(E_\eta/RT\right) \qquad (8.3)$$

мұндағы **А** – металл табиғатына байланысты болатын тұрақты; $\mathbf{E_\eta}$ – тұтқыр ағыстың активтендіру энергиясы (бөлшектердің немесе бөлшектер тобының тепе-теңдіктің бір жағдайынан екіншісіне өтуіне қажетті энергия).

Бұл теңдеу сызықты **1/T**-дан **lgη** тәуелділікпен расталатын салыстырмалы түрде көп емес (балқу нүктесінен 100÷200 °С жоғары) температуралық аралыққа әділ болады. Жоғары қыздыруларда сызықты тәуелділіктен ауытқу $\mathbf{E_\eta}$ энергияның азаюын көрсетеді.

Тұтқырлы ағудың активтендіру энергиясы металл табиғатына байланысты кең аралықта (5-тен 50-ге дейін кДж/моль) өзгереді. Оның шамамен алғандағы мәні (Дж/моль) эмпирикалық теңдеумен бағалануы мүмкін:

$$E_\eta = 14{,}33\cdot T_{бал} \qquad (8.4)$$

Балқыманың тұтқырлығы басқа кез келген сұйықтықтағыдай температураны көтерген сайын азаяды, ол қабатқа, бөлшектер қозғалысының жылдамдығын арттыратын және балқыма қабатындағы бөлшекаралық арақашықтықты көбейтетін сырттан қосымша энергия енгізумен байланысты. Таза темір балқыманың динамикалық тұтқырлығының температураға (1973 К дейін) тәуелділігі мына теңдеумен:

$$\lg\eta = \frac{1950}{T} - 2{,}327 \qquad (8.5)$$

Ал, алюминий балқымасы үшін 1223 К температураға дейінгі осындай тәуелділікті мына теңдеумен өрнектеуге болады:

$$\lg\eta = \frac{720}{T} - 2{,}68 \qquad (8.6)$$

Сұйық металдарда қоспаның болуы олардың тұтқырлығына әсер етеді. Сонымен, мысалы сұйық темірге аздаған екінші компоненттің қосылуы оның тұтқырлығына әртүрлі әсер етеді. Оттегі, күкірт тұтқырлықты көтереді, ал көміртегі, кремний, марганец, фосфор, никель – сұйық темірдің тұтқырлығын төмендетеді. Сұйық алюминийге әртүрлі металдарды қосу темір балқымадағы сияқты әсері әртүрлі болады. Алюминиймен интерметалды қосылыстар жасайтын элементтер оның тұтқырлығын көтереді, ал алюминийге ерітінді ретінде енгізілетіндері оның тұтқырлығын төмендетеді.

Осындай элементтерді азғантай қоскандағы тұтқырлықтың көтерілу дәрежесін шамалап бағалауға Л.А. Коледовтың ұсынған теңдеуі жарамды:

$$\eta_c = \eta_o\,(1\text{-}10\pi R^3 x_2 N_A(3V_p)) \qquad (8.7)$$

мұндағы **R** – металл-қоспа микротопшасының тиімді радиусы (шамамен бірінші координациялық сфераның радиусына тең); $\boldsymbol{\eta_o}$ – негізгі металдың тұтқырлығы; $\mathbf{x_2}$ – ерітілген компоненттің атомдық үлесі; $\mathbf{N_A}$ – Авогадро саны; $\mathbf{V_p}$ - берілген температурадағы балқыманың атомдық көлемі.

Берілген температурадағы балқыманың атомдық көлемі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$V_p = \frac{N_A}{\rho_o} \qquad (8.7, а)$$

мұндағы ρ_o – 1см^3 атомдардың саны.

Бинарлы металды жүйелер үшін тұтқырлық олардың құрамына байланысты өзгеруі айтарлықтай дәрежеде Н.С. Курнаковтың анықтаған жалпы заңдылықтарына бағынады. Компоненттері үздіксіз қатты ерітіндінің қатарын түзейтін жүйе үшін құрамын өзгерткен жағдайға тұтқырлықтың бір екпінді өзгерісі тән. Тұтқырлықтың изотермалары тіке (идеалды ерітіндіге жақындары үшін) немесе бірқалыпты қисықтар, құрамдардың өсінен сол немесе басқа жағына қарай аздап қисайған болып келеді.

Идеалды ерітіндіге жақын металды ерітінділер үшін, тұтқырлық мәні (η_c) компоненттердің η_1 және η_2 тұтқырлықтары мен олардың мольдік x_1 және x_2 үлесінен есептеледі:

$$\eta_c = x_1\eta_1 + x_2\eta_2 \qquad (8.7, б)$$

Идеалды ерітіндіден аздаған ауытқулары бар металды ерітінділердің тұтқырлығы, сондай-ақ, Мелнин—Хьюз теңдеуінде ескерілетін араласу жылуына ΔН- да байланысты:

$$\eta_c = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2)\left(1 - \frac{2\Delta H}{RT}\right) \qquad (8.7, с)$$

Интерметалдық қосылыстары бар жүйедегі тұтқырлық изотермасында жайпақ немесе үшкір максимумдар немесе қосылыстардың құрамына сәйкес келетін концентрациялардағы иілімдер анықталып жатады. Төтенше (экстремалды) нүктелердің немесе бүгілген жерлердің болуы, қатты күйдегі сияқты, сұйық күйде де әртүрлі аталатын бөлшектердің арасында сипаты сондай дерлік байланыс күші әсер ететіндігі анық екендігін көрсетеді. Бөлшектердің өте оңды таратылуынан аздаған оң ауытқуларын немесе сызықты тәуелділіктен аздаған

теріс ауытқуларын эвтектикалық металды жүйелерде тұтқырлық изотермалары көрсетеді.

Араласпайтын аймағы бар металды жүйелердің бір қатары үшін тұтқырлық изотермаларында қабаттарға бөлінудің межелік күйдегі нүктесіне сай келетін құрамдардың жанында ең көбі (максимумы) болатындығы анықталды.

Металды балқымалардың тығыздығы

Тығыздық не оған кері шама – металдың меншікті көлемі агрегаттардың энергиясын, бөліп құюға арналған ыдыстардың сыйымдылығын, сонымен қатар оны қождың қабаты арқылы сүзуді анықтау есептерінде тәжірибелік мәні зор. Балқытуда металдар тығыздығының өзгеруі координациялық сан мен атомаралық арақашықтық шамасының өзгерулерімен байланысты. Ертеректе айтылғандай, тығыз орналасқан бір түрдегі барлық металдар оны сұйық жағдайында да сақтайды. Сөйтіп, тығыздық 1–7 % аралығында біраз азаяды. Сонымен, балқу температурасында алюминийдің сұйық күйіндегі тығыздығы – 2368 кг/м^3, ал қатты күйіндегісі – 2550, сәйкесінше мыста – 7938 және 8382 кг/м^3, темірде – 7035 және 7265 кг/м^3.

Тығыз емес орналасқан кристалды күйдегі металдар (Не, Ga, Ge, In, Sn, Bi) балқығанда координациялық санын көбейтеді және сәйкесінше олардың тығыздығы көбейеді. Мысалы, балқу температурасында сұйық висмуттың тығыздығы 10034 кг/м^3 тең, ал қатты күйінде 9700 кг/м^3.

Осындай сұйық металдар тығыздығының температураға тәуелділігі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\rho_T = \rho_o - a*t, \qquad (8.8)$$

мұндағы $\boldsymbol{\rho_o}$ – балқу температурасындағы металдың тығыздығы; **a** – металл табиғатына байланысты болатын тұрақты; **t** – температура, ^{0}C.

Өтпелі металдардың тығыздығы туралы эксперименттік деректердің негізінде балқу температурасын ($T_{бал}$) ескеретін келесідей арақатынас ұсынылды:

$$\rho = \rho_{бал}[1-X'(T-T_{бал})] \qquad (8.8, а)$$

мұндағы, $\rho_{бал}$ – балқу нүктесіндегі сұйық металдың тығыздығы; X' – температураға тәуелді емес тығыздықтың тиімді температуралық коэффициенті.

Балқу температурасынан жоғары азғантай қыздыруда мына теңдеумен

$$X' = \left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\rho} \qquad (8.8,в)$$

өрнектелетін тығыздықтың шын температуралық коэффициентінен X' болар-болмас айырмашылығы бар.

Физика-химиялық қасиеттері жақын компонеттермен жасалатын бинарлы металды балқымалар үшін, тығыздықтың аддитивті қасиеті болады және ол мына теңдеумен анықталуы мүмкін:

$$\rho_c = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2, \qquad (8.8,с)$$

мұндағы, ρ_1 және ρ_2 – таза компоненттердің тығыздығы; x_1 және x_2 – компоненттердің атомдық үлестері.

Осыған ұқсас тәуелділік мына Fe - Ni, Fe - Co, Co - Ni балқымалар үшін және басқа екі және үшкомпонентті металды жүйелер үшін де анықталды. Өздерінің физика-химиялық қасиеттері бойынша айырылатын компоненттерден тұратын балқымалар үшін аддитивті заңнан ауытқу орын алады.

Сұйық металдардың беттік керілуі

Металдар мен тотықтардың қатты кристалды құрылымымен ұқсастығы бойынша металды балқыманың квазикристалды күйін қарастыра отырып, квазикристалл ішіндегі атомдармен салыстырғанда, балқыманың бос бетіндегі атомдар энергетикалық жағынан қалпына келтірілмегендігін атап өтуге болады. Осылай ашық бетте пайда болатын энергетикалық өрістің асимметриясы еркін энергияның көтерілуіне жағдай жасайды. Бұл артық еркін энергия тек ғана

ашық бетке тән болғандықтан, оның шамасын беттің бірлігіне (Дж/м^2) жатқызуға және беттік керілумен (н/м) - **δ** белгілеуге болады.

Беттік керілу бөлшекаралық өзара әрекеттесудің сипаты мен күшінің шамасын білдіреді және бұрын көрсетілгендей сұйық металдардың құрылымдық-сезімталдық қасиеті болып табылады. Металды ерітінділер үшін құрамына байланысты беттік керілудің өзгерісі адсорбцияны (фазааралық шекарада компонеттердің жинақталуы) бағалауға мүмкіндік береді. Бұл қарапайым **Э** адсорбция мына теңдеуде көрініс табады:

$$Э = -(c \cdot d\delta)/(RT \cdot dc) \qquad (8.9)$$

мұндағы с – екінші компоненттің концентрациясы.

Беттік керілу шамасы, молекулярлық және тіпті иондық құрастырушылардан тұратын балқымалардікіне қарағанда, сұйық металдарда анағұрлым жоғары, ол бөлшекаралық өзара әрекеттесудің айтарлықтай күші және беттің бірлігіне келетін бөлшектердің жоғары тығыздығын көрсетеді.

Сұйық металдардың беттік керілуінің мәні балқу нүктесінің үстінде аздап қыздырғанда олардың электрондық құрылысының ерекшеліктеріне сәйкес кезеңді өзгеріп отырады.

Д.И. Менделеев элементтерінің периодты жүйесінің II және III периодтарының металдары үшін периодтың ортасына дейін атомдық нөмірдің көбеуіне қарай δ өсуі тән, ал бор мен кремний (B және Si) элементтерінен бастап ол азаяды.

IV, V және VI периодтарының элементтерінде 6-топқа дейін қайтадан өседі, ал 7-ші және 8-ші топтардың металдары үшін ол азаяды. Сұйық таза металдардың беттік керілуінің шамасы мен буланудың жылулық әсерінің (эффект) мәні **ΔH** арасында белгілі бір байланыс көрініп тұр.

Л.Л. Куниннің деректеріне сәйкес, керілу электрондардың шығу жұмысы (**φ**, эВ) мен атом радиусы (**R_a**, нм) келесі арақатынаспен байланысты:

$$\delta = 444{,}5\frac{\varphi}{R_a^2} - 110 \qquad (8.9а)$$

мұндағы φ – қатты немесе сұйық заттың беттік қабатынан вакуумға электронды шығаруға қажетті энергия шамасымен өрнектелетін электрондардың шығу жұмысы.

С.И. Попель балқу нүктесінің үстінде аздаған қыздыруда сұйық металдар үшін берілген температура Т-мен мольдік көлемде ($V_ж$) будың серпімділігі арқылы δ өрнектелген теңдеуді шығарды:

$$\delta = \alpha[RT\ln(RT/pV_ж) - 1/(f{\cdot}N_A^{1/3}{\cdot}V_ж^{2/3})] \qquad (8.9, в)$$

мұндағы α – тығыз орналасқан металдар үшін 0,3; ал бос жұмсақ орналасуы барына 0,17 тең болатын құрылымдық коэффициент;

f – балқу нүктесіне жақын жерде 1,05÷1,17 тең болатын беттік қабаттағы атомдардың орналасу коэффициенті;

$\mathbf{N_A}$ – Авогадро саны.

Жалпы $\mathbf{f{\cdot}N_A^{1/3}{\cdot}V_ж^{2/3}}$ өрнегі беттік қабаттың қалыңдығы атомаралық арақашықтыққа тең болады деген болжамға есептелген мольдік бет $\boldsymbol{\omega}$ болып табылады.

Көптеген металдар үшін беттік керілудің температурадан тәуелділігі сызықты сипатта болады:

$$\delta = \delta_o + \left| \frac{d\delta}{dT} \cdot (T - T_{бал}) \right| \qquad (8.9, с)$$

мұндағы δ – балқу нүктесіндегі беттік керілу.

Температуралық коэффициент dδ/dT теріс болады, яғни беттік керілу температура көтерілген сайын азаяды. Металдардың физика-химиялық ерекшеліктерімен байланысты олардың табиғатының беттік керілу шамасына әсері, балқу температурасынан азғана артық температура облысында көрінеді. Төменде беріліп отырған 8.1-кестеде әртүрлі металдардың беттік керілулерінің сандық мәндерін көруге болады.

Тамаша тиімді ерітіндіге жақын металды ерітінділер үшін беттік керілу де ерітілген заттың табиғатына байланысты едәуір өзгереді. Мысалы, темірдегі азоттың, оттегінің, күкірттің аз 0,2 % деңгейіндегі концентрациясы, 1873 К температурада

балқыманың беттік керілуін 1860-тан сәйкесінше 1500, 1060, 1300 МДж/м^2 дейін төмендетеді.

8.1-кесте

Балқу температурасынан азғана артық температуралардағы металды балқымалардың беттік керілуі (МДж/м^2)

Металл түрі	Балқыту температурасында, К	Беттік керілу δ, МДж/м^2
Натрий	371	191
Калий	351	102
Мыс	1363	1350
Мырыш	673	760
Алюминий	973	860
Қорғасын	603	450
Хром	2103	1540
Молибден	2893	2150
Вольфрам	3668	2300
Темір	1873	1860
Никель	1773	1750

Темірдегі 1,0 % дейінгі марганец концентрациясы δ 1780 МДж/м^2 дейін төмендетеді. Басқа элементтер (кремний, хром, көміртегі) δ өзгеруіне салыстырмалы түрде аз әсер етеді.

Сұйық металдардың электрлік кедергісі

Айтып өткеніміздей, сұйық металдағы өткізгіштік түрі олардың қатты күйіндегі өткізгіштігінен айырмасы жоқ және ұжымдасқан электрондардың болуымен шартталады. Өткізгіштік электрондары катиондарының электрлік өрісімен және байланысып қалған электрондарымен өзара әрекеттесуімен анықталады. Сонымен бірге, қатты күйден сұйыққа өту кейбір электрлік қасиеттерінің өзгеруімен қатар жүреді. Көптеген металдардың электрлік кедергісі балқытқанда 1,5÷2 есе, ал темір, кобальт және никель кедергілері бар болғаны бірнеше пайызға көбейеді. Кейбір металдар (сүрме, висмут, күшәлә

ауытқушылықта (аномалия) болады, балқытқанда олардың электр кедергісі азаяды.

Меншікті электр кедергісінің (Ом. м) температурадан тәуелділігін келесі теңдеумен жазып көрсетуге болады:

$$\rho = \rho\,(1 + at) \qquad (8.10)$$

мұндағы а – электрлік кедергінің температуралық коэффициенті.

Әдетте, қатты металдарға қарағанда, сұйық металдардың температуралық коэффициенті аз болады. Қатты және сұйық күйлерінде тек ғана мыс, күміс, алтын және алюминийдің коэффициенттері бірдей. Сөйтіп, Ag үшін 1000 ^{0}C температурада $\rho = 17{,}6\cdot10^{-8}$ Ом.м тең, $\rho_{сұй}/\rho_{қат} = 2{,}09$; 1100 °C температурада Cd үшін сәйкесінше $\rho = 21{,}2\ 10^{-8}$ Ом.м және $\rho_{сұй}/\rho_{қат} = 2{,}04$ тең; 700 ^{0}C A1 үшін $\rho = 24{,}7$ және $\rho_{сұй}/\rho_{қат} = 2{,}2$; 1550 °C Fe үшін $\rho = 136$ және $\rho_{сұй}/\rho_{қат} = 1{,}06$.

Моттың деректеріне сәйкес, $\rho_{сұй}/\rho_{қат}$ арақатынасы мына теңдеу бойынша бағалануы мүмкін:

$$\rho_{сұй}/\rho_{қат} = \exp(2Q_{бал}/3kT_{бал}), \qquad (8.10,а)$$

мұндағы $\mathbf{Q_{бал}}$ – балқыту жылуы; $\mathbf{T_{бал}}$ – балқыту температурасы;

k – Больцман тұрақтысы.

Көптеген металдар үшін осы формула бойынша есептеу нәтижелері эксперименттік деректермен толық қанағаттанарлықтай келісім тапты. Дегенмен, оны жартылай металдар (Sb, Bi, Se, Te) және жартылай өткізгіштер (Ge, Si) үшін қолдануға болмайды. Өтпелі металдарға да қолдану күмән туғызады. Араластырылған металды ерітінділердің электрлік кедергісін ($\rho_с$.) бағалау үшін Маттиссеннің ережесін қолдануға болады, ол бойынша

$$\rho_с = \rho(T) + \rho(x_2) \qquad (8.10,в)$$

мұндағы $\mathbf{\rho(T)}$ – температураға байланысты таза металдың кедергісі; $\mathbf{\rho(x_2)}$ – температураға байланысты емес және қоспаның түрімен және оның Линде және Нордгейм

ережелеріне сәйкес концентрациясымен анықталатын қалдық кедергісі.

Линде ережесіне сәйкес араластырылған ерітінділер үшін бір атомдық пайыз қоспаны қосқандағы электрлік кедергі қоспалар мен металл-еріткіштің валенттілігі айырмасының квадратына пропорционал болады:

$$\Delta\rho = a \pm в(\Delta z)^2 \qquad (8.10,с)$$

Бірақ, Линде ережесі әмбебап емес және көптеген балқымалар үшін ол сақталмайды, дегенмен, эксперименттік деректерге сәйкес. Δρ шамасы мыстың Zn, Ga, In, Ge, Sh және Sb балқымалары үшін мына өрнек түрінде көрсетілуі мүмкін, мОм.см:

$$\Delta\rho = -13 + 58{,}4\ (\Delta z)^2 \qquad (8.10,д)$$

Балқытылған алюминийдің электрлік кедергісі әртүрлі қоспалардың Si, Mn және басқа элементтер концентрацияларының жоғарылауы бойынша артады. Темір балқымасындағы еріген көміртегіде оның электр кедергісінің артуына әсер етеді. Сұйық темірдің электрлік кедергісіне тигізетін өздерінің әсерлері өсуіне қарай элементтер келесі тәртіппен орын алады: хром, марганец, фосфор, күкірт, кремний, көміртегі, оттегі. Темірдегі ерітілген оттегінің атомдық құрамы 0,5 % болғанда, оның кедергісі 15 %-ға өседі. Сұйық металды ерітінділерде қатты күйдегі компоненттердің шексіз еруінде электрлік кедергі Нордгейм заңына бағынады: $\rho \sim x_1x_2$; $\rho \sim x_1(1-x_1)$.

Осы жағдайда, меншікті электрлік кедергінің изотермасында компоненттердің 50 % (атм.) ең жоғары мәні (максимум) болады. Бірвалентті компоненттердің (Ag, Au, Na - K) қорытпалары үшін осыған ұқсас тәуелділік тән. Әдетте, қатты күйде электрондық түрдегі интерметалды қосылыстары бар, бірвалентті асыл металдардың (Au, Ag, Cu) екінші және одан жоғары топтарының элементтерімен қорытпаларының изотермаларында да максимум байқалады. Оған қоса, максимум осы қосылыстың құрамымен өзара байланыстылықта (корреляцияда) болады. Осыған ұқсас сурет, қатты күйіндегі байланыс ковалентсінің белгілі үлесімен немесе гетерополярлысымен

тұрақты интерметалдық қосылыс жасайтын көпвалентті компоненттердің қорытпасында да орын алады. Бұл магнийдің Pb, Sn, Sb қорытпалары, II және III топтар компоненттерінің IV топтың элементтерімен қорытпалары және басқалары. Көпвалентті компоненттер қорытпаларының идеалды ерітінділерден қатты ауытқушылығы жоқ әртүрлі валентті компоненттерімен тіке сызыққа жақын, концентрация өсіне қарай жоғары немесе төмен аздап бүгілген изотермалары байқалады. Сөйтіп, металды қорытпалардың құрамына және осы қорытпалардың қатты күйдегі жағдайындағы диаграммаларының сипатына тәуелді болатын электрлік кедергінің өзгеруі арасында белгілі бір байланыс бар.

8.3. Металлургиялық қождар және олардың металл құрамының құрастырылуына әсері

Пирометаллургиялық процестердің аяқталу кезеңі берілген құрамдағы және талап етілетін қасиеттері бар металл қорыту болып табылады.

Машина жасау, аспап жасау және металды конструкциялар жасау үшін іс-тәжірибеде қолданылатын барлық металдар табиғатта таза түрінде кездеспейді. Сондықтан бастапқы шикізаттан алынатын металдың құрамы мен қасиеті шикізаттың және оған қосылатын компоненттердің табиғатына байланысты болады. Бұрын айтылғандай, бастапқы шикізатта металдар негізінен тотықты және сульфидті қосылыстардан тұрады. Темір емес топтың металдары (түрлі-түсті металдар) көп жағдайда сульфидті қосылыстардан тұрады. Десек те, олар қорыту алдындағы аралық дайындық операцияларының процесінде тотықты күйге айналады. Сондықтан өнеркәсіптік маңызы бар, темір және темір емес топтардың барлық металдары тікелей редукциялық балқытумен дайындалған шикізаттан алынады. Редукциялық-балқыту процесінің ең көп және әдеттегі мысалына домналық балқыту мен ферроқорытпалы өндіріс жатады.

Дәстүрлі металлургиялық кешенде болат балқыту өндірісі тікелей шикізаттан алынған алғашқы металдың тотықтандырып қайта балқытылуына негізделген. Алғашқы металды қайта балқыту ондағы қоспаларды тотықтыру және оны арнайы

қосылатын элементтермен легірлеудің қажеттілігімен байланысты. Қайта балқытудың осы тобына мартендік, оттегілі-конвертерлік және электрмен болатты балқыту процестері жатады. Металлургиялық процестің тағы бір бағыты бар, құйылған металл өнімдерінің өндірісі үшін металды қайта құюмен байланысты – бұл құю өндірісі.

Барлық аталған жағдайларда процесс сұйық металмен қатар негізінен редукцияланбаған немесе қайтадан пайда болған тотықтардан тұратын екінші балқыманы береді. Бұл жанама өнім қож (шлак) деп аталады.

Екі сұйық фазаны – металл және қожды бөлу олардың меншікті салмақтарының айтарлықтай айырмасымен қамтамасыз етіледі. Дегенмен, осының табысты жүзеге асуы үшін екі фаза да сұйық қозғалғыш жағдайда болуы қажет. Маңызды қож жасаушы CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2 тотықтарының балқу температуралары өте жоғары болады. Олардың компоненттері кейбір арақатынасында қоспалары салыстырмалы оңай балқитын жүйелерді береді.

Сондықтан егер бастапқы шихталық материалдарда жеткілікті оңай балқитын қож алу үшін қандай да бір тотықтар жетіспесе, онда осы тотықтарды шихтаға флюстер ретінде енгізуге тура келеді. Металлургиялық процестерде қож өте маңызды технологиялық функцияларды атқарады, ол процестің барысына күшті әсер етеді. Осыған байланысты, флюстердің жоғарыда атап өтілген маңызын мақсатқа сәйкес кеңейтіп отыру керек. Әдетте, осы материалдарды қолдану, қожға тек ғана күтілетін балқығыштық емес, сонымен бірге процестің қажетті бағытта жүруін қамтамасыз ететін химиялық және физикалық қасиеттерінің барлығын дерлік беретіндігін көздейді. Бастапқы материалдар, процестің сипаты және балқытылатын металдың сапасы қождың химиялық құрамына және физикалық қасиеттеріне қойылатын талаптарды анықтайды. Жоғарыда атап көрсетілген балқыма жасаудың үш бағытының әрбіреуінің өзіндік арнаулы ерекшеліктері болады. Барлық балқымалар үшін жалпы талаптар келесі шарттардан тұрады.

Қож жоғары техника-экономикалық көрсеткіштері бар процестердің өндірістік мақсатын жүзеге асыру үшін қолайлы жағдай жасауы қажет.

Тотықтырып балқытуда, мысалы, мартендік балқытуда қож металл (C, Mn, Si және басқаларының) құрамында болатын қоспаларға қатысты тотықтырғыш қабілеті болуы керек. Қождың құрамында темір тотықтары болғанда осындай қабілетке ие бола алады. Қож құрамында FeO болуының арқасында: $FeO + C = Fe + CO$;

$FeO + Mn = Fe + MnO$;

$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$

және басқа реакциялар өрбиді.

Оттегілі-конвертерлік процесте фосфордың тотығуы және қожденуы қождың белгілі бір құрамымен қамтамасыз етіледі. Фосфордың ангидридке P_2O_5 тотығуы үшін қожда темір тотығы, ал P_2O_5 қожденуы үшін әктің молшылығы болуы қажет.

Домналық процесте қождың құрамын өзгерту арқылы кейбір металдардың (Mn, Si, V және басқаларының) редукциясын жеңілдетуге немесе қиындатуға болады. Шойынның немесе ферроқорытпаның түріне байланысты ұтымды қож таңдалады.

Шахталы түрдегі пештерде қождың қасиеттері көріктің (горн) температурасына, оның көтерілуіне (қиын балқитын қождар) немесе төмендеуіне (оңай балқитын қождар) мүмкіндік туғыза отырып әсер етеді. Бұл өз кезегінде, редукциялық процестердің жүру барысында көрініс табады. Сонымен, металл мен қож құрамдарының арасында өте тығыз байланыс бары анық. Металды зиянды қоспалардан босатуда қож шешуші орын алады.

Әрқашанда металлургиялық процестерге қатысатын басты зиянды қоспалар күкірт пен фосфор болып табылады. Осы элементтердің белгілі бір құрамында металл өнімнің өндірісіне қолдануға жарамсыз болып қалады. Жоғары сапалы металл, оларда S пен P мөлшері өте аз болғанда ғана алынуы мүмкін. Металлургиялық процестердегі күкірт пен фосфордың әрекеті қождың қасиеттерінен ажырамайды.

Кейбір жағдайларда, металды балқыманы сапасын нашарлататын газдармен (сутегімен, азотпен) қанығудан сақтайтын қождық жамылғымен қорғаудың маңызы зор.

Пештен процестің қалдықтарын шығара отырып, қож сонымен қатар, қожда еріген темір тотықтары мен металдың

шатасып қалған тамшысы тәрізді металдың кейбір көлемін өзімен бірге ала шығады. Қожы бар металдың химиялық және механикалық шығыны осымен шартталады.

Тотықтырып балқытуда темірдің химиялық шығыны едәуір болады және болмай қалмайды, дегенмен ол қайтымсыз емес. Қайта өңделетін қождар (мартендік, бессемеровтікі) Домналық балқытуда қолданылады, онда темір қождан редукциялануы мүмкін және содан кейін шойынға өтеді. Домналық қожда темірдің химиялық шығыны көп емес. Қожы бар металдың механикалық шығыны негізінен қождың тұтқырлығына байланысты келеді. Тұтқырлығы жоғары қожбен металдың тамшыларын көбірек тартып алады, сосын олар майда тамшы түрінде (корольки) қатып қалады.

Шихталық материалдарда легірлейтін бағалы қоспалар, мысалы ванадий болғанда металл шығынына қож қасиеттерінің әсері туралы мәселе ерекше мәнге ие болады. Бұл шығындарды ұтымды қождық режимді қолдана отырып қысқартуға болады.

Келтірілген тізілім қождың барлық қасиеттерін тіркеп тауыса алмайды және қождың қасиеттері металлургиялық процестердің дұрыс жүрісін маңызды дәрежеде анықтайтындығын көрсетеді.

Қож балқудың жанама өнімі емес, негізгі өнімі болатын процестер де бар. Оған мысал ретінде, электрлік немесе домналық пештердегі бокситтердің редукциялық балқытылуын келтіруге болады. Балқыту алюминий өндірісіне қажетті шикізат есебінде сазбалшықты қож алу үшін жүргізіледі. Балқытудың екінші өнімі – металл (ферросилиций) жанама өнім болып табылады. Сонымен қатар, сазбалшықты цемент алу үшін арнаулы домналық балқытулар қойылды. Бұл балқыту екінші өнім ретінде шойынды береді.

8.3.1. Қождың жалпы сипаттамасы

1-бөлімде айтылғандай, кендік шикізатта мақсатқа сай металдан басқа негізінен тотықтар: SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, P_2O_5 және сульфидтер: CaS, MgS, MnS тәрізді металл емес қосылыстар болады. Металдың редукция процесі және редукциялық балқыту процестерінде осы қосылыстар

редукцияға тіпті жатпайды не аздап ғана ұшырайды. Сондықтан шихтаның толық балқуына дейін олар өздерінің табиғатын сақтайды және балқи отырып қож жасайды.

Әдетте, қож жасаушы компоненттер есебінде тотықтар: SiO_2, P_2O_5, CaO, MgO, MnO, FeO, Al_2O_3 мен сульфидтер: CaS, MgS, MnS саналады.

Тотықтырып балқытылған қождарда темір еківаленттi (FeO), сонымен қатар үшваленттi (Fe_2O_3) де күйде болады.

Кремнезем, глинозем және әк қождың химиялық табиғатын анықтайтын басты тотықтар ретінде саналады. Кремнеземнің молшылығы қышқыл қождардың тобын, әктің молшылығы – негізгі қождардың тобын береді.

Металлургиялық тәжірибеде қождың негізгі іргетасын мына қатынаспен ($\%CaO/\%SiO_2$) жиі сипаттайды. Қож құрамының өзгеру мүмкіндіктері көбінесе көрсетілген екі тотыққа қатысты болғанда, бұл қарапайым, бірақ қажетінше толық емес сипаттама ыңғайлы болады.

Фосфордың қождануын қамтамасыз ететін, екінші қышқылды тотық P_2O_5 тек ғана негізгі қожда болады. Әдетте P_2O_5 мөлшері көп емес. Оттегілік конвертерлерде фосфорлы шойын балқытылуында пайда болатын қож өзгеше. Белгілі болғандай, MgO, MnO, FeO тотықтары негізгі қасиеттерді анықтап көрсетеді.

Алюминий тотығының гидраты амфотерлі сипатта болатындықтан, қождағы глиноземнің екіжақты табиғаты болады.

Ферроқорытпаларды және болаттың арнаулы маркаларының өндірісінде қождың құрамына хром, ванадий, титан және басқа металдардың тотықтары кіреді. Айналулардың сатылы болуы қождарда бір ғана металдың (CrO, Cr_2O_3; V_2O_2, V_2O_3 және V_2O_5; TiO, Ti_2O_3 және TiO_2 және басқалары) төменгі, аралық және жоғары тотықтарының пайда болу мүмкіншілігін туғызады.

Процестің технологиялық ерекшеліктеріне (тотықтыру немесе редукциялық балқыту, температуралық шарттар, бастапқы материалдың және алынатын металдың құрамы) байланысты бір жағдайда жоғары немесе аралық тотықтар көп болса, басқа жағдайда төменгі тотықтар көп болады.

Жоғары тотықтарға қышқыл табиғат тән болса, төменгілерге – негізгісі тән. Темір мен хромның үшвалентті тотықтарының гидраттары амфотерлі; бірақ Fe_2O_3 және Cr_2O_3 металлургиялық процестерде әдетте, қышқылдық қасиеттерін көрсетеді.

FeO және Fe_2O_3 тотықтарынан тұратын немесе осы тотықтармен бай қождар реакцияның реті келген жағдайында қоспалардың тотығуын қоздыра отырып, темірді оттегімен қанықтырады. Басқа жағынан қарағанда, құрамында темір тотығы аз қождар оттегімен қаныққан металмен түйісе отырып, одан оттегіні алады немесе металды қышқылсыздандырады деп саналады. Осында тарату заңы жүзеге асырылады. Осыған байланысты қождар: олардың құрамында темір тотығының маңызы жоғары болғанда, атап айтсақ, FeO -тотықтырушылар және FeO-ның аз концентрациясындағы – қышқылсыздандырушылар болып екі топқа бөлінеді.

Негізгілер сияқты қышқыл қождар да тотықтырушы немесе қышқылсыздандырушы болуы мүмкін. Мысалы, негізгі мартендік процестің қождары олардағы әк молшылығының арқасында және FeO тотығының көтеріңкі болуына байланысты негізгі тотықтырғыш болып табылады.

Қышқыл тотықтырғыштар тобына (CaO молшылығы және FeO анағұрлым көп концентрациясы бар) жататын конвертерлі қождардың да табиғаты осындай.

Негізгі шегенделген электрлік болат балқытқыш пештерде бірінші-тотықтыру кезеңінде – негізгі тотықтырғыш қождар (CaO молшылығы мен FeO көтеріңкі мөлшері бар), ал екінші-қышқылсыздандыру кезеңінде – негізгі қышқылсыздандыру (CaO молшылығы мен FeO өте аз болатын) қождары пайда болады.

Әртүрлі химиялық табиғаты бар қож жасаушы тотықтар тұздар тәрізді қосылыстарға түседі. Кремнезем негізгі: CaO, MgO, MnO, FeO және басқа тотықтармен сәйкесінше силикаттарын береді. Фосфор бестотығының негізгі тотықтармен қосылысы фосфаттар түрінде белгілі. Металлургияда кальций мен темір фосфаттарының маңызы зор.

Глинозем өзінің екіжақты табиғатына байланысты бір жағдайда – силикаттар, ал екінші жағдайда алюминаттар жасайды.

Темір тотығы әкпен кальций ферритін береді. Осыған ұқсас қосылыстар (титанаттар, ванадаттар, хроматтар) басқа да тотықтардың: TiO_2,V_2O_5, Cr_2O_5 негізінде алынады.

Бинарлы қосылыстардан бөтен үш (CaO, Al_2O_3 және SiO_2 қосылыстары) және екі (CaO, MgO және SiO_2 және басқалары) еселенген силикаттары бар мысалы, кальцийдің алюмосиликаттары алынады.

Жалпы алғанда, металлургиялық қождарды силикатты жүйе ретінде қарастыруға болады. Сондықтан балқытылған қождардың құрылымына ой жүгіртіп пайымдау үшін ең алдымен қатты силикаттардың кристалл торларын қарастыру мақсатқа сай келеді.

Текшелік жүйе түйіндерінде металдардың катиондары (Me^{2+}) мен оттегінің аниондары (O^{2-}) кезектесетін ионды тор бере отырып, негізгі тотықтар CaO, MgO, MnO, FeO кристалданады.

Кремнеземге күрделі полиморфизм тән. Дегенмен, SiO_2 барлық модификацияларының торлары кремний атомдары орталық орын алатын тетраэдрлерден құрастырылғандығы жағынан ұқсас келеді. Ал, оттегінің атомдары тетраэдрлердің төбесінде орналаса отырып, оларды қоршайды. Тетраэдрлер кеңістік байланысында, оттегінің әрбір атомы бірмезгілде екі аралас тетраэдрлерге жататындай етіп әрбір төбе түйіндестіріледі. Тетраэдрдің төрт төбесі болғандықтан, Si-дің бір атомына O-оттегінің екі атомынан келеді, ол SiO_2 формуласына сәйкес.

8.1-суретте SiO_2 (α-кварцтың) бір модификациясының кристалды торы көрсетілген.

Қатты негізгі тотықтардың кремнеземмен өзара әрекеттесуі O^{2-}-оттегі аниондарының $Si_xO_y^{z-}$ тәрізді жаңа иондар жасай отырып, SiO_2 өтуімен аяқталады, мысалы: SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{8-}$, $Si_6O_{18}^{12-}$.

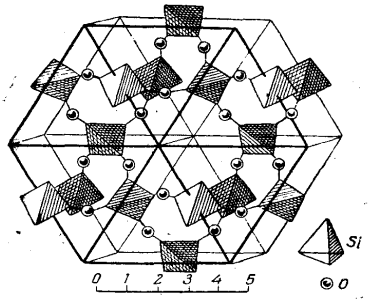
Түйіндері кезек-кезек Me^{2+} катиондарымен және SiO_4^{4-} аниондарымен орын алмастырған кристалл торын жасау үшін, SiO_2 әрбір молекуласына негізгі тотықтар оттегінің екі ионын беруі қажет. Осы арқылы ғана, кремнеоттегілік

аниондардың SiO_4^{4-} тетраэдрлердің тек ғана оқшауланған түрінде болу мүмкіндігі қамтамасыз етіледі. Көрсетілген шарт мына $2MeO:SiO_2$ арақатынаста орындалады және мына реакциялар бойынша ортосиликаттарды береді:

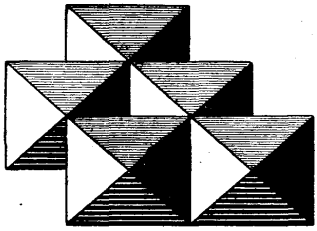
$$2MeO + SiO_2 \rightarrow Me_2SiO_4, \qquad (8.11)$$

$$2O^{2-} + SiO_2 \rightarrow SiO_4^{4-} \qquad (8.12)$$

Осы түрдегі қосылыстардың мысалы ретінде Me_2SiO_4, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, $(Mg, Ca)SiO_4$ бола алады. Осында тетраэдрлер SiO_4^{4-} бір-бірінен катиондармен Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+} бөлінген, олардың әрбіреуі екі аралас тетраэдрлердің оттегілік төбелерін бөліп тұрады. Бұл электрондық тепе-теңдікті және қажетті заттың құрамын қамтамасыз ете отырып, бір төртвалентті анионға $4\times1/2 = 2$ еквивалентті катионды береді.



8.1-сурет. (SiO_2) α-кварцтың кристалл торының сызбалық көрінісі



8.2-сурет. Оливинді түрдегі (Mg_2SiO_4, $[Mg, Fe]_2 \cdot SiO_4$ және басқалары) силикаттардың кристалл торларындағы октаэдрлердің кеңістіктік байланысы

Силикаттардың оливинді түрінің кристалл торлары – ромбылық. Қарапайым ұяшыққа Me_2SiO_4-тің 8 молекуласы сәйкес келеді. Осындай силикаттардың Mg_2SiO_4 (форстериттің) біреуінің параметрлері мынадай: a = 0,48; b=1,03; c=0,60 нм. Оливинді түрдегі силикаттардың нақты құрылымы, магнийдің 1 атомын (октаэдрлердің орталықтары) оттегінің 6 атомы

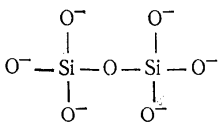
(октаэдрлердің төбелері) қоршайтын октаэдрлердің кеңістіктік байланысының көмегімен бәрінен оңай түсіндіріледі.

Әрбір төбеде 3 октаэдрлер түйіседі, ол оттегінің $6 \times 1/3 = 2$ атомы Mg бір атомына сәйкес келетін арақатынасқа әкеледі.

8.2-суретте көрініп тұрғандай, октаэдрлердің арасында SiO_4^{4-} аниондарына сәйкес келетін тетраэдрлік қуыстар бар.

Тетраэдрлерден (аниондардан) кеңістіктік байланысты жасаудың көрнекілігі аздау болғанымен, кристалдардың ионды табиғатынан қарастырғанда ыңғайлы. Олай болса, олардың арасында октаэдрлік қуыстар пайда болады; олардың ортасында катиондар орналасады. Құрылымның осындай түрін аралдық деп атайды.

$MeO:SiO_2$ қатынасы азайғанда, SiO_4^{4-} оқшауланған аниондарын алу үшін оттегі иондарының жетіспеушілігі басталады. Осының салдарынан $MeO: SiO_2$ қатынасы азайған сайын, аниондық комплекстері көп мөлшерде іріленеді. Ортосиликаттар үшін оттегі атомдарының жалпы саны кремний атомдарының санына қатынасы O : Si = 4 тең. ($3MeO \cdot 2\ SiO_2$) тәрізді силикаттар үшін $O : SiO_2 = 3{,}5$ тең. Сондықтан осы түрдің ионды кристалдарында аниондар $Si_2O_7^{6-}$ топқа іріленуі керек; олардың құрылымы мына сызба бойынша көрсетілуі мүмкін:



(8.12)

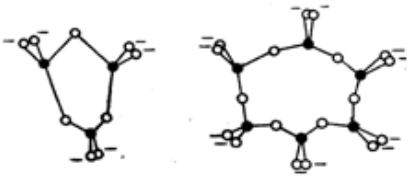
мұндағы тетраэдрлер SiO_4^{4-} ортақ оттегілік «көпір» арқылы екі еселенген.

Аниондық комплекстегі ($MeSiO_3$) метасиликаттарда кремнийдің әрбір атомына оттегінің үш атомынан келеді.

Бұған SiO_4^{4-} аниондарды $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_6O_{18}^{12-}$ топтарға дөңгеленгенде қол жеткізіледі.

8.3-суретте дөңгеленген $Si_3O_9^{6-}$ және $Si_6O_{18}^{12-}$ аниондардың құрылымдық сызбасы көрсетілген. Торда осындай иондары бар силикаттардың мысалы ретінде моноклинді жүйеде Ca^{2+}

катиондары және $Si_3O_9^{6-}$ аниондарымен толтырылған түйіндермен кристалданатын $CaO{\cdot}SiO_3$ волластонитті айтуға болады.



8.3-сурет. Дөңгеленген $Si_3O_9^{6-}$ және $Si_3O_{18}^{12-}$ аниондарының сызбасы: • - кремний; О — оттегі

Бір қарапайым ұяшыққа $12Ca^{2+}$ және $4\,Si_3O_9^{6-}$ келеді. Сондықтан ұяшықтың құрылымдық формуласы мынадай болады: $\left[Ca_3^{2+} - Si_3O_9^{6-}\right]$

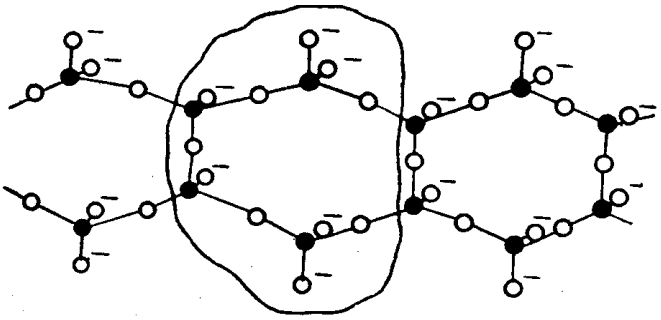
Алтымүшелі топтар $Si_6O_{18}^{12-}$ бериллийлі алюмосиликат $Be_2Al_2[Si_6O_{18}]$ құрылымының негізін қалайды. Оқшауланған күйдегі төрт тетраэдрден тұратын топтар әлі табыла қойған жоқ, бірақ, басқа түрлерімен қосылып далалық шпаттардың және кейбір басқа минералдардың құрылымына кіреді.

Метасиликаттар құрылымдарының басқа түрлері жалпы оттегілік бөлшектер арқылы мүшелене отырып, үлкен ұзындықтағы тізбек жасайтын кремнеоттегілік тетраэдрлерімен сипатталады. Осындай тізбек SiO_3^{2-} радикалға сәйкес келеді және былай $[SiO_3^{2-}]_n$ белгіленеді. Тізбектер бір-бірімен Ca^{2+}, Mg^{2+} және басқа катиондар арқылы түйіндестіріледі.

Екі тізбек оттегісінің бос валентті атомдары арқылы мүшеленуі лентаның және белдіктің пайда болуына әкеп соғады, ол O:Si қатынастың әрі қарай азаюымен және аниондық комплекстердің іріленуімен қатар жүреді.

8.4-суретте екі тізбек түйіндестірілуінің сызбасы көрсетілген; $Si_4O_{11}^{6-}$ тобы пішінделген (контурленген), оның қайталануы $[Si_4O_{11}^{6-}]_n$ лентасын тарқатып ашып тастайды.

Мұндағы қатынас O : Si = 2 ¾ тең. Ленталар бір-бірінен катиондармен бөлінген. Осыған ұқсас құрылымдар амфиболдар үшін де әдеттегідей. Ленталардың шексіз кең белдікке – беттерге түйіндестірілгенінде екіөлшемді кеңістікте $Si_2O_5^{2-}$ топтарының қайталануымен ұдайы өсіп отыратын анионды комплекстер пайда болады. Катиондармен жасалатын қабатшалар арқасында байланыстырылатын беттерді үйлестіріп біріктіру, тілімшелі құрылыстағы минералдардың көп сериясын (слюдалар, каолин, хлориттер, тальк және осыған ұқсастары) береді. Олар үшін O : Si = 2,5.



8.4-сурет. Комплексті анионның сызбасы $[Si_4O_{11}^{6-}]$

• – кремний; O – оттегі

O : Si қатынасының екіге дейін азаюы құрылымның жоғарыда атап өтілген таза кремнеземге өтуін білдіреді.

Силикаттардың кристалл торларын қарастыру арқылы келесідегідей қорытынды жасауға мүмкіндік бар: Si–O байланысы аниондардың катиондармен байланысынан берік; аниондар катиондарға қарағанда едәуір ірі; O : Si қатынасты азайғанда анионды комплекстер іріленеді.

Металдарға қарағанда қождардың кристалдану қабілеті аз; бірақ, әртүрлі қождар осы жағдайға байланысты түрлі-түрлі болады. Қождардың кристалдану қабілеті көбінесе олардың құрамымен өзіндік заңдылықтар арқылы байланысты болады, жалпы алғанда қышқылдығы көтерілген сайын төмендейді, ол әрине, O : Si қатынасты төмендеткен сайын құрылымның күрделіленуінен шығады. Мысалға, Ca_2SiO_4 және Fe_2SiO_4

ортосиликаттарының кристалдану қабілеті жоғары, сондықтан олар салқындатудың тек ғана үлкен жылдамдықтарында ғана әйнек болып қатады.

Метасиликаттардың кристалдану қабілеті төмен, бірақ бір минералдан басқасына өткенде едәуір өзгереді. Сөйтіп, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, $MnSiO_3$ барынша жақсы кристалданады, сонымен қатар, $CaMnSi_2O_6$ және $CaFe\ Si_2O_6$ қос силикаттар сол жағдайларда әйнекке айналып салқындайды.

Қанша дегенмен, торларында SiO_4^{4-} топтары оқшаулан-баған, қайта бір-бірімен жіктелген көптеген метасиликаттар, кремнезем және далалық шпаттар кәдімгі әйнек жасаушы заттарға жататындығын айтып өту қажет.

Силикатты әйнектердің құрылымын мұздатылған сұйық-тықтар ретінде зерттеу арқылы балқытылған металлургиялық қождардың табиғаты туралы пікір айтып пайымдау үшін бағалы материалдар алуға болады.

Әйнек нышанындағы күйдің кристалды күйге жақындығы осы уақытта күмән тудырмайды. Десек те, әйнек құрылымы туралы көрініс талдауда екі көзқарас бар. Ғалымдармен (Лебедев, Валенков, Порай-Кошиц) айтылған және жетілдірілген сол көзқарастардың біреуіне сәйкес, әйнек әртүрлі силикаттардың микрокристалдық пайда болған заттарының жиынтығы ретінде қарастырылады. Микрокристалдардың табиғаты әйнек жасайтын жүйенің химиялық қасиеттерімен және осы жүйеде пайда болатын кристалды фазалардың құрылымдық ерекшеліктерімен шартталады. Бәрінен жиірек микроэвтектоидты құрылым болуы мүмкін. Микрокристалдарда торлар біраз түрлерін өзгерткен, бірақ құрылысы кәдімгі кристалл торына тән, сонымен қатар, сәйкес микрокристалдарда да көп немесе аз дәрежеде көрініс табады.

Осындай құрылымдық пайда болулар *кристаллиттер* деп аталды. Әйнектің кристаллитті құрылысы туралы көріністің негізінде Валенков және Порай-Кошиц әйнектермен рентген сәулелерінің таралу қисықтарын теория жүзінде есептеді. Ал, содан кейін тәжірибелік жолмен рентген құрылымдық зерттеулерін жүргізді. Негізінен есептік қисық теориялық қисықпен сәйкес келді. Рентгенограммаларды талдап түсіндір-

генде авторлар кристаллиттердің орталық көлемдерінің торы көбірек дұрыс болатындығына көз жеткізді. Шет жақтарына қарай тордың деформациясы өседі, ол кристаллиттердің өзара аморфты қабатшалармен байланысқан екендігін көрсетеді. Бірінші рет Захариазен түсіндірілген екінші теорияға сәйкес, әйнек құрылымының түйіндерінде иондар, атомдар немесе атомдық топтар орналасқан үздіксіз сетканың көмегімен өрнектеледі.

Кристалдағы сияқты, әйнекте сетка белгілі бір құрылымдық элементтің қайталануымен құрылады. Дегенмен, бұл қайталану заңсыз. Құрылымдық бірліктердің бір-біріне жақындары үшін ғана олардың өзара бейімделуінде (ориентациясында) кейбір дұрыстық сақталады. Бейімделудің бұзылуы біртіндеп арақашықтық көбейген сайын жинақтала береді, соның салдарынан сетканың қашықта тұрған элементтері еркін бейімделуге ие болады.

Осындай құрылымды сеткамен рентген сәулелерін таратудың есебі тәжірибемен сәйкес келетін қарқындылықтың қисығын береді. Сондықтан рентгенқұрылымдық талдау әйнектің нағыз құрылымы туралы сұрақтың біржақты шешілуі үшін жеткіліксіз болып табылады. Дегенмен, осы уақытқа кристаллитті теорияның шындықты дәлірек көрсететіндігіне дәлел бола алатын фактілердің саны жетерлік анықталып отыр. Осыған сәйкес, әйнекті микроэвтектоидты сипаты бар микрогетерогенді жүйе ретінде қарастыруға болады. Әйнектің кейбір құрылымдық құрастырушыларының сілтіден айыру мүмкіндігі осының дәлелі бола алады. Гребенщиков осы жолмен күлгін (ультра) қуысты әйнек жасады. Олар натрийлі-боросиликатты әйнектерді қышқыл ерітінділерімен өңдеу арқылы алынады. Әйнектің натрийлі-боросиликатты бөлігі сілтіден айырылады, соның салдарынан әйнекте өте ұсақ қуыстар терең бойлай пайда болады. Сөйтіп, айтарлықтай құрылымдық өзгеріске ұшырамайтын негізгі кремнеземдік қаңқа қалады.

Әйнектің және оларға сәйкес келетін кристалдардың құрылымын салыстыру кристалды және балқыған күйлеріндегі қождар микроқұрылымдарының жақындығы туралы көрініске әкеледі.

Металлургиялық қождардың кристалдану қабілеті олардың қышқылдығына тәуелділігі домналық өндіріс тәжірибесінде жақсы анықталады. Қышқыл ағаш-көмірлі қождар әйнекке қатады. Кокспен домналық балқытудың негізгі қождары салқындатудың әдеттегі жағдайларында аз-маз толық және олар қышқылды болған сайын тіпті толық емес кристалданады. Осымен қождың негізділігін оның қатқан үлгісінің сынған түрі бойынша бақылау үшін қолданылады.

Қышқылдығы көбейген сайын сынық біртіндеп тас түрінен әйнек түріне дейін өзгереді. Осындай күйге өту бәрінен бұрын қождың тезірек салқындайтын сыртқы қабаттарында көрініс табады.

Кристалданудың дәрежесі және сынықтың сыртқы түрі бойынша қождарды төмендегідей етіп бөлуге болады:

1) әйнек тәрізділер – сынығы біртекті, жылтырақ, тегіс;

2) фарфор тәрізділер – сынығы күңгірт, кристалдарының елеулі саны бар, бірақ әйнектің саны одан да көп;

3) тас тәрізділер – әйнек саны аз ұсақ кристалды;

4) ірі кристалдылар – ірі және жақсы жетілген кристалдары бар.

8.3.2. Балқытылған қождардың құрылымы мен қасиеттері

Негізгі және қышқылды сипаттағы қож түзетін тотықтардан жасалатын күрделі химиялық қосылыстардың пайда болуы әдетте, тотық молекулалары арасындағы реакция түрінде қарастырылады, мысалы:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \qquad (8.14)$$

$$2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4 \qquad (8.15)$$

$$2FeO + SiO_2 = Fe_2\,SiO_4 \qquad (8.16)$$

Осы баланстық теңдеулер фазалардың химиялық құрамының өзгеруін дұрыс көрсетеді және термодинамикалық зерттеулер үшін ыңғайлы, бірақ құрылымдық айналымдардың ерекшеліктеріне ешқандай жөн сілтеп көрсетпейді. Дегенмен, қожға молекулярлық табиғатты қосарлау кең таралым алды. Ұзақ уақыт аралығында, балқытылған қождардың физика-

химиялық қасиеттерін зерттеуде молекулярлық түсініктер жалғыз негіз болып табылды. Біздің уақытымызға дейін осы түсініктер металлургиялық әдебиеттерде басым болмаса да, мейілінше жиі қолданылды. Осындай жағдай қож жасаушы тотықтар арасындағы реакцияны жазып көрсету немқұрайлы дұрыс және тәжірибелік жағынан ыңғайлы әдістің, көрсетіліп отырған құбылыстың физикалық мәніне механикалық түрде таралғандығының нәтижесі еді. Оның мәні нышанымен алмастырылды. Осы модель сұйықтықтың шын құрылымына сәйкестігіне тәжірибелік дәлелдің жоқтығына қарамастан, қождық балқыманың молекулярлық моделі қождар туралы ілімнің үйреншікті негізі болды.

Сұйық қождардың молекулярлық теориясының тікелей тәжірибелік растаулары жоқтығын айтып өту қажет. Қождық балқыма тотықтардың молекулаларынан және олармен жасалатын химиялық қосылыстардан тұрады деген ұсыныс тәжірибеден бұрын қабылданған. Осыған байланысты, тотықтар бос және химиялық байланысқан деп бөлінеді. Солардың және басқаларының концентрациялары тотықтар арасында жүретін барлық реакциялардың тепе-теңдігімен анықталады. Әрбір реакция өзінің тепе-теңдік арақатынасын береді, ол тепе-теңдік тұрақтысы арқылы өрнектеледі.

Мысалы, (8.14), (8.15) және (8.16) реакциялары үшін тұрақтылары мынаған тең болады:

$$k_1 = \frac{a_{CaSiO_3}}{a_{CaO} \cdot a_{SiO_2}}; \qquad k_2 = \frac{a_{CaSiO_4}}{a^2_{CaO} \cdot a_{SiO_2}};$$

$$k_3 = \frac{a_{FeSiO_4}}{a^2_{FeO} \cdot a_{SiO_2}}; \tag{8.17}$$

немесе, идеалды ерітінділер заңын қолдану мүмкіндігіне жол берілсе, тұрақтылардың мәні мынаған тең болады:

$$k'_1 = \frac{(\%CaSiO_3)}{(\%CaO)(\%SiO_2)}; \qquad k'_2 = \frac{(\%Ca_2SiO_4)}{(\%CaO)^2 \cdot (\%SiO_2)};$$

$$k_3' = \frac{(\%Fe_2SiO_4)}{(\%FeO)^2 \cdot (\%SiO_2)}. \qquad (8.18)$$

Кейбір реакциялардың қайтымдылығы дәрежесінің әртүрлі болуына сәйкес, кейбір химиялық қосылыстар тұрақсыз келеді және толығымен тотықтарға (К мәні азғантай) диссоциацияланған, ал басқалары – берік және толығымен дерлік тотықтарды (К мәні өте көп) байланыстырады.

Үшінші реакциялар екі аралықтағы сипатта болады. Температура көтерілген сайын химиялық қосылыстар диссоциациясының дәрежесі көбейеді, яғни бос тотықтардың концентрациясы өседі.

Молекулярлық теорияны қабылдау термодинамиканы және металлургиялық реакциялардың кинетикасын зерттегенде қождағы бос тотықтардың концентрациясын анықтауды қажет етеді. Мысалы, мартенді қождардың тотықтырғыш қабілеті қождағы темірдің бос тотықтарының концентрацияларына тәуелді болуы қажет. Силикаттардағы темірдің шала тотығы және ферриттердегі гематит өзара химиялық байланысқан және болат балқыту ваннасында қоспалардың тотығу реакцияларына тікелей қатыспайды.

Металды күкіртсіздендірудің дәрежесі мен жылдамдығы қождық фазадағы бос әктің концентрациясына байланысты болуы қажет. Сұйық қождардың молекулярлық теориясы Шенк жұмыстарында есептелу формуласына дейін жеткізіліп, анағұрлым анық және толық аяқталуын тапты.

Балқымадағы қож жасаушы тотықтарды байланыстыратын реакциялардың комплексін белгілей отырып, Шенк бос тотықтардың концентрациялары мартендік процесс жағдайындағы қождың құрамына тәуелділігінің теңдеуін табуға әрекет жасады. Егер барлық реакциялар үшін қождағы тепе-теңдік тұрақтысының мәні белгілі болса, онда қождың құрамы бойынша бос және байланысқан тотықтардың концентрацияларын есептеу мүмкін болушы еді.

Әрбір реакцияға өзінің тепе-теңдік тұрақтысы сәйкес болады. Одан басқа, бос және байланысқан тотықтар концентрацияларының қосындысы қождың талдауымен

беріледі. Сондықтан теңдеу саны белгісіздердің санына тең. Десек те, тепе-теңдік тұрақтысының мәні тәжірибелік жолмен анықталмайды, соның салдарынан бастапқы теориялық құрылыстар өздерінің мағынасын жоғалтып эмпирикалық тәсілдермен ауыстырылады.

Мәселе, жасалған теңдеулер жүйесінің көмегімен тәжірибелік материалды ең жақсы етіп өрнектеуге мүмкіндік беретін тепе-теңдік тұрақтысының қандай-да бір мәнін таңдау арқылы шешіледі. Осыған қол жеткізу мақсатында тек ғана тепе-теңдік тұрақтысы таңдалып қоймай, сонымен қатар, қождық балқымадағы тотықтарды байланыстыратын химиялық қосылыстардың түрі де таңдалады.

Жалпы сұйық қождар қасиеттерінің олардың құрамына тәуелділігін сандық мәнін анықтап, тұжырымдау үшін молекулярлық түсініктер қолданылатын зерттеулердің көбісінің негізінде анағұрлым сәйкес келетін қосылыстарды эмпирикалық іздеулер жатыр. Осындай ізденістердің нәтижесінде алынған теңдеулер тәжірибелік деректерді талай рет жақсылап қайтадан жаңғыртады. Осыған қол жеткізу бірқатар параметрлердің мәндерін құбылту мүмкіндігімен жеңілдетілген.

Сондықтан тіпті есептік шамалардың тәжірибелік материалмен ең жақсы үндесуі үстірт сипатта болады және сұйық қождың қабылданған құрылымдық моделінің дұрыстығына кепіл бола алмайды. Сөйтіп, шындығында қождың молекулярлық теориясына негізделген теңдеулер эмпирикалық болып табылады. Тәжірибелік тұрғыдан олар бағалы болғанымен, теориялық жалпы қорытындылауға қолданылмайды. Одан басқа осы теңдеулерді шығару үшін қолданылған тәжірибелік материалдың шегінен тыс олардың экстраполяциясы шындық арақатынасының бұрмалану қаупімен ұштасады.

Металлургиялық қождарды иондық сұйықтық ретінде қарастыратын басқа көзқарастар жүйесі осы уақытта даму үстінде. Силикатты балқымалардың иондық табиғаты туралы ойлар әлдеқашан пайда болған. Осындай балқымалардың электрхимиялық жосығы туралы мысалы, Фарадей (1834) атап өткен. Силикаттардың физикалық химиясында электрхимиялық концепциясы кең тараған және жиі ең бастысы болып табылады.

Металлургиялық жүйелерге (қождарға және штейндерге* металмен түйіскендегі) қатысты электрхимиялық көзқарастарды алғаш рет металлург Ванюков айқын айтқан еді. Кейінірек осыған ұқсас түсініктер Тамман, Герасименко, Самарин, Темкин және басқа зерттеушілермен дамытылды. Қождардың иондық теориясы анағұрлым терең және жан-жақты Есин және оның қызметкерлерінің жұмыстарында зерттелді. Есин әдеби материалдарды талдай отырып, сұйық қож бен металдың электрхимиялық түсініктерінің негізінде өзара әрекеттесу теориясы аясында бастапқы позицияны қайта қарастыру қажеттігі туралы қорытындыға келді.

Ол жалпы пікірлермен шектеліп қоймай, ұсынылып отырған ережелерге жан-жақты тәжірибелік тексеру жүргізіп, олардың дұрыстығына бұлтартпайтын дәлел берді. Қож жүйесінің күрделілігі салдарынан сұйық қож қасиеттерінің оның құрамына тәуелділігі туралы сұрақтың теориялық шешімі едәуір қиындықтарға тап болады және осы уақытта тек ғана жеңілдетілген моделдерге ғана орындалуы мүмкін. Нақты қождарға өту эмпирикалық коэффициенттерді қолдануды талап етеді. Бірақ көрсетілетін процестің нағыз табиғатына сәйкес теңдеуге эмпирикалық коэффициенттерді енгізу кез келген алдыңғы қатарлы (прогрессивті) теорияның, әсіресе оның дамуының ең әуелгі сатысында болмай қалмайтын кезеңі болып табылады. Осы коэффициенттерде әдетте, түсіндіру арқылы әрі қарай зерттеулерде процестің математикалық өрнектелуін анықтауға жол ашатын белгілі бір физикалық мағына жатады.

Молекулярлық теорияның эмпирикалық коэффициент-терінсіз болу мүмкіндігіне қатысты ешқандай артықшылығы жоқ. Сұйық қождардың иондық теориясын тікелей немесе жанама растайтын тәжірибелік фактілерге тоқталайық.

Сұйық күйдің ерекшеліктері

Материяның негізгі үш күйінің ішінде сұйық кристалды дене мен газдың арасындағы аралық фаза болып саналады. Оның балқу нүктесіне жақын температурада жоғарғы жағынан кристалл затқа ұқсастығы көп болады, ал қайнау нүктесіне жақындайтын температурада газға ұқсас келеді. Сұйық күйдің

диапазонында бір қасиетінен басқаларына үздіксіз өтуі байқалады.

Металлургиялық процестерді ұйымдастыру жағдайларында сұйық фазаның температурасы әдетте, балқу температурасының деңгейінде, ал кейде оған өте жақын болады. Сондықтан балқытылған қождардың күйін кристалл фазалардың сипаттамаларына жақындататын қасиеттері көбірек болады. Эксперименталдық фактілердің бірқатары балқу нүктесіне жақын келетін температуралық аралықта сұйық және кристалл күйлерінің ұқсастығын дәлелдейді. Бұл сұрақтарды Френкель жете зерттеді.

Қатты денелерді балқытудағы көлемнің ұлғаюы, әдетте зор емес (5÷10 %). Сондықтан сұйықтықтағы қарапайым бөлшектердің орналасуы кристалдардағы бөлшектердің орналасуынан айырмашылығы көп болмайды. Әдетте, буланудың жылуымен салыстырғанда балқытудың жылуы өте аз. Бұл дегеніміз, дене балқытылғанда бөлшектер арасындағы ұстасу күші тек ғана аздап әлсірейтіндігін білдіреді. Кристалл заттардың жылу сыйымдылығы олардың балқуында тіптен өзгермейді. Осыдан, сұйықтықтағы жылу қозғалысының сипаты кристалдағы сияқты өзгеріссіз қала бермек деген тұжырым шығады.

Егер сұйықтықтарға күштер жан-жақты салынған болса, яғни ағып кету мүмкіндігінсіз керіп созатын үлкен күш салынғанда, олар да қатты денелер сияқты үзілмей шыдам береді. Мысалы, 10 МПа шамасындағы теріс қысымға сәйкес болатын сынапты 1,4 % созуға болады. Сынаптың қол жетімді шегі өзінің беріктігіне емес, оның ыдыс қабырғасымен байланысының беріктігімен шартталады.

Қатты дене балқығанда көлемінің ұлғаюы, кейде сұйықтықта бөлшектер арасындағы орташа арақашықтықтың көбеюі тәрізді үздіксіз түрде таратылатын, ал кейде үзілісті – сұйықтықты тіліп өтетін микроқуыс, «кавитация» тәрізді бос көлемнің болатындығы туралы пікір туғызады. Бос көлемдердің пайда болуында шешуші орынды микроқуыстар алады. Сұйықтықтың бүтіндігін бұзатын осындай үзілулер сұйық заттың барлық көлемінде тәртіпсіз адасып жүргендей, бір жерлерде жабылса, басқа жерде пайда болады. Бос көлемнің болуы сұйықтыққа тән аққыштық қасиеттерін туғызады.

Кристалдардың қаттылығы және сұйықтықтың аққыштығы заттың сұйық және қатты күйлерінің арасындағы анық айырмашылықты білдіреді. Дегенмен, олардың жылу сыйымдылықтары айырмашылығының өте аздығы кристалды сұйық заттардағы жылулық қозғалыстың ұқсастығын көрсетеді. Кристалдардағы сияқты, сұйықтықтарда да қарапайым бөлшектер тепе-теңдіктің кейбір қалпының айналасында тербелістер жасайды. Қатты денелерде кристалл торының түйіндері осындай қалыпта болады.

Бөлшектердің бір ғана түйіндерінде өздік диффузиясы олардың өзгеріссіз бекітілмегендігін, қайта орындарын ауыстыратындығын көрсетеді. Дегенмен, қатты денеде осы ауысу өте баяу жүзеге асырылады. Қарапайым бөлшектің сол немесе басқа түйіннің жанында тұрақты болу уақыты ($\boldsymbol{\tau}$) аса көп және тербеліс кезеңінен ($\boldsymbol{\tau_0}$) жүз мыңдаған, миллиондаған есе артық.

Сұйықтықта да тепе-теңдік қалыптың айналасында бөлшектердің тербелісі орын алады, бірақ осы жерде бұл қалыптар заттың аққыштығына байланысты тез ауысып отырады. Дегенмен, бөлшектер тепе-теңдіктің бір қалыпының жанында болғанда тербелістің кейбір санын жасап үлгеріп жатады. Екі жағдайда да жылулық қозғалыстың жалпы сипаты ұқсас келеді, соның салдарынан жылу сыйымдылықтарының айырмашылығы аз болады.

Басқа жағынан қарағанда, сұйықтыққа оның түрін өзгертуге ұмтылған сыртқы күштер әсер етеді. Бұл күштер шамасы мен бағыты бойынша салыстырмалы түрде баяу өзгереді. Түрін өзгертуші күштердің ең болмаса бағыты бойынша тіпті тұрақты болатын уақыт аралығын $\boldsymbol{\tau'}$ көзге елестетуге болады. Сұйықтық үшін $\boldsymbol{\tau' >> \tau}$; осымен – *аққыштық* қасиеттің пайда болу мүмкіндігі қамтамасыз етіледі. Осы кезде сұйықтықтар мен кристалды заттар қасиеттерінің ортақтығы олардың құрылымына да таралуы мүмкін. Арасында Даниловтың жұмыстары жетекші орын алатын, рентген-құрылымдық зерттеулермен сұйықтықтағы бөлшектердің орналасуы, қарастырылатын заттардың кристалл торларының ерекшеліктерімен анықталатын, кейбір реттілікке (тәртіпке) бағынатындығы дәлелденді.

Кристалдардағы бөлшектердің реттелгендігі *қашық* және *жақын* реттіліктің болуымен сипатталады.

Қашық реттілік деп тордың түйіндеріне қатысты бөлшектердің дұрыс орналасуын айтады. Қарапайым бөлшектердің екі түрінде де, торда олардың әрбіреуінің түйіндері болады (мысалы, FeO торындағы Fe^{2+} және O^{2-} иондарының түйіндері).

Қашық реттіліктің дәрежесі мына қатынаспен өрнектеледі:

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N}, \qquad (8.19)$$

мұндағы $\mathbf{N_1}$ – тордағы «өзінің» түйіндері болатын бөлшектердің саны; $\mathbf{N_2}$ – «бөтен» түйіндерді алатын бөлшектердің саны; **N** – бөлшектердің жалпы саны ($N = N_1 + N_2$).

$N_2 = 0$ болғанда **ξ** шамасы 1-ден, ал $N_2 = N_1$ болғанда 0-ге дейін өзгереді.

Жақын реттілік деп, бір түрдегі бөлшектердің тікелей айналасында басқа түрлері болып, аралас бөлшектер орналасуының дұрыстығын айтады.

Жақын реттіліктің дәрежесі мына қатынаспен анықталады:

$$\xi' = \frac{z_1 - z_2}{z}, \qquad (8.20)$$

мұндағы $\mathbf{z_1}$ – әртүрлі атаудағы көршілердің саны;

$\mathbf{z_2}$ – бір атаудағы көршілердің саны;

$\mathbf{z = z_1 + z_2}$ - тордың координациялық саны.

ξ – шамасы сияқты, **ξ'**- шамасы да 1-ден 0-ге дейін өзгереді.

Белгілі болғандай, нақты кристалдарда әрқашан тесік пайда болуының нәтижесінде қатардың бұзылуы және түйінаралықтағы бөлшектердің ығысуы орын алады. Температура көтерілген сайын осындай бұзушылықтар көбейеді; бірақ кристалда балқу нүктесіне дейін қатардың салыстырмалы жоғары дәрежесі ұсталады.

Балқыту қашық реттіліктің жойылуымен бірге жүреді, осында жақын реттілік толық жоғалмайды. Жақын реттіліктің

дәрежесі кенеттен азая отырып, сұйық фазада барынша едәуір шамасын сақтайды. Бұл эксперимент түрінде сұйықтықтың рентген құрылымдық зерттеулерімен расталды. Атап айтқанда, Данилов пен Радченконың [8.1] зерттеулеріне сәйкес, балқытылған металдармен (K, Pb, Bi) рентген сәулелері таралуының қисықтары жақын реттілікке қатысты және олардың кристалл торларының ерекшеліктерін қайтадан жақсы жаңғыртады.

Идеалды кристалдағы белгіленген - орталық нүктенің - айналасындағы қарапайым бөлшектердің орналасуы тордың түрімен анықталатын дискретті сипатқа ие. Тепе-теңдік қалыптың жанындағы бөлшектердің жылулық қозғалысы тордың түйіндеріне сәйкес келетін нүктелерін облыстарға жойып жібереді. Кристалда бұл облыстар тар оқшауланған. Балқытылғанда жойылып кететіні соншалық, бөлшектердің орналасуының дискретті сипаты жоғалады.

Белгіленген бөлшектен алыстауына қарай реттіліктің бұзылуы жинақтала түсіп, қосылады. Сондықтан бөлшектер арасындағы арақашықтықтарға қарағанда үлкен алыстатуларда таңдалған орталыққа қатысты бөлшектердің орналасуы біркелкі болады. Бұл қашық реттіліктің жойылуы дегенді білдіреді. Басқа жағынан, үлкен немесе азғантай шегінуімен бірі-біріне жақын бөлшектердің өзара орналасуында тордағы бар реттілік сақталады.

Кристалл торының қарапайым ұяшығына еліктей отырып, бөлшек өзінің тікелей қоршауымен топ жасайды, осында елеулі жетістікке қол жеткізіледі, ол жақын реттілікте байқалады. Рентген сәулелерінің таралу қисығына сәйкес келетін интерференциялық максимумдар пайда болады. Балқу нүктесімен салыстырғанда, сұйықтықтың температурасы жоғары болған сайын, интерференциялық максимумдар көрінісі әлсіз болады. Бірақ олар тіпті басым қызыдыруларда да сақталады.

Даниловтың зерттеулері бойынша калий және натрий балқымаларын 200÷300 ^{0}C қатты қыздырғанда жақын реттілік жоғалмайды.

Қазіргі ғылымдар тұрғысынан сұйық күйдің балқытылған қождары энергетикалық және құрылымдық белгілері бойынша

кристалдық силикаттарға жақын сұйықтықтар ретінде қарастырылады. Кристалдардың балқуы құрылымдық бірліктердің түрін, жақын реттілікті, бөлшектер арасында әрекет етуші күштердің сипатын да өзгертпейді. Иондық кристалдар балқығанда иондық сұйықтыққа айналуы мүмкін. Кристалды силикаттарда оқшауланған молекулалар болмайды; әрбір катион оны қоршаған барлық аниондарына бірдей шамада тиесілі болады. Бұл арақатынастар сұйық фазаларда да болуы қажет. Кристалдағы бөлшектерге тән жылулық қозғалыс балқытуда қарқындай түседі, бірақ солай бола тұра өзінің жалпы сипатын өзгертпейді.

Балқу температурасына жақын жердегі сұйықтықтың күйі туралы зерттеулер, кристалл силикаттардың рентгенқұрылымдық зерттеулерін қоса алғанда, ертеден белгілі қож балқымаларының құрылымы туралы молекулярлық көріністерге жаңадан үлес қосады.

Сұйықтықтарды қыздырған сайын олардың кристалдармен ұқсастығы азая түседі. Дегенмен, кәдімгі металлургиялық процестердің температураларында қождың иондық табиғаты көп болғаны соншалықты, олардың қасиеттерін анықтайды.

8.3.3. Балқытылған қождардың электрлік химиялық күйі

Жүйенің қаттыдан сұйық күйге өтуінде ең алдымен, оған сырттан анағұрлым көп энергияның жеткізілуі алдын-ала қарастырылады. Осында жеткізілген энергияның жүйе ішінде қаншалықты игерілетіндігі мен таратылуына байланысты жүйенің күйі өзгереді. Бәрінен бұрын, бізді қатты заттың кристалдарын құрайтын атомдар мен молекулалардың реакциялары қызықтырады. Заттардың кристалл құрылымы қарастырылғанда, көбіне электрондардың қозғалысы елеусіз қалып қояды, олар кристалл торындағы бөлшектердің байланыстырушы бөлімі (звеносы) екендігін айта кету керек. Электрондардың қозғалысы атомдардың жануы болып табылады. Кез келген сыртқы әсерді, соның ішінде сырттан

берілген жылулық энергияны өздерінің жылдамдығын және айналу орбитасын сәйкесінше өзгерте отырып, бірінші болып электрондар қабылдайды. Оларды қоршаған макробөлшектердің қозғалыс сипатының өзгеруі нәтижесінде пайда болатын электрондардың қозғалыс сипатының өзгеруі адамның, тіпті барлық тірі ағзалардың сезімі сияқты атомдардың «сезімі» болып табылады. Адам және бүкіл тірі ағза пайда болған сезімнің дәрежесіне байланысты қайда және қалай қозғалуға немесе әрекет етуге шешім қабылдайды. Сол сияқты, атом да жаңа «сезімнің» әсерінен өзінің тұрақты (стационарлық) күйін қалайша өзгертетініне – оның деформациясына әкелетін кристалл торындағы жаңа орынға (нүктеге) орын ауыстыруға немесе диссоцияцияға әкеп соғатын кристалл торындағы нүктесін тастап кетуге шешім қабылдайды.

Барлық осы өзгерулер мен ауысуларда электрондардың энергетикалық деңгейінің өзгеруімен және олардың бір атом орбитасынан басқа атом орбиталарына ұшып кетулерімен шартталған электрстатикалық күштер әрекет етеді. Электрон белгілі бір электр зарядын алып жүретін болғандықтан, өзара әрекет етуші атомдардың арасында олардың орын ауыстырулары сөзсіз иондардың пайда болуына әкеледі. Байқағанымыздай, жүйеге сыртқы энергетикалық әсердің дәрежесі жүйедегі бөлшектер иондалуының белгілі бір жағдайын туғызады. Нақты өзара әрекеттесу жүйенің қандай компоненттерден тұратындығына, яғни жүйеге енгізілетін заттардың жеке қасиеттеріне байланысты болады.

Эксперименттік фактілердің көбісі сұйық металлургиялық қождардың иондық табиғатын растайды. Осы фактілердің ішінде маңыздылары мыналар: типтік электролиттердің өткізгіштігіне сәйкес келетін қождың электрөткізгіштігі; екінші түрдегі өткізгіштерге тән температура көтерілуіне байланысты болатын электрөткізгіштіктің өсуі; қождың электролизінің болу мүмкіндігі, атап айтқанда қождық балқымадан темірдің катодты тұндырылуы; сұйық қождың металмен шекарасындағы

электрлік потенциалының кенет өзгеруінің болуы; электр-капиллярлық құбылыстар және соған ұқсастары.

Есин, Самарин және Шварцман сұйық металлургиялық қождардың электрөткізгіштігін зерттеу бойынша жұмыстың қамтылуын және талдауын жасады.

Мартин мен Дердж домналыққа жуық қождардың электрөткізгіштігін зерттеді. Қождың құрамы мына шекте болды: CaO – 35,10÷50,05 %; Al_2O_3 – 5,0÷19,7 %; SiO_2 – 35,10÷50,1 %. Температурасы 1400÷1640 °С аралығында болды.

1600 °С температурада қождың меншікті электрөткізгіштігінің шамасы құрамына байланысты өзгере отырып, 0,24 0,82 кері Ом болды. Электрөткізгіштіктің температуралық коэффициенті оң және 100°-қа (1500÷1600 °С) 1,46-дан 2,36-ға дейінгі аралықта алмасып отырды.

Құрамында 47 % CaO, 12 Al_2O_3 және 41 SiO_2 бар үштік эвтектика ауданында жатқан қождар ең жоғары электрөткізгіштікті көрсетті.

Құрамында 37 % CaO, 17% Al_2O_3 және 46 % SiO_2 бар қождардың электрөткізгіштігі өте аз болғаны байқалды. Жалпы, қождың негізі көбейген сайын электрөткізгіштік өсіп отырды.

KCl бірнормалды сулы ерітіндісі үшін – $\chi = 0{,}11$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$ тең болғандығын атап өту қызықты.

Иондарға барынша толығымен диссоциацияланған (ыдыраған) балқытылған тұздардың (х) меншікті электрөткізгіштігі 8.2-кестесінде көрсетілген.

8.2-кесте

Балқытылған тұздардың физикалық сипаттамалары

Тұз	Температура, ^{0}С	Меншікті электрөткізгіштік, см$^{-1}\chi$	η (тұтқырлық)
NaCl	950	3,82	0,0080
KCl	900	2,38	0,0092
$PbCl_2$	608	1,94	0,0296

Электрөткізгіштік χ шамасын салыстырғанда, электролиттер өткізгіштігі иондар концентрациясымен ғана емес, сондай-ақ олардың өзара әрекеттесу күштерімен, яғни иондар орын ауыстыратын сұйықтықтың ішкі үйкеліс-тұтқырлығы коэффициентімен де шартталатындығын ескеру қажет. Осы сұрақты Есин жан-жақты талқылады.

Электрөткізгіштік пен тұтқырлық арасында кері байланыс болуы қажет, соның салдарынан тіпті толық электролитикалық диссоциацияда көтеріңкі тұтқырлық төмендетілген электрөткіз-гіштікпен байланысты болады.

Жоғарыда келтірілген құрамдар қождарының 1500÷1600 °С температуралардағы тұтқырлығы пуаз бірлігімен өлшенеді. Осының есебі зерттелген қождардың иондық табиғатының жарқын көрінісі барын білдіреді. Жалпы жағдайда, электрөткізгіштік тұтқырлықпен берілген жүйе үшін мына қатынас арқылы байланыста болады:

$$x^n \cdot \eta = \text{const}, \qquad (8.21)$$

мұндағы $\mathbf{n > 1}$. Евстропьев (8.21) теңдеуін бірқатар балқытылған силикаттар мен тұздар үшін қолдануға болатындығын растады.

Осы теңдеуге сәйкес электрөткізгіштік тұтқырлықтың азайғанына қарағанда баяу өседі. Френкель осындай заңдылық-тың катиондар мен аниондардың әртүрлі қозғалғыштығымен түсіндіру мүмкіндігін болжады. Электрөткізгіштік анағұрлым қозғалғыш иондармен анықталса, ал тұтқырлық баяу қозғалғыштармен анықталады.

Балқымада электрөткізгіштің байланыс энергиясы ($\mathbf{E_1}$) тұтқырлықтың байланыс энергиясына ($\mathbf{E_2}$) қарағанда аз

$$E_2 : E_1 = n > 1 \qquad (8.22)$$

Оның себебі:

$$x = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad \text{және} \quad x = A_2 \cdot e^{+\frac{E_2}{RT}}, \qquad (8.23)$$

$$x^n \cdot \eta = A_1^n \cdot e^{-\frac{nE_1}{RT}} \cdot A_2 \cdot e^{+\frac{E_2}{RT}} = A_1^n \cdot A_2 = const \qquad (8.24)$$

Вейнарт, Фишер және Энде Заимскихтер $FeO–SiO_2$ жүйесінің балқытылған қожының электрөткізгіштігін зерттеді.

Сұйық шала тотықты фазаның аралас (электрондық және иондық) өткізгіштігінің арқасында жоғары электрөткізгіштігі (16 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ 1400 °С температурада) болады. FeO тотығы арқылы заряд алып өтуде электрондардың айтарлықтай қатысуы балқытудағы электрөткізгіштіктің кенет өзгеруінің аздаған шамасымен де расталады. Сонымен,

$$x_{FeO\ ж} : x_{FeO\ тв} \leq 3. \qquad (8.25)$$

Шала тотық фазасында темірдің электрондарын алмастырып тұратын әртүрлі валентті (Fe^{2+} және Fe^{3+}) иондары болатынын ескеру қажет.

Балқымадағы SiO_2 көбеюіне қарай иондық өткізгіштік рөлі өседі, ал **x** шамасы азаяды. Құрамында 29,5 % көп SiO_2 болғанда, яғни Fe_2SiO_4 силикаттағыдан көп болғанда, электрондық өткізгіштік үлесі толық алынып тасталмаса да өте аз болады. Вейнарт бойынша 8.3-кестеде көрсетілгендей, $FeO–SiO_2$ балқымаларының электрөткізгіштігі SiO_2 концентрациясы өскен сайын азаяды.

8.3-кесте

Балқыма электрөткізгіштігінің температураға байланысты өзгеруі

Балқыманың құрамы	x $\frac{1}{ом \cdot см}$, °С температурада		
	1350	1500	2000
$2Fe_2SiO_4$	4,490	5,570	13,560
Fe_2SiO_4	0,665	1,050	3,070

Келтірілген деректер екінші түрдің өткізгіштеріне тән.

Ортосиликаттан метасиликатқа өткендегі электрөткізгіштіктің төмендеуі электрондық өткізгіштік үлесінің өзгеруіне

байланысты емес, өйткені ол екі жағдайда да мардымсыз, қайта $Si_xO_y^{z-}$ аниондық комплекстің күрделіленуімен және іріленуімен байланысты.

Құрамында SiO_2 көбеюіне қарай, балқымада $\eta_O : \eta_{Si}$ қатынасы төмен түседі, ол кремнеоттегілік аниондардың полимерленуімен қатар жүреді.

Бұл жалпы түрінде келесі сызбалармен көрсетілуі мүмкін:

$$\left.\begin{array}{l} SiO_4^{4-} + SiO_4^{4-} - O^{2-} = Si_2O_7^{6-} \\ \\ nSi_2O_7^{6-} - nO^{2-} = (SiO_3^{2-})_{2n} \end{array}\right\} \qquad (8.26)$$

Тізбекті $(SiO_3^{2-})_n$ аниондармен қатар дөңгеленген аниондардың пайда болуы ықтимал, мысалы $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_6O_{18}^{12-}$.

Қож қышқылдығының әрі қарай көбеюі бұдан да күрделірек полимерлерді береді:

$$\left.\begin{array}{l} (SiO_3^{2-})_{4n} - nO^{2-} = (Si_4O_{11}^{6-})n \\ \\ (SiO_3^{2-})_{2n} - nO^{2-} = (Si_2O_5^{2-})n \end{array}\right\} \qquad (8.27)$$

FeO – SiO_2 жүйесінің балқымаларына қатысты келтірілген сызбалардың көрсетуге тұратындай мәні бар, себебі осы балқымаларда басқа жүйелер үшін жасалғандай электрхимиялық өлшеулердің көмегімен аниондардың нақты түрі әлі анықталған жоқ. Дегенмен, балқыған темір ортосиликаты кремнеземмен байытылғандағы электрөткізгіштігінің төмендеуі аниондардың қозғалғыштығын азайтатын полимерленуімен шартталған.

Көтеріңкі электрөткізгіштікке төмендеген тұтқырлық сәйкес келуі қажет. Десек те, Козакевичтің, Лейбтің және Комардың өлшеген деректері бойынша темірсиликатты балқымалардың тұтқырлығы барынша жоғары болады.

Осындай сәйкес келмеушіліктің мүмкін болатын себептерін Есин қарастырды. Дегенмен, егжей-тегжейлі анықталған эксперименттік зерттеулер Козакевич, Лейб және Комар деректерінің жеткілікті дәл еместігін және тұтқырлықтың нағыз шамасын асыра көбейтетіндігін көрсетті.

$MnO - SiO_2$ және $FeO - SiO_2$ жүйелерінің сұйық қождарының қасиеттері жалпы ұқсас келеді. Марганецтің таза шала тотығының өткізгіштігі аралас, бірақ FeO қарағанда аз; 1700 °С температурада x_{MnO} = 10 ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Балқымада SiO_2 құрамының өсуіне қарай, оның өткізгіштігі төмендейді және толық дерлік иондық сипат алады.

Вейнарт бойынша FeO-ны MnO-ға алмастыру силикатты балқыманың электрөткізгіштігін көбейтеді. Бірақ, бірқатар авторлардың зерттеулері мұны растамады. Фишер мен Энденің өлшеулеріне сәйкес, SiO_2 25 мольдық % дейінгі концентрациясында $MnO - SiO_2$ қождар үшін х % шамасы $FeO - SiO_2$ қождарға қарағанда аз болды.

Доғалық дәнекерлеу қождарының тұтқырлығы мен электрөткізгіштігін зерттей отырып Заимских пен Есин осыған ұқсас қорытынды жасады.

$FeO - SiO_2$ жүйесіменен салыстырғанда, $CaO - SiO_2$ балқымаларының өткізгіштігі төмен болады. FeO орнына CaO енгізу **х** келесі өзгерісіне әкеп соғады (8.4-кесте).

8.4-кесте

х шамасының FeO және CaO мольдерінің санына тәуелділігі

Ортосиликатты балқыманың құрамы (мольдер саны)		1350 ºС температурадағы **х** шамасы $\frac{1}{ом \cdot см}$	Метасиликатты балқыманың құрамы		1350 ºС температурадағы **х** шамасы $\frac{1}{ом \cdot см}$
FeO	CaO		FeO	CaO	
16	0	4,49	8	0	0,665
10	6	1,10	4	4	0,261
6	10	0,69	2	6	0,093

1700 °С температурада CaO - SiO_2 екікомпонентті жүйенің балқымалары олардағы CaO мольдық үлесі 0,44-тен 0,25-ке дейін азайғанда, меншікті электрөткізгіштігін 0,9-дан 0,2 ом$^{-1}$·см$^{-1}$ дейін төмендетеді. Осы балқымалардың иондық сипатына күмән жоқ.

SiO_2 құрамының өсуімен ***x*** азаюы жоғарыда келтірілген кремнеоттегілік аниондар полимерленуінің сызбаларынан заңды түрде шығып отырады.

Балқытылған силикаттарда $(SiO_3^{2-})_n$ аниондардың болуы бірқатар тәжірибелік деректермен, атап айтқанда тұтқырлық, электрөткізгіштік, беттік керіліс және оның балқыма құрамына тәуелділігіне байланысты температуралық коэффициенті өзгеруінің қисықтарындағы сынықтардың болуымен расталады.

CaO - Al_2O_3 - SiO_2 жүйесінің сұйық қождарында $(SiO_3^{2-})_n$ аниондардың пайда болуы электрқозғалтқыш күштердің изотермасындағы анық бүгілген жерінде көрінеді.

FeO-ны CaO-ға алмастыру балқыманың ортосиликатты сияқты метасиликатты түрінің де электрөткізгіштігінің едәуір төмендеуіне әкеледі.

Осының электрондық өткізгіштіктің әртүрлі үлестерімен немесе аниондардың бір жағдайда - Fe^{2+}, басқа жағдайда Ca^{2+} катиондарымен электрстатикалық өзара әрекеттесулерінің әртүрлі шамаларымен түсіндірілуі мүмкін емес. Fe^{2+} және Ca^{2+} катиондары энергетикалық жағынан тең құнды емес, себебі олар зарядтың радиусқа қатынасымен және поляризацияланғыштықпен анықталатын электрстатикалық өзара әрекеттесуінің әртүрлі энергиясы болады. Темір мен кальций катиондарының зарядтары бірдей. Сонымен бірге, біріншісінің радиусы 0,083 нм тең болса, ал екіншісінікі – 0,106 нм тең. Демек, Ca^{2+} ионы аниондармен әлсіздеу байланысқан және сыртқы электр өрісінің әсерінен тез орын ауыстырады. Бұл CaO-SiO_2 жүйесі балқымаларының аз электрөткізгіштігімен сәйкес келмейді.

Есин жалған солай көрінетін сәйкес еместігін түсіндірген болатын. Темір катионы зарядының радиусқа қатынасы жоғарылығының және кальций катионына қарағанда үлкен поляризацияланудың арқасында оны қоршаған аниондардың

түрін көбірек өзгертеді. Осының салдарынан кремнеоттегілік аниондар Ca^{2+} ионының жанында болғаннан гөрі Fe^{2+} катионының жанындағы тұрақтылығы едәуір аз. Fe^{2+} ионының жоғары электрстатикалық потенциалы оны қоршаған $Si_xO_y^{z-}$ комплекстерден оттегі бөлінуімен және күрделілеу топтар пайда болуымен бұзылу мүмкіндігін туғызады, мысалы:

$$SiO_4^{4-} + SiO_4^{4-} = Si_2O_7^{6-} + O^{2-}; \qquad (8.28)$$

$3\,Si_2O_7^{6-} = 2\,Si_3O_9^{6-} + 3\,O^{2-}$ және басқалары.

Ca^{2+} – SiO_4^{4-}, пішін үйлесімінде (конфигурациясында) осыған ұқсас әсердің болуы аса көп емес, соның салдарынан кальций ортосиликатының балқуы құрылымдық бірліктердің айтарлықтай өзгеруінсіз өтеді. Сұйық фазада аниондар көбінесе мына SiO_4^{4-} нысанды сақтайды.

Жалпы Fe^{2+} иондарының бөлігін Ca^{2+} иондары ауыстырғанда, жеңіл қозғалғыш O^{2-} аниондарының концентрациясын азайтады. Көрсетілген ауысымның басқа нәтижесі, өз кезегінде күштірек байланысуды және катиондардың қозғалғыштығын төмендетуді болдыратын кремнеоттегілік аниондардың іріленуі болып табылады. Екі фактор да балқыманың электрөткізгіштігін азайту жағына қарай әсер етеді.

8.5-кестесінен көрініп тұрғандай, саз (глинозем) сұйық қождардың электрөткізгіштігін төмендетеді. Al_2O_3 – SiO_2 жүйесі балқымаларының электрөткізгіштігі аз. Осы жүйенің ерекше қасиеттері Al_2O_3 амфотерлілігімен байланысты.

Глинозем кремнеземмен балқытылғанда сұйықтықтың өткізгіштігін көтеретін Al^{3+} катиондарын береді. Сондықтан Al_2O_3 мольдік үлесін 0,01-ден 0,08-ге дейін көбейткенде, $\boldsymbol{x}$ 0,0006-дан 0,0040 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ дейін өседі. Бірақ құрамында глиноземнің көптігінен, алюминий оттегілік аниондардың комплексті түзілуінің өсуі орын алады. Сөйтіп Al^{3+} концентрациясы азайып, $\boldsymbol{x}$ шамасы төмен түседі. Есин мен Лепинскихтер балқытылған металлургиялық қождардағы

глиноземнің күйін эксперименттік түрде сұйық металл-қож жүйесіндегі электрқозғағыш күштерін өлшеу арқылы зерттеді.

8.5-кесте

Саздың құрамына байланысты балқыманың электрөткізгіштігі

Балқыманың құрамы (мольдер саны)					t, ºC	x, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$
FeO	CaO	MnO	SiO_2	Al_2O_3		
8	7	1	8	-	1350	1,910
8	6	1	8	1	1350	0,912
5	2	1	8	-	1350	0,444
5	1	1	8	1	1350	0,291

Бұл әдістің мәні төменде баяндалады. Э.қ.к. қож құрамына тәуелділігінің қисықтарында сынықтар байқалды. Қисықтарды талдау арқылы авторлар балқымадағы алюминий оттегілік аниондардың мүмкін болатын нысандары туралы ой-пікірлерін айтуға мүмкіндік берді.

Құрамында 40 % CaO және 9% MgO бар қождарда SiO_2 есебінен Al_2O_3 құрамы 4-тен 50 % дейін өзгеріп отырды. Тәжірибелердің басқа сериясында SiO_2 (36÷38 %) және MgO (14 %) концентрациялары тұрақты ұсталып отырды; CaO (42 ÷19 %) және Al_2O_3 (6÷30 %) концентрацияларының арасында қатынасы болып отырды.

Авторлар мольдік құрамы 52,6 % Mg_2SiO_4 және 47,4 % $5CaO{\cdot}3Al_2O_3$ ($Ca_5\ Al_6O_{14}$) болатын қождарда негізінен SiO_4^{4-} және $Al_3O_7^{5-}$ аниондары болатындығына, ал құрамы глинозем-мен көбірек бай қождарда, сонымен қатар O^{2-} аниондары болатындығына көз жеткізді. Al_2O_3 концентрациясы азайған сайын қож мына $(Ca, Mg)_2SiO_4$ және $CaO{\cdot}Al_2O_3$ ($CaAl_2SiO_4$) формуламен өрнектелетін құрамға жақындағанда $Al_3O_7^{5-}$ аниондарымен қатар $[AlO_2^-]_p$ аниондары пайда болады.

Қождың құрамында глиноземнің әрі қарай азаюы оның құрамы мына (Ca, $Mg)_2SiO_4$ және $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2(Ca_2Al_2SiO_7)$ формулаларымен қайта құрастырылатын жүйеге жақындатады; сөйтіп комплексті аниондар $[Al_2SiO_7^{4-}]_q$ пайда болады. SiO_2 одан да жоғары құрамын SiO_4^{4-} $[SiO_3^{2-}]$, $[Al_2SiO_7^{4-}]$ аниондары бар балқыма береді. Ақырында, SiO_2 және Al_2O_3 ең жоғары концентрациясында глинозем өзінің амфотерлік табиғатына сәйкес, Al^{3+} катиондарының кейбір көлемін бере бастайды, ол мына теңдеумен өрнектелуі әбден мүмкін:

$$2\,Al_2SiO_7^{4-} + 3\,SiO_2 = 4\,Al^{3+} + 5\,SiO_4^{4-} \qquad (8.29)$$

Есин, Гаврилов және Лепинскихтер осыған ұқсас жолмен сұйық қождардағы кремнезем болуының нысандарын зерттеді. Қождың қышқылдығы көбейген сайын кремнеоттегілік тетраэдрлер SiO_4^{4-} біртіндеп $[SiO_3^{2-}]_n$ аниондарға және одан да күрделірек комплекстерге $Si_xO_y^{z-}$ айналатындығы анықталды.

Темір тотығы Al_2O_3 сияқты амфотерлік тотықтарға жатады, сондықтан негізгі қождарда аниондар жасаса, ал өте қышқыл қождарда Fe^{3+} катиондарын жасайды. Теміроттегілік аниондардың мүмкін түрлері FeO_2^- болып табылады. Осы ионның негізгі қождағы пайда болуын мына сызбамен көрсетуге болады:

$$Fe^{3+} + 2O^{2-} = FeO_2^- \qquad (8.30)$$

Қождың тотықтырғыш газды фазамен өзара әрекеттесуінде мына реакция жүреді:

$$2Fe^{2+}_{(шл)} + 3O^{2-}_{(шл)} + \frac{1}{2}O_{2(газ)} = 2FeO^-_{2(шл)} \qquad (8.31)$$

Қождың балқытылған темірмен түйісу шекарасында үшвалентті темірдің аниондары мына реакция бойынша редукцияланады:

$$2FeO_{2(шл)} + Fe_{(мет)} = 3Fe^{2+}_{(шл)} + 4O^{2-}_{(шл)} \qquad (8.32)$$

Әдебиеттерде сонымен қатар, темірдің комплексті аниондарының, мысалы $Fe_2O_5^{4-}$ пайда болуы туралы болжамдар айтылады.

Фосфор кремнийге ұқсап оттегімен O:P қатынасы азая отырып, күрделі болатын әртүрлі комплексті аниондар береді. Олардың ішіндегі PO_4^{3-} қарапайымының құрылымы тетраэдрлі болады. Қождың тотығушылығы көбейген сайын аниондардың полимеризациясы пайда болады. Мысалы, $P_2O_7^{4-}$ және $P_4O_{12}^{4-}$ топтарының болуы ықтимал.

Сонымен қатар, бірқатар зерттеушілермен жүзеге асырылған сұйық металлургиялық қождар электролизінің мүмкіндігімен олардың иондық табиғаты расталды. Осы процестің егжей-тегжейлі зерттелуін Есин және Шурыгин жүргізді.

$FeO - Fe_2O_3 – SiO_2 – CaO$ және $FeO - Fe_2O_3 – SiO_2 – Al_2O_3$ жүйелерінің қождары электролизге салынды. Темір тотықтарының концентрациясын азайту балқыманың электрондық өткізгіштігінің есебінен иондық өткізгіштігінің үлесін көтеретіндігі ескеріле отырып, авторлар темірдің катодты тұндырылуына және өткізгіштіктің сипатын бағалауға Фарадей заңының қолданылуын анықтауға ынталанды. Бұл үшін тоқ бойынша темірдің катодтық шығысы, яғни электролизбен нақты алынған темірдің Фарадей заңына сәйкес келетін көлеміне қатынасы анықталды.

Тәжірибелер $FeO – Fe_2O_3$ балқымалардан темірді тұндыру мүмкіндігін көрсетті, бірақ оның тоқ бойынша шығымы төмен (33 % жоғары емес). Жүйеге құрамы 8-ден 34 % дейін өзгеріп отыратын кремнеземді енгізу электролизді жақсартты. Балқымада SiO_2 концентрациясы көтерілген сайын тоқ бойынша шығым 82,6 % дейін жете отырып өсті.

Fe_2O_3 құрамының көбеюі тоқ бойынша шығымды түсірді. Қож күшті қышқылданғанында, темірдің төрттен бірінен көбі

тотықты түрде болғанда $FeO - Fe_2O_3$ және $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ балқымалардан темірдің катодты тұндырылуы тіптен тоқталды; барлық ток электродтар жанында Fe^{2+} және Fe^{3+} иондарының қайта зарядталуына жұмсалды.

$FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO$ және $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$ балқымаларында темірдің катодты тұндырылуы үшвалентті темірдің сондай жоғары концентрацияларында жүрді. Олар CaO мен Al_2O_3 жоғында электролизді тоқтатты. Авторлар мұны, олардың диффузияларының баяулатылған жылдамдықтарының салдарынан Fe^{2+} және Fe^{3+} иондарын қайта зарядтауға тоқтың толық қолданылуына кедергі жасайтын балқымалардың жоғары тұтқырлығымен түсіндірді.

Үшкомпонеттілердегі сияқты төрткомпонентті балқымалар электролизінде электрондық өткізгіштік есебінен иондық өткізгіштік рөлінің күшеюі арқасында, қождың тұрақты тотығушылығында $FeO - Fe_2O_3$ жалпы құрамының азаюына қарай тоқтың қолданылу дәрежесі өсіп отырды.

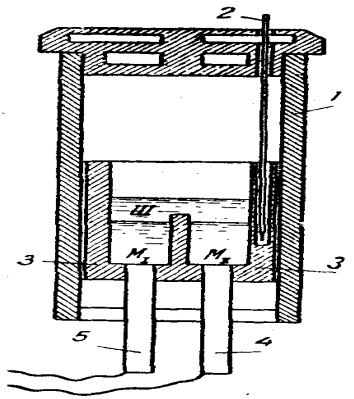
Есин қызметкерлерімен бірге, сұйық қождардың иондық табиғатының басқа эксперименттік дәлелдерін, электродтары металды балқымалар, ал электролиттері – қождық балқымалар болған жоғары температуралық гальваникалық элементтерді тұрғызу арқылы алды.

Эксперименттік қондырғының бір вариантының сызбасы 8.5-суретте көрсетілген. Төменгі бөлігі екі ұяшыққа қабырғамен бөлінген 1-пешке 3-тигель орналастырылды.

Бұл ұяшықтарда тәжірибе кезінде әртүрлі концентрациядағы қандайда бір (көміртегі, кремний, фосфор, хромның) қоспасы бар балқытылған темір болды. Бір ұяшықта металдың құрамы тәжірибеден тәжірибеге тұрақты болып қалса, басқа ұяшықта ол өзгеріп отырды.

Балқытылған қождың қабаты металды фазаны жаба отырып, бөліп тұрған қабырғаның үстіне көтеріліп шығады. Қождың құрамын ондағы иондардың жеткілікті концентрациясын қамтамасыз ететін, темірде ерітілген қоспаға сәйкес келетіндей етіп таңдауға болады. Сөйтіп, екі металды фазалар

мен қож амальгамды түрдегі концентрациялық элемент береді. Металдық фазалар 4 және 5 графитті тоқ алып кетуші электродтар арқылы қондырғының өлшегіш бөлігімен қосылады. Электрқозғағыш күштер потенциометрдің, қалыпты элементтің және сезімтал гальванометрдің көмегімен компенсациялық әдіспен өлшенеді.



8.5-сурет. Жоғарытемпературалық гальваникалық элементтің сызбасы
1 – пеш; 2 – термопара; 3 – сұйық (M_1 және M_2) металды фазалармен және балқытылған қождармен Ш тигельдер; 4 және 5 – графитті өзектер

Көміртегі базасында құрастырылған концентрациялық элементте теміркөміртегілік балқымалар электрод есебінде қолданылды. Солардың біреуінде көміртегінің құрамы ~ 4 % барлық тәжірибелерде тұрақты болды, ал басқасында – тәжірибеден тәжірибеге 0,2-ден 3 %-ға дейін көбейіп отырды.

Құрамында – 43 % CaO, 49 % Al_2O_3, 8 % кальций мен алюминий карбидтері немесе 57 % CaO, 35 % Al_2O_3, 8 % карбидтері бар қождар электролит есебінде қолданылды.

Тәжірибелердің қосымша сериялырында құрамында – 40 % CaO мен 60 % CaC_2 бар қождар пайдаланылды. Бұл жағдайда процесті анықтайтын потенциалы анағұрлым қарапайым болды және оны мына теңдеумен көрсетуге болады:

$$C_2^{2-} = 2C_{(Fe)}^{2+} + 2e \qquad (8.33)$$

мұндағы C_2^{2-} – қоздық балқымадағы көміртегінің иондары;

$C_{(Fe)}$ – сұйық темірде балқытылған көміртегі.

Электрлік химиядан белгілі арақатынасқа сәйкес, амальгамды түрдегі (**E**) элементте сұйық электродтардағы (**a_1** және **a_2**) қоспаның белсенділігі мен ерудің (**Δz**) еркін энергиясының өзгеру потенциалдарының айырмасы өзара мына теңдеу арқылы байланысқан:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_1}{a_2} = \frac{8{,}313T}{n96500}2{,}3\lg\frac{a_1}{a_2} = \frac{2\cdot10^{-4}}{n}T\cdot\lg\frac{a_1}{a_2}\ *; \qquad (8.34)$$

$$\Delta z = -\frac{96500En}{4{,}2} = 2{,}3\cdot10^4\cdot E\cdot n \qquad (8.35)$$

мұндағы **R**=8,313 Дж/град; **F**=96500 кулондар – Фарадей тұрақтысы;

T – температура (°К); **n** – әсер ететін иондардың валенттігі;

4,2 – бір калорияға сай келетін джоульдер саны.

Осы (8.33) реакция үшін э.қ.к. мына теңдеумен өрнектеледі:

$$E = \frac{RT}{2F}\ln\frac{(a_C)^2/(a_{C_2^{2-}})_I}{(a_C)^2/(a_{C_2^{2-}})_{II}}. \qquad (8.36)$$

Егер екі электродта да C_2^{2-} иондарының концентрацияларын бірдей етіп алса $(a_{C_2^{2-}})_I = (a_{C_2^{2-}})_{II}$, сонда э.қ.к. мына теңдеу арқылы анықталады:

$$E = \frac{RT}{2F}\ln\frac{(a_C)_I^2}{(a_C)_{II}^2} = \frac{RT}{F}\ln\frac{(a_C)_I}{(a_C)_{II}}. \qquad (8.37)$$

Металды II балқымадағы көміртегінің құрамын көбейткен сайын $(a_C)_{II}$ шамасы, басқа электродтағы көміртегінің белсенділігіне $(a_C)_I$ жақындай түсіп өседі, ал э.қ.к азайып, белсенділіктердің шамасы $(a_C)_{II} = (a_C)_I$. теңескенде нөлге теңеледі.

Қождың иондық табиғатын және оның сұйық металмен өзара әрекеттесуінің электрхимиялық сипатын растай отырып, эксперименттік зерттеулер құрастырылған гальваникалық элементте э.қ.к. болатындығын көрсетті. Құрамында 4,0 және 1,5 % С бар электродтармен, 1700 °С температурада тәжірибеде **Е** шамасы 400 мв тең болды. Екі металдың – кальций мен алюминийдің карбидтерінен және тотықтардан тұратын қождар үшін зерттеушілер потенциал анықтайтын процестің анық сызбасын таңдауда қиындыққа кездесіп отырды. Сондықтан жанама әдіс қолданылды. Сұйық темірде көміртегіні еріту үшін, **Δz** мәні әдебиеттегі CO – CO_2 газды қоспаның графитпен және теміркөміртегілік балқымалармен тепе-теңдігі туралы деректер бойынша анықталды. **Е** шамасы тікелей өлшенді. **Δz** пен **Е** шамаларын біле отырып, авторлар (8.35) теңдеудің көмегімен **n**-иондардың валенттігін есептеді. Содан кейін процестің потенциалын анықтайтын ерекшеліктері туралы кейбір болжамдар жасалып, мынадай э.қ.к. алынды:

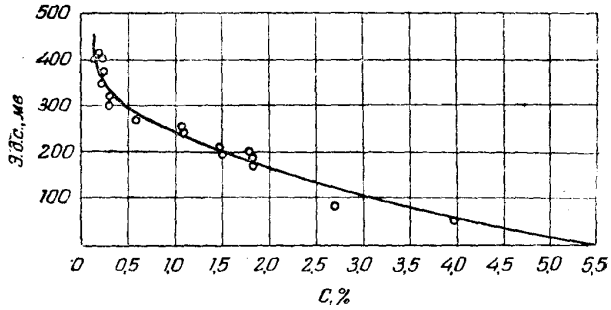
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_C)_I}{(a_C)_{II}}. \qquad (8.38)$$

Э.қ.к. II балқымадағы көміртегінің концентрациясына тәуелділігі 8.6-суретте көрсетілген.

(8.38) теңдеуі бойынша э.қ.к. өлшеу нәтижелері сұйық темірдегі көміртегінің белсенділігін анықтауға мүмкіндік берді.

Белсенділікті есептегенде стандарт ретінде шексіз араластырылған ерітіндідегі көміртегінің күйі алынды. Осыған сәйкес

құрамында ең аз 0,2 % көміртегі бар балқымадағы белсенділік концентрацияға (мольдік үлеске) тең болды.



8.6-сурет. Гальваникалық элементтің э.қ.к. сұйық темірдегі көміртегінің концентрациясына тәуелділігі

Осындай жолмен есептелген көміртегінің белсенділігі басқа әдістермен анықталған белсенділік шамаларымен сәйкестігі қанағаттанарлық жағдайда болды.

Есин мен Гаврилов кейінгі жұмыстарында темірдің кремниймен және көміртегімен сұйық балқымалары негізінде концентрациялық элемент құрды. Бірінші металды балқымада кремнийдің құрамы барлық тәжірибелерде тұрақты 43 % болса, ал екіншісінде – 0,65-тен 37,5 %-ға дейін көбейтілді. Барлық жағдайда да көміртегінің концентрациясы қанығу деңгейінде ұсталды. Құрамы 50 % CaO, 10 % Mg және 40 % SiO_2 болатын сұйық қож электролит есебінде болды. Тәжірибелер 1470÷1480 °С өткізілді.

Авторлар осында, процестің потенциалын жасау үшін мына сызбаны таңдады:

$$[Si] + 7SiO_4^{4-} \leftrightarrow 4Si_2O_7^{6-} + 4e,$$

бұл э.қ.к төмендегідей етіп жазуға мүмкіндік берді:

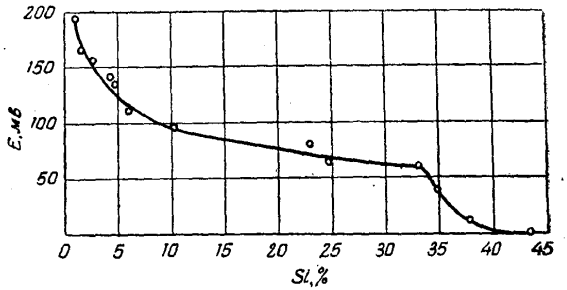
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{Si})_I}{(a_{Si})_{II}} \cdot \frac{(a_{SiO_4^{4-}})_I^7}{(a_{SiO_4^{4-}})_{II}^7} \cdot \frac{(a_{Si_2O_7^{6-}})_{II}^4}{(a_{Si_2O_7^{6-}})_I} \qquad (8.39)$$

немесе екі электродта қож құрамының тұрақтылығын ұстағанда э.қ.к мынаған тең болады:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{Si})_I}{(a_{Si})_{II}} \qquad (8.40)$$

* - электродтарға жақын жанасатын қабаттардағы электролиттің тұрақты құрамында осы теңдеу тура болады.

Э.қ.к. II балқымадағы Si концентрациясына тәуелділігі 8.7-суретте көрсетілген.



8.7-сурет. Гальваникалық элементтің э.қ.к. сұйық темірдегі кремнийдің концентрациясына тәуелділігі

Сұйық металдағы 32,5 салм. % (немесе 48 ат. Si) қисықтағы күрт сынық өзіне көңіл аудартады; сынық нүктесіндегі металл құрамы FeSi формуласына жақын.

Fe – P – C, Fe – Cr – C, Fe – Cr – Si – C жүйелері үшін, сұйық темірфосфорлы және темірхромды балқымаларды э.қ.к. әдісімен зерттеу металдың қожбен өзара әрекеттесуінің электрхимиялық сипатын растады.

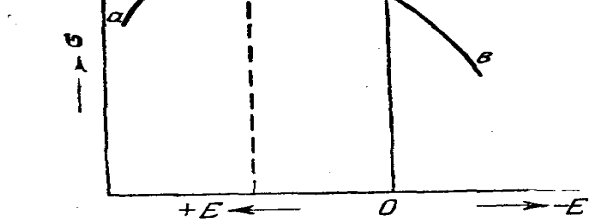
Fe – P жүйені зерттегенде балқымада берік Fe_2P химиялық қосылыс болатындығы анықталды.

Сұйық қождардың иондық құрылымы мен олардың металды балқымалармен өзара әрекеттесуінің электрхимиялық табиғатының тағы бір дәлелі осы фазалардың бөліну шекарасындағы электркапиллярлық құбылыс болып табылады.

Физикалық химиядан белгілі, электркапиллярлық құбылыстар электролитпен түйісетін сұйық металдың, оған сырттан

электрлік заряд жеткізілгендегі беттік керілуінің өзгерісінде болады.

Екілікэлектрлік қабат жасалу нәтижесінде металдың үстіңгі беті оң немесе жүйенің ерекшелігіне байланысты теріс зарядталады. Бір атаулы зарядталған бөлшектер бір-бірінен серпіліп шеттейді, ол заряд болмағандағымен салыстырғанда металдың беттік керілуін **σ** азайтады. Сондықтан егер екілікқабаттың зарядын оған тең шамаға, бірақ металға сырттан жеткізілген қарама-қарсы белгідегі зарядпен орнын толтырса, онда беттік керілуі ең жоғарысына (максимум) дейін көтеріледі. Металға теріс потенциал сияқты оң потенциалды салғанда пайда болатын осы күйден ауытқу **σ** төмендеуімен қатар жүреді. Сұйық металдың беттік керілуінің оған салынған поляризация-лайтын потенциалдан тәуелділігінің графикалық көрінісі электркапиллярлық қисықты көрсетеді. Металл бетінің электролитпен түйіскен тұсында теріс зарядталған жағдайдағы осы қисықтың көрінісі 8.8-суретте берілген.



8.8-сурет. Электркапиллярлық қисық

Есин, Никитин және Попель эксперимент түрінде теміркөміртегілік балқыманың (2,5÷4 % С) және сұйық қождан (71,5 % SiO_2; 8,3 % CaO; 5,6 % Al_2O_3 және 14,6 % Na_2O) тұратын жүйедегі электркапиллярлық әсердің барын анықтады. Балқытылған қожбен толтырылған ыдыстың түбінде жатқан тамшыдағы металдың беттік керілуін анықтау тәжірибенің мәні болды. Қондырғы тамшыға сол немесе басқа заряд жеткізетін электрлік тізбекке қосылып, рентген сәулелерімен сәулелендіріліп суретке түсірілді.

Фотопленкадағы тамшы көлеңкесі **σ** есептеуге қажетті барлық өлшемдерді табуға мүмкіндік берді. Тәжірибелер 1320 ÷1380 °С температураларда жүргізілді.

Ауырлық күшінің және беттік керілудің әсеріндегі тамшы бетінің теңдеуі мынадай:

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=\frac{\Delta d}{\sigma}x+\frac{2}{R_0} \qquad (8.41)$$

мұндағы $\mathbf{R_1}$ мен $\mathbf{R_2}$ – беттің кез келген нүктесіндегі қисықтықтардың басты радиустары;

$\mathbf{R_0}$ – тамшы төбесіндегі қисықтықтың радиусы;

$\boldsymbol{x}$ – тамшы төбесінен тіке берілген нүктеге дейінгі арақашықтық;

$\boldsymbol{\Delta d}$ – түйісетін фазалар тығыздығының айырмасы;

σ – беттік керілу.

Авторлар тамшының айқындалған түрі (формасы) бойынша (8.41) теңдеуінің көмегімен **σ** анықтау үшін, графикалық интегралдау әдісін қолданды. Шамамен алғандағы [8.20] формула бойынша **σ** төмендегідей жеңілдетілген есебі жасалуы мүмкін:

$$\sigma=\frac{1}{2}(\rho_{ь}-\rho_{ш})gh^2, \qquad (8.42)$$

мұндағы $\boldsymbol{\rho_м}$ және $\boldsymbol{\rho_к}$ – металл мен қождың тығыздығы;

g – ауырлық күшінің үдеуі;

h – тамшының төбесінен экваторға дейінгі биіктік.

Электркапиллярлық қисықтардың катодты бұтақтары іспетті қарастырылуға қажетті графиктер зерттеулердің нәтижесінде алынды (8.10-сурет, б, в учаскелері).

Бұл зерттелген жүйеде екілікэлектрлік қабаттың теріс заряды металда, ал оң заряды қожда орналасқандығын білдіреді.

Металды балқымадағы көміртегінің 3 %-да **E**-нің +0,6- дан 0,5-ке дейін өзгеруі, **σ** - 1050-ден 720 эрг/ см^2 дейін азаюына әкеп соқты. Металды көміртегімен байытқан сайын, оның беттік керілуі төмен түсті. Сондықтан сұйық темірде көміртегі беттік белсенді қоспа болып табылды.

Темірдің қожбен (құрамы: 39 % CaO, 35 % SiO_2 және 26 % Al_2O_3) шекарасындағы фаза аралық керілуіне көміртегінің әсері фазалардың бөліну бетінің жанындағы көміртегінің оң адсорбциясын растайтын арнайы жұмыста [8.21] зерттелді. Балқымадағы С концентрациясын 2-ден 20 ат. % дейін көбейту 1450÷1500 °С температураларда шамамен тіке сызық заңы бойынша, $\boldsymbol{\sigma}$ – 1100-ден 620 эрг/см^2 дейін азаюымен қатар жүрді.

8.4. Балқытылған қождардағы тотықтардың белсенділігін анықтау

1 және **2** таза сұйық компоненттерден идеалды (жетілдірілген) ерітінді жасалғанда жүйенің энтропиясы мына шамаға өзгереді:

$$\Delta S = - R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \qquad (8.43)$$

мұндағы $\mathbf{n_1}$ және $\mathbf{n_2}$ – компоненттер мольдерінің саны;

$\mathbf{N_1}$ және $\mathbf{N_2}$ – мольдік үлестері.

Белгілі болғандай, энтропия жүйе күйінің термодинамикалық болу мүмкіндігіне, яғни осы күйдің жүзеге асырылу әдістерінің санымен байланысты:

$$S = k \ln G \qquad (8.44)$$

мұндағы **G** – жүйе күйінің термодинамикалық болу мүмкіндігі;

k – Больцман тұрақтысы.

Егер екі сұйықтықтың араласқанына дейін мүмкін болатын микро күйлердің саны **G** болса, ал араласқаннан кейін **W** есе көбейсе, онда ерітінді жасалғанда энтропияның өзгеруі мынаған тең болады:

$$\Delta S = k \ln W G - k \ln G = k \ln W \qquad (8.45)$$

мұндағы **W** – екі сұйықтық араласуының арқасында пайда болатын жаңа микрокүйлердің санын білдіреді.

Қарастырылатын жүйелердегі микрокүйлердің саны қарапайым бөлшектердің орын ауыстыру саны секілді саналады, ол олардың орын ауыстыру мүмкіндігіне сәйкес болады.

1 компонеттің $\mathbf{n_1}$ молінен және **2** компоненттің $\mathbf{n_2}$ молінен тұратын ерітіндіде $\mathbf{N_A\ (n_1+\ n_2)}$ молекула болады. Осында орын ауыстырудың жалпы саны мына қатармен $\mathbf{[N_A\ (n_1+\ n_2)]!.}$ анықталады.

Дегенмен, ерітіндідегі бірдей молекулалардың орын ауыстырулары жаңа микрокүйді бере алмайды. Сондықтан $[N_A (n_1+ n_2)]!$. қатары бастапқы шаманы асыра көтергені сондай, бірдей молекулалар соншама күйді береді, соңғысының саны $[N_A \cdot n_1]! \cdot [N_A \cdot n_2]!$ тең. Сөйтіп, тек ғана ерітінді жасалу нәтижесінде пайда болатын микрокүйлердің саны мынаны құрайды:

$$W = \frac{[N_A(n_1 + n_2)]!}{[N_A \cdot n_1]![N_A \cdot n_2]!}, \qquad (8.46)$$

осыдан шығатыны:

$$\Delta S = k \ln \frac{[N_A(n_1 + n_2)]!}{[N_A \cdot n_1]![N_A \cdot n_2]!}, \qquad (8.47)$$

$\mathbf{N_A}$ – Авогадро саны.

Стирлинг формуласын қолдана отырып, алатынымыз:

$$\ln x! = x \ln x - x \qquad (8.48)$$

$k\ N_A = R;\ \ \frac{n_1}{n_1 + n_2} = N_1;\ \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2;$ ол $\frac{d \ln x!}{dx} \approx \ln x$

және $x >>1$ ескере отырып, мынаны шығарамыз:

$$\Delta S = -R\ (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \qquad (8.49)$$

Осы әдісті қолдана отырып, Темкин идеалды иондық ерітінділердің теориясын дамытты және олардағы компонент-тердің белсенділіктерін анықтау үшін теңдеу шығарды.

Модель таңдауда балқымадағы әрбір ион кристалдағы сияқты тек қарама-қарсы зарядталған иондармен қоршалған

және бір атаулы зарядталған иондар көршілерімен өзара әрекеттесулеріне қатысты толық тең бағалы деп қабылданды. Иондар орналасуындағы қатаң жақын реттілік жүйесі микрокүйінің санын есептегенде катиондар мен аниондардың өзара орын ауыстыруларының алынып тасталғанын талап етеді.

Темкиннің жалпы арақатынасты шығару үшін қарастырған мысалына жүгінейік.

Ерітіндідегі мольдер құрамы мынадай: $CaO - n_1$; $FeO - n_2$; $CaS - n_3$ және $FeS - n_4$.

Электролитикалық диссоциацияға төмендегі теңдеулер жауап береді:

$$\left.\begin{array}{l} CaO \to Ca^{2+} + O^{2-}, FeO \to FeO^{2+} + O^{2-} \\ CaS \to Ca^{2+} + S^{2-}, FeS \to Fe^{2+} + S^{2-} \end{array}\right\} \quad (8.50)$$

Сондықтан ерітіндіде $\mathbf{n_1 + n_3}$ $\mathbf{Ca^{2+}}$ грамм-иондары; $\mathbf{n_2 + n_4}$ $\mathbf{Fe^{2+}}$ грамм-иондары; $\mathbf{n_1 + n_2}$ $\mathbf{O^{2-}}$ грамм-иондары; $\mathbf{n_3 + n_4}$ $\mathbf{S^{2-}}$ грамм-иондары болады.

Катиондар орын ауыстыруларының саны мынаған тең:

$$W_+ = \frac{[N_A(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)]!}{[N_A(n_1 + n_3)]! \cdot [N_A(n_2 + n_4)]!}. \quad (8.51)$$

Аниондар орын ауыстыруларының саны төмендегідей:

$$W_- = \frac{[N_A(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)]!}{[N_A(n_1 + n_2)]! \cdot [N_A(n_3 + n_4)]!}. \quad (8.52)$$

Катиондар орналасуындағы әрбір конфигурация үшін аниондардың орын ауыстырулары қайталануы мүмкін болғандықтан, микрокүйлердің жалпы санын былай $\mathbf{W_+}$ $\mathbf{W_-}$ өрнектеуге болады. Компоненттер араласуындағы энтропияның өзгеруі төмендегідей:

$$\Delta S = k (\ln W_+ + \ln W_-). \quad (8.53)$$

Осында бұрынғыдай Стирлинг формуласын пайдаланып, $\mathbf{W}_+$ және $\mathbf{W}_-$ мәндерін қоямыз. Одан басқа алатынымыз:

$$\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3+n_4}=N_1; \quad \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3+n_4}=N_2; \qquad (8.54)$$

$$\frac{n_3}{n_1+n_2+n_3+n_4}=N_3; \quad \frac{n_4}{n_1+n_2+n_3+n_4}=N_4. \qquad (8.55)$$

мұндағы $\mathbf{N_1}$, $\mathbf{N_2}$, $\mathbf{N_3}$, $\mathbf{N_4}$ – сәйкесінше CaO, FeO, CaS және FeS мольдік үлестері.

Оңай математикалық айналымдар нәтижесінде алатынымыз:

$$\Delta S = - n_1 R \ln [(N_1 + N_2)(N_1 + N_3)] - n_2 R \ln [(N_1 + N_2)(N_2 + N_4)] -$$

$$- n_3 R \ln [(N_1 + N_3)(N_3 + N_4)] - n_4 R \ln [(N_2 + N_4)(N_3 + N_4)]. \qquad (8.56)$$

Идеалды ерітінділер үшін $\mathbf{\Delta H = 0}$; сондықтан

$$\overline{z_1} = z_1^0 + RT\ln[(N_1+N_2)(N_1+N_3)]; \qquad (8.57)$$

$$\overline{z_2} = z_2^0 + RT\ln[(N_1+N_2)(N_2+N_4)]; \qquad (8.58)$$

$$\overline{z_3} = z_3^0 + RT\ln[(N_1+N_3)(N_3+N_4)]; \qquad (8.59)$$

$$\overline{z_4} = z_4^0 + RT\ln[(N_2+N_4)(N_3+N_4)]. \qquad (8.60)$$

Осы теңдеулерді $\mathbf{z = z^0 + RT \ln a}$ теңдеуімен салыстыру арқылы ерітіндідегі әрбір компоненттің белсенділігі үшін өрнектерін табуға мүмкіндік беріледі.

$N_1 + N_2 = \dfrac{n_1 + n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}$ қосындысы $\mathbf{O^{2-}}$ иондары санының аниондардың жалпы санына қатынасын береді және ол оттегінің иондық үлесі $N_{O^{2-}}$ деп аталуы мүмкін.

Осыған ұқсас, $\mathbf{N_1 + N_3}$ қосындысы $\mathbf{Ca^{2+}}$ иондары санының катиондардың жалпы санына қатынасын, яғни кальцийдің иондық үлесін $N_{Ca^{2+}}$ білдіреді.

Сондықтан $$a_1 = a_{CaO} = N_{Ca^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \qquad (8.61)$$

немесе, егер ионның белсенділігі оның иондық үлесіне тең деп саналса,

$$a_{CaO} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}. \qquad (8.62)$$

Ерітіндінің басқа компоненттері үшін:

$$a_{FeO} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{O^{2-}} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}; \qquad (8.63)$$

$$a_{CaS} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} = N_{Ca^{2+}} \cdot N_{S^{2-}}; \qquad (8.64)$$

$$a_{FeS} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{S^{2-}} \qquad (8.65)$$

Қожға кремнеземді енгізгенде SiO_4^{4-}, $(SiO_3^{2-})_n$, аниондары және т.б. пайда болады. Жоғары негізді қождар үшін әдетте, $\mathbf{O^{2-}}$ иондарының артықшылығы SiO_2-нің SiO_4^{4-}-ке толық айналуын қамтамасыз етеді.

Егер осындай қождар өздерінің қасиеттері бойынша идеалды ионды ерітінділерге жақындығы ескерілсе, онда олардағы тотықтардың белсенділіктерін есептеу оңай болады. Мысалы үшін құрамы $\mathbf{n_{CaO}}$ моль CaO, $\mathbf{n_{FeO}}$ моль FeO және n_{SiO_2} моль SiO_2 тұратын қождық балқымадағы FeO-ның белсенділігін анықтаймыз.

(III-17) теңдеуіне сәйкес, $a_{FeO} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}$.

Мольдер сандарымен грамм-иондар саны келесі арақатынаста болады:

$$n_{Ca^{2+}} = n_{CaO}; \quad n_{Fe^{2+}} = n_{FeO}; \quad n_{SiO_4^{4-}} = n_{SiO_2}.$$

$SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{4-}$ реакциясы бойынша SiO^{4-}_4 аниондары жасалуына оттегінің $2n_{SiO_2}$ грамм-иондары жұмсалып, оттегінің төмендегідей грамм-иондары қалады:

$$n_{O^{2-}} = n_{CaO} + n_{FeO} - 2n_{SiO_2}.$$

Катиондардың жалпы саны мынаған тең:

$$n_+ = n_{Ca^{2+}} + n_{Fe^{2+}} = n_{CaO} + n_{FeO}.$$

Ал, аниондардың жалпы саны:

$$n_- = n_{O^{2-}} + n_{SiO_4^{4-}} = n_{CaO} + n_{FeO} - n_{SiO_2}.$$

Осыдан шығатыны:

$$a_{FeO} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{n_+} \cdot \frac{n_{O^{2-}}}{n_-} = \frac{n_{FeO}(n_{CaO} + n_{FeO} - 2n_{SiO_2})}{(n_{CaO} + n_{FeO})(n_{CaO} + n_{FeO} - n_{SiO_2})} \quad (8.66)$$

Самарин мен Шварцман балқытылған темір мен негізгі қождар арасындағы оттегі мен күкірттің таратылуы туралы сұрақты зерттей отырып, жетілдірілген иондық ерітінділер теориясының тек ғана құрамында 10 % дейін SiO_2 бар жоғары негізді қождарға қолданылатындығын тұжырымдады.

Есин жетілдірілген иондық ерітінділермен салыстырғанда, нақты қождардың ерекшеліктері туралы бірқатар ойларын айтып және қождық балқыманың моделіне анықтаулар берді.

Қышқылдығы көбірек қождарда идеалдыдан олардың ауытқуы барын ескеру қажет. Бұл белсенділік коэффициентінің көмегімен жасалуы мүмкін. Мысалы, темірдің шала тотығы үшін, алатынымыз мынау:

$$a_{FeO} = N_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \cdot \gamma_{O^{2-}} \quad (8.67)$$

Самарин мен Шварцман идеалдыдан ауытқуы, негізінен SiO_2 болуынан екендігін ескеріп,

$\gamma_{Fe^{2+}} = 1$ және $a_{Fe^{2+}} = N_{Fe^{2+}}$ тең деп қабылдады.

Олай болса,

$$a_{FeO} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}} \cdot \gamma_{O^{2-}}$$

Құрамында SiO_2 10 %-дан көп, бірақ 30 %-дан артық емес қождар үшін оттегінің белсенділік коэффициентінің теңдеуі, балқымадағы аниондардың тек ғана екі түрі O^{2-} мен SiO_4^{4-} болатындығын есепке ала отырып, эмпирикалық таңдалды, бұл теңдеудің түрі мынадай:

$$\lg \gamma_{O^{2-}} = 1{,}53 N_{SiO_4^{4-}} - 0{,}17 \qquad (8.68)$$

Есин мен Кожеуров бұл арақатынасты біршама басқаша, оларды эмпирикалық формула түрінде көрсетті:

$$\lg \gamma_{O^{2-}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} = \lg \gamma^2_{\pm} = N_{SiO_4^{4-}} (0{,}4 + 1{,}4 N_{SiO_4^{4-}}) \qquad (8.69)$$

(8.68) және (8.69) формулаларымен есептеулер нәтижесінде, әсіресе $N_{SiO_4^{4-}} \le 0{,}6$ болғанда, яғни жоғары негізді ($N_{O^{2-}} = 1 - N_{SiO_4^{4-}} \ge 0{,}4$) қождар үшін айырма көп емес.

Олардың идеалды иондық ерітінділердің заңдарынан ауытқулары бірқатар себептерден туындайды.

Бір ғана белгінің әртүрлі иондары энергетикалық жағынан бірдей емес, сондықтан балқымада әртүрлі байланыс энергиясы болады.

Катиондардың әрбіреуі $N_{SiO_4^{4-}}$ көршілес аниондардан O^{2-} аниондарын баса отырып, олардан оттегі бөлігінің бөлінуіне дейін, белгілі бір шамада деформациялайды.

O^{2-} -мен өзара әрекеттесу энергиясы көбірек катиондар, мысалы Fe^{2+}, өздерін көбіне оттегінің аниондарымен қоршай

отырып және CaO^{2+} сияқты «әлсіздеу» катиондарға кремнеоттегілік аниондарды ығыстыра отырып, тетраэдрлік топтарды күштірек бұзады.

Осының салдарынан балқымада энергетикалық және құрылымдық өзгерістер пайда болады. Иондардың орналасуындағы қосымша реттілік энтропияның өзгеруіне әкеп соғады. Ерітінді жасалғандағы басқа ерекшелігі, яғни араласу жылуының болуы энтальпияның өзгеруі болып табылады. Осының барлығы белсенділік коэффициентін енгізуді талап етеді. Осыған мысал ретінде мынаны қарастырайық:

1. Темір шала тотығының қождан металға өтуі

$$(FeO) \leftrightarrow [FeO] \qquad (8.70)$$

немесе $$O^{2-} + Fe^{2+} \leftrightarrow [O] + [Fe] \qquad (8.71)$$

2. Қождағы темірдің шала тотығымен металда еріген қоспаның тотығуы мына сызба бойынша жүреді:

$$(FeO) + [Me] \leftrightarrow [Fe] + (MeO) \qquad (8.72)$$

$$Fe^{2+} + [Me] \leftrightarrow Me^{2+} + [Fe] \qquad (8.73)$$

Сұйық металды идеал ерітінді деп санаймыз. Бұл (8.71) және (8.73) реакцияларының тепе-теңдігін мына теңдеулер арқылы көрсетуге мүмкіндік береді:

$$K_1 = \frac{[O]\cdot[Fe]}{a_{FeO}} = \frac{[O]\cdot[Fe]}{N_{Fe^{2+}}\cdot\gamma_{Fe^{2+}}\cdot N_{O^{2-}}\cdot\gamma_{O^{2-}}}; \qquad (8.74)$$

$$K_2 = \frac{N_{Me^{2+}}\cdot\gamma_{Me^{2+}}\cdot[Fe]}{N_{Fe^{2+}}\cdot\gamma_{Fe^{2+}}\cdot[Me]} \qquad (8.75)$$

Белсенділік коэффициентінің қож құрамына тәуелділігі шамалар тұрақсыздығына әкеледі:

$$K_1' = \frac{[O]\cdot[Fe]}{N_{Fe^{2+}}\cdot N_{O^{2-}}} = K_1\cdot\gamma_{Fe^{2+}}\cdot\gamma_{O^{2-}}; \qquad (8.76)$$

$$K_2' = \frac{N_{Me^{2+}} \cdot [Fe]}{N_{Fe^{2+}} \cdot [Me]} = K_2 \cdot \frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Me^{2+}}}. \qquad (8.77)$$

Есиннің тәжірибелік деректері бойынша қожда SiO_2 құрамы көтерілген сайын K_1' өседі, ал K_2' шамасы $\mathbf{Fe^{2+}}$ мен $\mathbf{Me^{2+}}$ иондары радиустарының арақатынасына байланысты сол немесе басқа жағына қарай өзгеретіндігіне көңіл аударады.

Көрсетілген тәуелділіктер иондардың энергетикалық теңсіздігі туралы көріністердің көмегімен түсіндіріледі. Қожға SiO_2 енгізгенде пайда болатын SiO_4^{4-} аниондарға қарағанда, жоғалатын O^{2-} аниондарының саны екі есе көп. Сонымен бірге, O^{2-} ионына қарағанда, SiO_4^{4-} ионының радиусы шамамен екі есеге көп. Сондықтан O^{2-} 2-иондарының жоғалуымен байланысты SiO_4^{4-} **x**-иондарының пайда болуы аниондардың катиондармен өзара әрекеттесулерінің электрстатикалық энергиясын бірінші жақындағандағы айырмаға пропорционал шамаға төмен түсіреді:

$$\frac{2x \cdot 2}{r_{O^{2-}}} - \frac{x \cdot 4}{r_{SiO_4^{4-}}} = \frac{4x}{r_{O^{2-}}} - \frac{2x}{r_{O^{2-}}} = \frac{2x}{r_{O^{2-}}}$$

Осында, балқымадағы катиондар байланысы азаяды және белсенділік $\gamma_{Fe^{2+}}$ мен $\gamma_{Me^{2+}}$ коэффициенттері өседі. Бірақ, радиусы $r_{Me^{2+}} \langle r_{Fe^{2+}}$ аз катиондарда γ өсуі көбірек болады, соның салдарынан (8.77) теңдеудегі $\frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Me^{2+}}}$ қатынасы көбейеді. Егер де, $r_{Me^{2+}} \rangle r_{Fe^{2+}}$ болса, онда ол төмен түседі, осыған байланысты Fe ($r_{Fe^{2+}}$ = 0,083 нм) және Mn ($r_{Mn^{2+}}$ = 0,092 нм) K_2' өсуін береді, ал металл Fe және Ni ($r_{Ni^{2+}}$ = 0,078 нм) – қожды кремнеземмен байытқанда K_2' азаяды. Сонымен қатар,

$\gamma_{Fe^{2+}}$ өсуімен SiO_2 K_1' шамасына әсері түсіндірілді, осында салыстырмалы түрде $\gamma_{O^{2+}}$ аз өзгереді деп саналды (8.74 теңдеуін қараңыз).

Осы уақытқа, тәжірибемен жеткілікті анықталған және қож бен металл арасындағы металлургиялық реакциялар тепе-теңдігі туралы есептерді шығаруға, оның көмегімен барлық заңдылықтарды түсіндіруге болатындай етіп сұйық қождардың иондық теориясы әлі зерттелмеген.

Идеалды иондық ерітінділер моделі нақты қождарға соншалықты тұрпайы жақындатылған болып табылады және тәжірибелік маңызы аз шарттар аясын қамтиды (қождарда SiO_2 100 %-дан аз).

Қож компоненттерінің белсенділік коэффициенттерін теориялық есептеу үшін $\mathbf{\Delta z = \Delta H - T\Delta S}$ ерітінді жасайтын, заттардың араласуындағы термодинамикалық потенциалының өзгеруін анықтау қажет, мұндағы **ΔH** – араласу жылуы; **ΔS** – араласу энтропиясы.

Идеалды иондық ерітінділер теориясы мына мүмкіндікке негізделген: араласу жылуы (энтальпияның өзгеруі) нөлге тең;

$$\mathbf{\Delta S = R \ln (N_+ \cdot N_-)} .$$

Кәдімгі металлургиялық қождардың қасиеттері осы бір шеңберге сыймайды. Сандық теорияны дәлдеу барысында зерттеушілер әртүрлі жолмен жүреді.

Есин мен Кожеуров CaO, FeO және SiO_2 тұратын қарапайым қожды қарастырғанда, катиондар айналасына біркелкі емес орналасатын O^{2-} және SiO_4^{4-} аниондарды туғызатын Ca^{2+} және Fe^{2+} катиондарының энергетикалық теңсіздігін есептеді. Қождың осы микробіркелкі еместігі, яғни ондағы бөлшектердің қосымша тәртіптілігі **ΔS** шамасын есептеуге едәуір өзгерту енгізеді. Себебі бір белгінің иондары орнын ауыстыруын қатты шектейді. Есептің сандық шешімінде авторлар катиондар арасындағы аниондар таратылуының біркелкі еместігінің коэффициенті сәйкес келетін шамасын

таңдады. Ығысу жылуы нөлге тең деп алынды. Ақырғы теңдеу эксперименттік деректерді қанағаттанарлық түрде жаңғыртты, бірақ күрделі қиын және эмпирикалық коэффициенті бар.

Әрі қарай Кожеуров ығысу жылуын (**ΔH≠0**) есептеу жолымен жүрді, бірақ ығыстырылу энтропиясын дәлдеу барысынан бас тартып, сандық нәтижесіне дейін жеткізілген бұл варианты жақын реттілікті елемеді (бұл нұсқа нөлдік жақындау деп аталды). Белсенділік коэффициенті үшін **ΔH** шамасынан тұратын қарапайым өрнектер алынды. **ΔH** шамасы қоспаның әртүрлі компоненттері үшін қолда бар эксперименттік материалдарға қолдануға болатындай етіп таңдалды.

Кожеуров ығысу жылуын ғана ескеріп қоймай, қождық балқымадағы жақын реттілікті де ескеруге ынта қойды. Қождың термодинамикалық қасиеттерін статистикалық есептеулерінде Кожеуров, бәріне ортақ оттегі анионы бар темір, марганец, кальций, магний және кремнийдің катиондарына, яғни қарапайым құрылымдық бірліктерге сүйенгенін айта кету керек.

Осындай әдіс негізді және мақсатқа сай келгендігіне ешқандай қарсылық болмайды. Жалпы алғанда, қождың иондық теориясын сандық зерттеудегі Кожеуров зерттеулері алға басқан салмақты қадам болды. Оның қазіргі уақыттағы даму деңгейінде маңызды арақатынасын нақты және эмпирикалық тұрақтыны қолданбай шығару әлі мүмкін емес. Осы арақатынастардың прогрессивті мәні олардың әртүрлі эксперимент деректерімен мықтап негізделген іргетасында тұрғызылады және эмпирикалық тұрақты шифрламасын ашуға теориялық ойланып айтылған жолын ашады.

Сұйық қождардың иондық табиғаты молекулярлыққа құлдырауы балқу температурасынан қайнау температурасына қарай алшақ кеткенде байқалуы мүмкін және кәдуілгі металлургиялық процестер жағдайында маңызы аз болады.

Осы фактордың аса жоғары темпертуралардағы орны туралы сұрақтар арнайы эксперименттік зерттеулерді талап етеді. Қанша дегенмен, осындай температураларда күрделі молекулалардың болу мүмкіндігі аз.

8.5. Қождардың тұтқырлығы

Қож қасиеттерінің комплексінде тұтқырлық маңызды орын алады. Егерде қождардың тұтқырлыққа қарама-қарсы жеткілікті аққыштық қасиеті болмаса металлургиялық қондырғылардың қалыпты жұмысы мүмкін болмас еді. Сұйық фазаларда диффузия жылдамдығы сұйықтардың тұтқырлығына кері пропорционал келеді; диффузия көптеген жағдайда металлургиялық процестердің жылдамдығын шектейді.

Ақырында қождың тұтқырлығы металлургиялық қондырғыдағы (домналық және мартен пештері) температураның таратылуына, шихталық материалдың (домна пештегі колоштың шығуына) орын ауыстыруына және процестің басқа да ерекшеліктеріне әсер етеді.

Әртүрлі жылдамдықпен қозғалатын сұйықтықтың бөлек қабаттарының арасында пайда болатын ішкі үйкелісті ***тұтқырлық*** деп білеміз. Тұтқырлықты меңзейтін ішкі үйкеліс күштері Ньютон теңдеуімен анықталады:

$$P = \eta F \frac{d\omega}{dr}; \qquad (8.78)$$

мұндағы **P** – үйкеліс күші (дин);

F – сұйықтықтың қарапайым қабаттарының түйісу беті ($см^2$);

$\frac{d\omega}{dr}$ – нормаль бойынша сұйықтықтың ағу бағытына қарай жылдамдығының градиенті (1/сек);

η – пропорционалдық коэффициенті.

Пропорционалдық коэффициенті мынаған тең:

$$\eta = \frac{P}{F \frac{d\omega}{dr}} \qquad (8.79)$$

мұндағы **P = 1 дин**. тең болғанда, F = 1 $см^2$ және $\frac{d\omega}{dr} = 1 \frac{1}{сек}$.

Есептей келе, алатынымыз **η = 1**.

Осындай шарттарға сәйкес келетін тұтқырлық шамасын бірге теңеп, ***пуаз*** деп атайды.

(8.79) теңдеуіне сәйкес (**C G S** жүйесінде) пуаздың төмендегідей өлшемі бар:

$$\eta = [дн.сек см^{-2}] = [г - масса \cdot сек^{-1} \cdot см^{-1}] = [г - вес.сек см^{-2}] \cdot \frac{1}{981}.$$

Динамикалық тұтқырлықтың сұйықтық тығыздығына қатынасын ***кинематикалық тұтқырлық*** деп атайды, см^2/сек.

Тәжірибеде, тұтқырлықтың абсолютті бірлігі – пуаздан бөтен тұтқырлықтың техникалық бірілігінің таралымы бар:

1 тұтқырлықтың техникалық бірлігі = $1\frac{кг \cdot сек}{м^2} = \frac{981000}{10000}\frac{дн \cdot сек}{см^2}$ = 98,1 пуазға тең болады.

8.6-кестеде беріліп отырған шамалар тұтқырлықтың бірлігі туралы физикалық түсінік береді.

8.6-кесте

Әртүрлі заттардың тұтқырлығы

Сұйықтық	Температура, ºС	тұтқырлығы	
		пуаз	Па·С
Су	25	0,0089	0,00089
Глицерин	25	5,00	0,500
Кастор майы	25	8,00	0,800
Шойын (4,0 % С)	1400	0,015	0,0015
Болат	1600	0,02÷0,03	0,002÷0,003

Тұтқырлықты экспериментті түрде анықтаудың бірталай әдістері бар. Металлургиялық балқымалар тұтқырлығын өлшеу үшін жоғары температураға бейімделген арнайы әдістері қолданылуы қажет. Капиллярлардан сұйықтықтың ағып шығу жылдамдығын өлшеуге негізделген капиллярлық әдістер төмен температураларда жақсы нәтижелер береді. Бірақ капиллярлар оңай деформацияланатын жоғары температураларда жарамсыз. Бұл жағдайда, ағып шығу жылдамдығы капиллярдың төртінші дәрежедегі диаметріне пропорционал болғандықтан, өлшеулердің нәтижесін қатты бұрмалайды.

Сұйықтықтағы ауыр шариктің құлау жылдамдығы бойынша тұтқырлықты анықтауға негізделген гравитациялық әдіс те қождық және металдық балқымалардың тұтқырлығын өлшеуге жарамсыз. Осы әдістің жүзеге асырылуының қиындығы едәуір көп қателіктердің болуын туғызады.

Сұйық қождардың тұтқырлығын зерттеу үшін ең қолайлысы және кең таралғаны ***ротациялық әдістер*** болып отыр. Ротациялық принцип бойынша жұмыс жасайтын тұтқырлықты анықтау приборы вискозиметрде, тұтқырлықты өлшеу бір денеден екіншісіне оларды бөліп тұрған сұйық қож арқылы күш салып жүзеге асырылады. Екі коаксиалдық цилиндрлердің, біреуі тигелдің ішкі беті, ал екіншісі – серпімді жіпке ілінген және қожға батырылған шпиндельдің (өзектің) сыртқы беті болатын сызбасын жиі қолданады.

Прибордың конструкциялық жасалуы әртүрлі болуы мүмкін, соның салдарынан ротациялық вискозиметрлердің бірнеше түрі бар.

Төменгі жағы айналатын вискозиметрде тигель қыздыру пешінде көлденең орналасқан үстелге қойылады. Серпімді жіпке асылған шпиндельдің басы балқытылған қожға батырылады. Шпиндель мен тигельдің өстері біріккен болуы қажет. Тәжірибе кезінде тигель қойылған үстел тұрақты жылдамдықпен айналады (жартылай айналым/мин).

Айналу қож арқылы шпиндельге беріледі, ол серпімді жіптің кедергісінің айналу күшімен теңескенше айналдыра бұралады. Айналдыра бұраудың (**γ**) бұрышы сұйықтықтың тұтқырлығына тура пропорционал келеді.

Тұтқырлық мына формуламен есептеледі:

$$\eta = K \frac{\varphi}{n} \qquad (8.80)$$

мұндағы **К** – прибордың тұрақтысы.

Селиванов пен Шпейзман жасаған және Семик жетілдірген вискозиметрде шпиндель ілінген серпімді жіпті қысатын патрон айналады; қож салынған тигель қозғалмайды. Жоғарғы айналуда төмендегідегідей сияқты айналдырып бұрау бұрышы қож тұтқырлығына тура пропорционал болады.

Прибор тұрақтысының тұтқырлығы алдын ала белгілі сұйықтықтың көмегімен анықталады. Шпиндельдің айналып бұралу бұрышын санау үшін жіпке айна бекітеді, ол әдетте тікелей пуаздарға градуирленген шкалаға жарық сәулесін түсіреді. Кейде сұйықтыққа қатысты шпиндельдің сырғанауын болдырмау үшін қимасы квадрат тәрізді басы бар шпиндельді пайдаланады.

Көрсетілген әдіспен сұйықтық тұтқырлығын өлшегенде қателік 0,15÷0,20 пуазға дейін болады. Сондықтан ротациялық вискозиметрлер шамалардың диапазонында жеткілікті дәл. Бірақ, бір пуаздан төмен емес нәтиже береді ал, балқытылған шойын мен болаттардың тұтқырлығын өлшеуге жарамсыз.

Швидковский мен оның қызметкерлері теориялық түрде ойлап тапқан және болаттың тұтқырлығын өлшеу үшін қолданылған, металды балқымаларға қолданбалы жалғыз сенімді әдіс тербелістердің сөну әдісі болып отыр.

Тербелістердің сөну әдісінің жүзеге асырылуының екі нұсқасы мүмкін:

I — сұйықтыққа батырылған шпиндель (сфералық) тербелісінің сөну қисығы түсірілетін сыртқы гидродинамикалық есебінің сызбасы бойынша;

II — сұйықтық толтырылған тигельдің айналу тербелісінің сөну қисығы жазылғандағы ішкі гидродинамикалық есептің сызбасы бойынша.

II вариант дәлірек болды және ол егжей-тегжейлі зерттелді.

Белгілі болғандай, бос тербелістерді сөндірудің тездігі, яғни (τ) бір тербелістің кезеңінде амплитуданың салыстырмалы азаюы, $n\tau$ көбейткішімен сипатталады, мұндағы **n** – орта кедергісінің коэффициенті.

$n\tau$ – шамасын сөнудің логарифмдік декременті деп атайды.

Егер сұйықтығы бар тигель тербелісінің сөну қисығы жазылса, онда қисық бойынша логарифмдік дескрементті және тербеліс кезеңін табуға болады. Бұл шамалар тигельді толтыратын сұйықтықтың тұтқырлығымен белгілі бір түрде байланысты. Осы әдістің құндылығы, η өзгеруінің аса кең диапазонында оның жоғары сезімталдығының болуында. Оның мыңдаған есе өзгеруінің шарттарында тұтқырлықты өлшеуге

мүмкіндік бар. Динамикалық тұтқырлыққа карама-қарсы шаманы ***аққыштық*** $\varphi = 1/\eta$ деп атайды.

Металлургиялық өндірістік тәжірибеде қождық және металдық фазалардың сұйық қозғалғыштығының шартты сипаттамасын қолданады. Қарапайым амалдардың көмегімен, мысалы қатып қалған ағыстың ұзындығын анықтау арқылы алынатын осы сипаттамалар өте тұрпайы келеді. Тұтқырлықтың немесе аққыштықтың шын шамаларымен байланысы сөзсіз жоқ және өндірістің ағымдағы бақылауының жанама құралы ретінде ғана қызмет көрсетеді.

Теориялық тұрғыда сұйықтық тұтқырлығының теңдеуі шамамен болжанған түрде шығарылуы мүмкін, осыны бірқатар зерттеушілер істеді. Тұтқырлы ағыстың физикалық негізін қарапайым теңдеулер арқылы шығара отырып, жан-жақты талдауын Френкель жасады.

Сұйық фазаның қарапайым бөлшектері тепе-теңдіктің уақытша, тез өзгеріп отыратын күйінің жанында тербеліс жасайды. Бөлшек олардың әрбіреуінде бөлшекаралық байланыс күштерімен ұсталып тұрады. Тепе-теңдіктің бір күйінен басқасына өту үшін бөлшек **E** активтендіру энергиясымен өрнектелетін қосымша кинетикалық энергия алуы қажет.

Осындай жағдайларда қарапайым бөлшектердің «отырықшы өмір» уақыты температураға экспоненциалдық тәуелділікте болады:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{KT}} \qquad (8.81)$$

Егер екі аралас күйлердің арасындағы тепе-теңдіктің арақашықтығы δ болса, онда бөлшектің орын ауыстыруының орташа жылдамдығы ω мынаған тең болады:

$$\omega = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{\frac{\mathrm{E}}{KT}} \qquad (8.82)$$

Осы ω шамасы өзіндік диффузия коэффициентін анықтайды:

$$D = \frac{1}{3}\chi \cdot \omega$$

χ – бөлшектің еркін жүгірісінің ұзындығы.

Қарастырылып отырған жағдайдағы $\chi = \frac{\delta}{2}$ тең, себебі екі бөлшекті бөлетін арақашықтық **δ** оларға тең шамада болады.

Сонымен өзіндік диффузия коэффициенті үшін мынадай теңдеу аламыз:

$$D = \frac{1}{3}\frac{\delta}{2}\cdot\frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0}e^{-\frac{E}{KT}} \qquad (8.83)$$

Бөлшек қозғалысының **ω** жылдамдығының сұйық орта тарапынан бөлшекке кездесетін **F** кедергіге қатынасы бөлшектің қозғалғыштығы деп аталады:

$$U = \frac{W}{F} \qquad (8.84)$$

Тұтқырлықты өте аз және аса үлкен шамалар аясында жеткілікті түрде дәл анықтау үшін әртүрлі параметрлерді қолдану қажет. Стокстің белгілі формуласына сәйкес

$$F = 6\pi\cdot\eta r\cdot\omega \qquad (8.85)$$

мұндағы **r** — қарапайым бөлшектің радиусы.

Ал, басқа жағынан Эйнштейннің арақатынасы бойынша:

$$U = \frac{D}{KT} \qquad (8.86)$$

сондықтан, $\frac{D}{KT} = \frac{W}{F} = \frac{1}{6\pi\eta\cdot r}$ тең болады.

Осында (8.83) теңдеуінен **Д** коэффициентін қоя отырып және теңдеуді **η**-ге қатысты шешіп, табатынымыз мынау:

$$\eta - \frac{\tau^0 KT}{\pi \cdot r\delta^2} e^{\frac{E}{KT}} = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{KT}} \qquad (8.87)$$

мұндағы $\mathbf{E_\eta}$ — тұтқырлы ағудың активтендіру энергиясы.

(8.87) тәрізді теңдеуді басқа әдістермен де, атап айтқанда сұйықтықтың еркін көлемі және оның температураға тәуелділігі туралы көріністің көмегімен немесе көлемінде жылдамдық градиенті бар тұтқырлы сұйықтықтың ағысын, кейбір бөлшектердің орын ауыстыруы механизмін ескере отырып, талдау жолымен де шығаруға болады.

(8.87) функциясы сұйықтық тұтқырлығының температураға тәуелділігінің шамамен жақындығын көрсетеді, себебі бірқатар факторлар ескерілмейді. Мысалы температура көтерілгенде сұйықтықтың жылулық кеңеюі орын алады. Сонымен қатар онда жаңа құрылымдық элементтер пайда болуы ықтимал, ол күшті өрістердің өзгеруіне әкеледі. Осының салдарынан **E** (активтендіру энергиясы) шамасы тұрақсыз болады; басқаша айтқанда (8.87) теңдеуінен шығатынға қарағанда, тұтқырлықтың температураға тәуелділігі күрделірек болады.

Кейбір жүйелер үшін тәжірибелік деректер мына теңдеумен қанағаттанарлық өрнектеледі:

$$\lg\eta = B + \frac{в}{T^2} \qquad (8.88)$$

Металлургиялық әдебиеттерде балқытылған қож тұтқырлығының температураға тәуелділігін өрнектеу үшін Ле-Шательенің екіліклогарифмінің теңдеуін жиі қолданады:

$$\lg\lg\eta = -Mt + P \qquad (8.89)$$

мұндағы **t** — температура, °С;

M мен **P** — берілген сұйықтықтың тұрақтысы.

Сұйық силикаттық әйнек үшін алынған (8.89) теңдеуі эмпириялық, яғни тәжірибеге ғана негізделген және қолда бар деректер бойынша қож тұтқырлығының температураға тәуелділігін барынша жақсы көрсетеді. Десекте, Ле-Шателье теңдеуінің металлургиялық процестерге қолданылуы әлі

жеткілікті тексерілмеген; қанша дегенмен оны әмбебап деп санауға негіз жоқ.

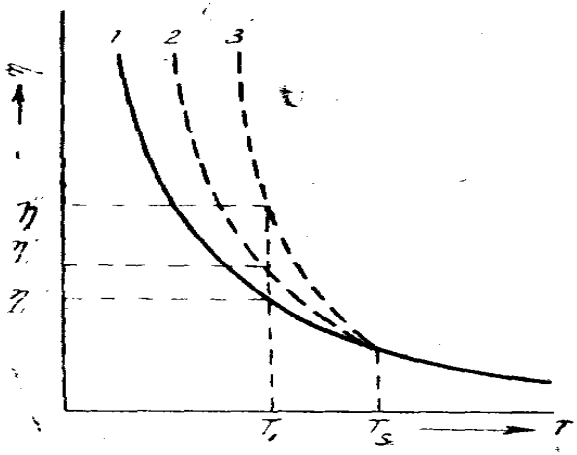
Келешектегі зерттеулерде, осы уақыттағы белгілі заттар және негізінен тәжірибеде дәлел тапқан теориялық арақатынастар ескерілуі керек. Кейбір зерттеушілер екілік логарифм теңдеуінің металлургиялық қождарға қолдануға болатын мүмкіндігін қождың кристалдана басталу температурасын анықтауға қолданды.

Егер ликвидус нүктесінен жоғары жатқан температурада тұтқырлықтың температураға байланысты өзгеруі екілік логарифм заңына сәйкес болса, ал қожды салқындатқан шақтағы ликвидус нүктесінен өту осы заңды бұзу арқылы жүреді. Сөйтіп тұтқырлық қарқынды өсе бастайды.

Гомогенді сұйықтықтың дисперсті жүйеге айналуында, ол Ньютонның негізгі теңдеуіне бағынудан қалады, соның салдарынан тұтқырлықты анықтау шартты сипатқа ие болатындығын да ескеру қажет.

Кристалдану процесі өрби бастағанда қож тұтқырлығы температураның ғана емес, уақыттың да функциясына айналады. Температура баяу төмендеген сайын кристалдану толығырақ жүреді және ликвидус пен солидус нүктелерінің арасындағы сұйықтық пен кристалдардың тепе-теңдігіне жақындай түседі.

$\mathbf{T_3}$ (ликвидус) нүктесі арқылы өткенде, гомогендік күйін сақтайтын қож үшін температураның төмендеуіне қарай тұтқырлықтың көбеюін 8.9-суретіндегі 1 қисық сипаттайды. 2 және 3 қисықтары салқындату баяу жүргендегі тұтқырлықтың өсуін сызба түрінде көрсетеді. Егер температура тұрақты болса (мысалы, 8.9-суреттегі **Т**), онда тұтқырлық **(η, η_1, η** және б.) уақыт бойынша өседі және берілген температура үшін жүйенің тепе-теңдігіне сай болады. Осыған байланысты, қождың гомогендік және гетерогендік күйлерінің аясын қамтитын температуралық интервалдағы тұтқырлықтың қисығы ординатаны екілік логарифмдеуден кейін ликвидус нүктесінде сынық жасайтындығын күту керек.



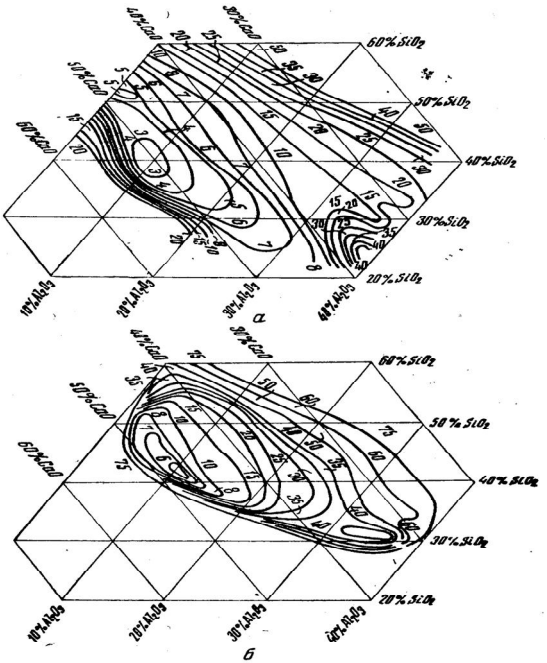
8.9-сурет. Салқындатудың әртүрлі жылдамдықтарындағы қож тұтқырлығының температураға байланысты өзгеруі

Кейбір эксперименттік зерттеулермен бірқатар жағдайларда, сынық шынымен де ликвидус нүктесімен тура келетіндігі байқалды. Осы әдістің дәлдігі әлі жеткілікті тексерілмей отыр. Қанша дегенмен, оны қолдануда кристалданудың қол жеткізілген дәрежесіне және осы процестің жүруі үшін балқыма салқындатылуының қажеттігіне уақыттың әсері барын ұмытпаған абзал.

Семенченко мен Зоринаның, сұйықтықтың тұтқырлығы қиын межелік күйдегі нүктесіне жуық жерде ең жоғарысынан (максимумнан) өтетіндігін және оның температуралық функциясын үзе отырып жүретіндігін анықтаған зерттеулері, кәдімгідей қызығушылық танытады. Авторлар мұны «микрогетерогендіктің» өсуімен түсіндіреді. Шекаралық беттерін түземей микробіркелкі емес жүйенің пайда болуының алдында сұйықтық қабат-қабатқа бөлінеді. Осыған байланысты, көп компонентті қождар үшін ликвидус сызығы күрделі конфигурацияға ие екендігін ескеру қажет. Металлургиялық процесте кейбір бөлектеген фазаларға қатысты қож аз қыздырылуы мүмкін. Белгілі болғандай, кейбір жағдайларда

қождың температурасы тіпті ликвидус нүктесінен де төмен болады. Аздап қыздырғанда қож «кристалданудың алдыңғы» күйінде болады. Ол құрылымдық бірліктер орналасуының қосымша реттелуімен және сонымен қатар көтеріңкі микробіркелкі еместігімен сипатталады. Тек ғана домналық қождар үшін олардың құрамына тәуелділігі аздап болса да зерттелді. CaO - $A1_2O_3$ – SiO_2 жүйесінің синтетикалық қождарының тұтқырлығын зерттеулердің бір жүйеге келтірілген нәтижелері 1932 жылы алғашқы рет жарияланды. Рулла мен Семик таза домналық қождардың тұтқырлығын зерттеген.

8.10-суретте CaO – $A1_2O_3$ – SiO_2 жүйесінің үш компонентті қождарының 1500 және 1400 °С температуралардағы тұтқырлықтарының диаграммалары ұсынылып отыр.



8.10-сурет. CaO - $A1_2O_3$ және 40% SiO_2 жүйесіндегі қождар тұтқырлығының құрамына байланысты тәуелділігі:
а – 1500 ^{0}С; б – 1400 ^{0}С

Тұтқырлығы бірдей қождардың құрамын сипаттайтын нүктелер бірдей тұтқырлық сызығымен – қисығымен жалғастырылған. Әрбір қисықта тұтқырлықтың пуаз шамасын көрсететін белгі қойылған. Құрамы 50 % CaO, 10 % Al_2O_3 және 40 % SiO_2 тұратын қождың тұтқырлығы 1500 °С температурада ең аз екендігі 8.10-суреттен байқалады.

Құрамында Al_2O_3 тұрақты болғанда қождың (CaO) негізділігінің көбеюі тұтқырлықтың кенеттен өсуіне әкеледі. Бұл анағұрлым көп жағдайда қож балқуының қиындай түсуімен шартталады. Соның салдарынан T = const болғанда, қож кристалдарымен үсті-үстіне көп байытылған дисперсті жүйеге айналады. SiO_2 құрамының 50 % CaO және 10% Al_2O_3 координаталардан көбеюі де тұтқырлықты көтереді. Бұл кремнеземнің өзіне тән әсеріне байланысты.

Қож қышқыл болған сайын, ондағы құрылымдық бірліктердің ірі агрегаттарға (анионды комплекстерге) полимеризациялануы күштірек дамыған. SiO_2 мен Al_2O_3 концентрациялары арасындағы арақатынастың өзгеруінің әсері тұтқырлыққа аз тиеді.

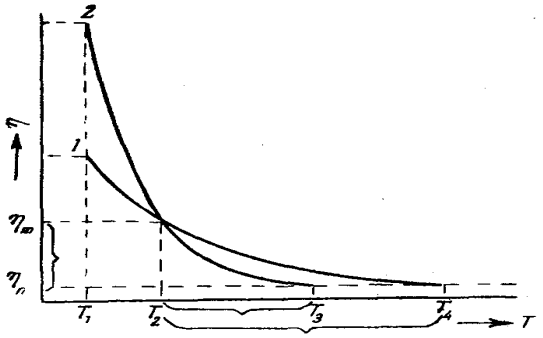
8.10-суретінен көрініп тұрғандай, CaO 40 % болғанда қож тұтқырлығы мынадай болып өзгереді:

% SiO_2	60	50	40	30	25
% Al_2O_3	0	10	20	30	35
η, пуаз	15	7	9	11	20

Қожды әрі қарай глиноземмен байытқанда тұтқырлық кенеттен өсе бастайды. Сонымен, құрамдардың әрбір диапазонында қандайда бір компонент балқыманың тұтқырлығына әсері әрқайсысына тән өзгеше болады. Металлургиялық тәжірибе үшін құрамының өзгеріп ауытқуларында тұтқырлық өзгеруінің аздығымен түсіндірілетін қож тұрақтылығының маңызы зор. 8.10-суретіндегі диаграммалар бойынша қож бағасына деген осындай көзқарасты аңғаруға әбден болады. Бірдей тұтқырлық қисықтарының тым көбеюі қож тұрақтылығының азаюын білдіреді. 8.10, а және 8.10, б-суреттерін салыстыра отырып, температураның әсерін анықтауға мүмкіндік бар.

Мысалы, 50 % CaO, 10 % Al_2O_3 және 40 % SiO_2 құрамдағы қождың тұтқырлығы 1500 °С температурада 3 пуаздан, ал 1400 °С температурада 15 пуаздан кем.

8.11-суретте әртүрлі негізді қождар үшін тұтқырлықтың температураға байланысты өзгеру сипаттамасы көрсетілген. 1 қисық қышқылдау қожға, ал 2 қисық негізгі қожға тән.



8.11-сурет. Әртүрлі негізді қождардың температураға байланысты тұтқырлықтарының өзгеруі

Қышқыл қождың оңай балқитындығына қарамастан, төмен температуралардағы тұтқырлығы аз болады. Дегенмен, жеткілікті қыздырылғанда негізгі қож аққыштау бола бастайды. 8.11 суреттен Байқағанымыздай, тұтқырлықты бір шамаға $(\eta_m - \eta_л)$ төмендету үшін қышқыл қожға температуралық интервалдың неғұрлым ұзақ болғаны қажет. 1 типті қождардың – «ұзын», ал 2 типті қождардың «қысқа» деген атаулары бар.

8.6-кестеде кейбір домналық қождар тұтқырлықтарының шамалары келтіріліп отыр. Байқағанымыздай, $(SiO_2 + Al_2O_3)$:CaO қатынасы 0,95÷0,98 аралығында болатын қождар аққыштау келеді. MgO құрамын көбейткенде қождың тұтқырлығын әуелі кенеттен, сосын бара-бара баяулатып төмен түсіреді. Кейбір құрамдардың диапазонында MgO-ның кері әсері болуы ықтимал.

Семиктің зерттеулері бойынша домналық қождардағы MgO ең жақсы құрамы 8,5 % болып табылады. MnO бірінші қоспалары домналық қождардың тұтқырлығын кенеттен азайтады, әрі қарай марганецтің шала тотығы әлсірей бастайды.

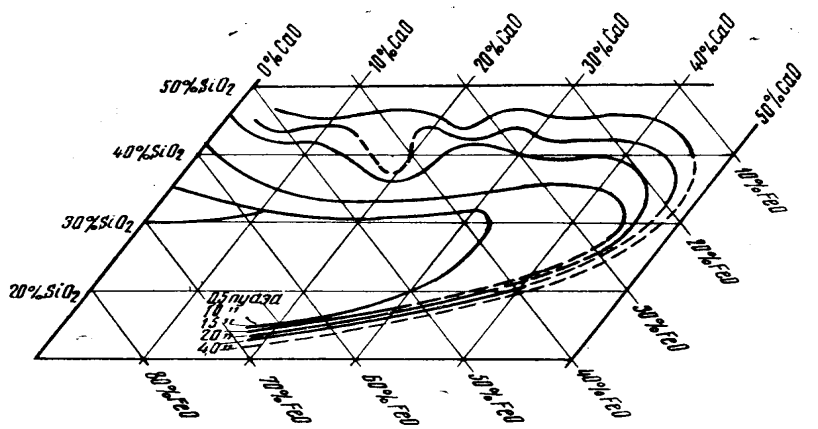
Жалпы алғанда, темірдің шала тотығы да қождың тұтқырлығын едәуір азайтады.

8.6-кесте

Домналық қождардың тұтқырлығы

Қождың химиялық құрамы, %							^{0}С температурадағы тұтқырлық (Па·С) шамасы	
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	FeO	CaS	1500	1450
48,20	40,18	10,20	0,55	0,10	0,32	0,45	0,24	0,32
46,03	35,97	17,59	0,18	—	0,12	0,11	0,70	1,35
49,33	33,55	9,18	3,95	0,26	0,22	3,51	0,82	10,0
46,49	31,57	14,01	2,02	0,22	0,36	5,33	0,22	0,41
45,27	32,08	15,70	2,04	0,28	0,67	3,96	0,56	1,87
35,80	28,93	21,01	4,39	3,18	0,71	5,99	0,62	1,20
35,43	28,06	22,74	4,11	3,22	0,78	5,65	0,90	>10,0
34,42	35,74	13,61	15,45	0,08	0,70	—	0,16	0,23
44,39	30,65	7,86	10,95	0,27	0,57	5,31	4,5	>10,0

8.12-суретте FeO – CaO - SiO_2 жүйесі қождарының тұтқырлықтары құрамға байланысты тәуелділігі көрсетіліп отыр. Осында, CaO – Al_2O_3 – SiO_2 жүйесіндегідей қышқылдану қождың тұтқырлығын көбейтеді. Соған байланысты, аса көп негізгі қождар қиын балқиды және тұтқырлы келеді.



8.12-сурет. 1400^{0}С температурадағы FeO – CaO – SiO_2 жүйесі қождарының тұтқырлықтарының сипаттамалары

8.6. Қождардың күйін физика-химиялық талдау

Курнаков жасаған жұмыстарының арқасында физика-химиялық талдау дамыды және ол қождардың қасиеттерін оқып зерттеуде маңызды орын алады. Физика-химиялық талдаудың жалпы әдісі, құрамына байланысты екі немесе одан да көп компоненттерден пайда болған тепе-теңдік жүйелерінің қасиеттерін сандық зерттеуден тұрады. Егер екі компоненттен тұратын қарапайым жағдайды (бинарлы жүйе) алатын болсақ, онда абсцисс өсіне құрамды, ал өс ординатасына зерттеліп отырған қасиеттің өлшенген шамасын белгілесек, біз «құрамы-қасиеті» деген химиялық диаграмманы аламыз. Ол сызықтар немесе беттердің қосындысынан тұрады және оның орындарын (қалпын) жүйенің күйі анықтайды.

Белгілі болғандай, компоненттермен жасалатын химиялық қосылыстар (фазалардың балқу температурасының жүйе құрамына тәуелділігіне байланысты) балқығыштық диаграммасында ең максимум түрінде көрініс табады. Максимумдар сингулярлы (ерекше) және сингулярлы емес болуы мүмкін. 8.13-суретте бинарлы химиялық қосылысы бар екі компонентті жүйенің балқығыштық диаграммасы беріліп отыр.

Үш кристалды фазалардың (**A, B** және $\mathbf{A_mB_n}$) әрқайсысының өзінің ликвидус-қисығы болады, олар фазаның толық балқу температурасының жүйе құрамына байланысты екендігін сипаттайды. Осы тәуелділікті $\mathbf{A_mB_n}$ химиялық қосылысы үшін $\mathbf{e_1Me_2}$ қисықтары көрсетіп тұр. Бинарлы қосылысқа «**а**» жағдайында **M** максимум нүктесіндегі бір рет жанасатын үздіксіз қисық сәйкес келеді. Ал, «**в**» жағдайында сындыру (сингулярлы) нүктесімен $\mathbf{e_1Me_2}$ қисығы екіге $\mathbf{e_1M}$ және $\mathbf{e_2M}$ бөлінеді.

Курнаков жетілдірілген көзқарасқа сай, сингулярлы нүкте химиялық қосылыстың тұрақтылығын білдіреді. Осы нүктенің болуы химиялық қосылыстың кристалды фазадан сұйыққа диссоциациясыз өтуінің кепілі бола алады. Ал, сингулярлы нүктенің болмауы балқытылғанда қосылыс диссоциациясының көрсеткіші іспеттес. Балқытылғанда химиялық қосылыс күштірек диссоциацияланғанда $\mathbf{e_1Me_2}$ қисығындағы максимумның анықтығы аздау, яғни қисықтың жолы көлбеулеу келеді.

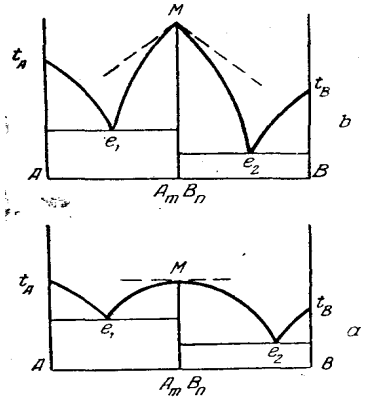
Осы арақатынасты алу үшін аса көп эксперименттік материалдардың нәтижелері қорытындыланды. Сонымен қатар, химиялық қосылыстың диссоциация дәрежесі өскен сайын, максимумға сәйкес келетін құрамның осы химиялық қосылыстың формуласынан біраз көп ауытқушылық пайда болатындығы анықталды.

Максимум қисықтығы мен диссоциация дәрежесінің арасындағы байланыс ерітінділердің термодинамикалық теориясының жалпы ережелерінен бастау алады.

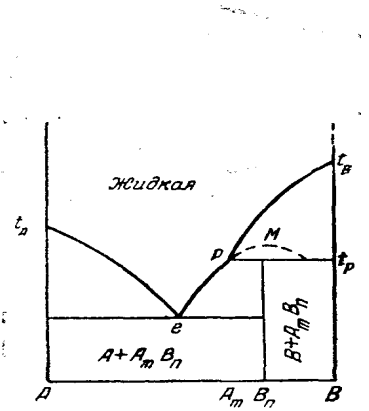
Балқымадағы химиялық қосылыстың толық диссоциациясында максимум ликвидус-қисығында жоғалып кетеді немесе көрінбейтін хәлге жетеді. Сөйтіп, балқығыштық диаграммасы (8.13-сурет) эвтектикалық түрден перитектикалық түрге (8.14-сурет) ауысады.

Толық ыдырау арқылы жүретін балқыту ***инконгруэнттік*** деп аталады. Ол қосылыс жартылай (8.13, а-сурет) ыдырап немесе тіптен ыдырамайтын (8.13, в-сурет) жағдайдағы ***конгруэнттікке*** қарама-қарсы балқыту болып табылады.

Сингулярлы нүкте ликвидус-сызығында сияқты солидус-сызығында да болуы мүмкін. Оларды қысқартып L және S әріптерімен белгілейміз.



8.13-сурет. Балқу диаграммасындағы сингулярлы емес (а) және сингулярлы (в) максимумдары

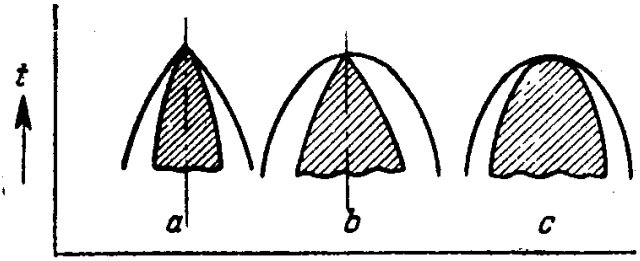


8.14-сурет. Бинарлы химиялық қосылысы бар балқып жатқан екі компонентті жүйе күйінің диаграммасы

Максимумдардың үш түрі мүмкін.

8.15, а-суретте химиялық қосылыс кристалды және сұйық фазаларда тұрақты болғанда **L** және **S** екі қисықта да сингулярлық байқалады. Басқа жағдайда (8.15, в-сурет) сингулярлық нүктесі тек ғана **S** қисығында болады. Бұл дегеніміз кристалды фазада химиялық қосылыс тұрақты болса, балқығанда жартылай диссоциацияланады деген сөз.

Үшінші жағдайда (8.15, с-сурет) сингулярлық **L** қисығы мен **S** қисығында да көрініс таппайды.



8.15-сурет. Балқығыштық диаграммаларындағы максимумдардың әртүрлі типтері

Курнаков осындай максимум беретін қосылыстарды қосылыстардың ерекше түріне жатқызды. Олардың құрамы Дальтонның тұрақты еселенген пропорциясының заңына сәйкес келмейді. Сингулярлы түрдегі максимумы бар (8.15, в-сурет) балқытудың диаграммасы біртіндеп жасырын максимумы болатын диаграммаға өтуін эксперимент жүзінде бақылауға мүмкіндік бар.

Осы жүйелерде тұрақтылығы екінші компоненттің ерекшеліктеріне байланысты болатын химиялық қосылыстар пайда болады. Әртүрлі тіркесімдерде тіктен, үшкірден (сингулярлы) жасырынға өтуі арқылы максимумдардың әртүрлі типтері байқалады.

Химиялық қосылыстар диссоциациясы балқытылған қождарға қатысты қолданғанда әдетте, молекулярлық ретінде түсіндіріледі. Бұл қождардың иондық табиғатына сәйкес емес.

Қождық жүйенің балқығыштық диаграммасында сингулярлық максимумдар болмауы химиялық қосылыс молекулалары-

ның тотықтар молекулаларына диссоциациясын емес, кристалды фазаның балқуындағы иондар түрінің өзгеруін білдіреді. Мысал ретінде темір ортосиликатын Fe_2SiO_4* қарастырамыз. $FeO - SiO_2$ жүйесінің балқығыштық диаграммасында осы химиялық қосылысқа барынша жалпақ максимум сәйкес келеді. Осыдан, балқығанда фаялит мына сызба бойынша диссоциацияланады:

$$Fe_2SiO_4 \rightarrow 2FeO + SiO_2. \qquad (8.90)$$

Иондық теория тұрғысынан сингулярлықтың болмауы SiO_4^{4-} аниондары диссоциациясымен байланысты болуы қажет. Сондықтан осы диссоциацияның әртүрлі сызбасын көзге елестетуге болады, мысалы:

$$2SiO_4^{4-} \rightarrow Si_2O_7^{6-} + O^{2-} \qquad (8.91)$$

$$3SiO_4^{4-} \rightarrow Si_3O_9^{6-} + 3O^{2-} \qquad (8.92)$$

немесе жалпы түрде: $$xSiO_4^{4-} \rightarrow Si_xO_y^{Z} + uO^{2-} \qquad (8.93)$$

Балқығыштық диаграммасындағы максимум неғұрлым анық көрінбесе, SiO_4^{4-} аниондар диссоциациясының дәрежесі соғұрлым көп болу керек.

(8.91) реакциясында SiO_4^{4-} екі анионына O^{2-} бір анионы пайда болады, ал (8.92) реакциясында SiO әрбір анионы O^{2-} береді.

Балқытылғандағы барлық құрылымдық өзгерістер келесі шамаланған сызбалармен:

$$\underbrace{8Fe^{2+} + 4SiO_4^{4-}}_{кристал.фаза} = \underbrace{2Fe^{2+} + 2O^{2-} + 6Fe^{2+} + 2Si_2O_7^{6-}}_{суйықфаза} \qquad (8.94)$$

немесе былай:

$$6Fe^{2+} + 3SiO_4^{4-} = 3Fe^{2+} + 3O^{2-} + 3Fe^{2+} + Si_3O_9^{6-} \qquad (8.95)$$

немесе басқа да күрделірек аниондарды жасай отырып көрсетілуі мүмкін.

(8.95) бойынша, процесті Fe_2SiO_4–тің $FeSiO_3$ және FeO диссоциациясы деуге болар еді. Бірақ, $FeSiO_3$ және FeO балқымада иондар түрінде болатындықтан, балқыманың қасиеттері олардың өзара әрекеттесуі мен өзара координациясы, атап айтқанда ондағы компоненттер белсенділігімен анықталатындығын ескеру қажет.

Металдардың балқу температурасын анықтауға кең қолданылатын термиялық талдау (термограмма түсіру) әдісі қождарға қатысты әдетте, сенімді нәтижелер бермейді, ал көп жағдайда қождың кристалдану қабілеті аздығынан тіпті де қолданылмайды.

Қож жүйесінің балқу температурасын зерттеуде статикалық әдіс (шынықтыру әдісі) қолданылып жүр. Осы әдіске сәйкес, қож сынамасы әртүрлі температураларда ұзақ термиялық экспозицияға душар етіледі. Сынаманы сол немесе басқа температурада ұстау арқылы, сұйық, кристалды немесе аралас жүйе тепе-теңдік күйіне жеткізіледі. Содан кейін осы күй сынаманы сулы, сынапты немесе майлы ваннада шынықтыру арқылы белгіленеді. Шынықтырғаннан кейін сынаманың микроскопиялық немесе рентгенографиялық зерттеулерін жүргізеді. Алдымен агрегаттық айналулар жүзеге асырылатын температуралардың интервалы анықталады. Осы интервалды азайта келе айналулардың әртүрлі кезеңдерін анықтайды, сөйтіп, балқу температурасына да жетеді.

Кристалдану жылдамдығы аса үлкен қождарға (кейбір ортосиликаттар) шынықтыру әдісін қолдану жарамайды. Мұндай жағдайларда термографиялық әдіс толығымен жарамды.

8.7. Үш компонентті жүйенің балқығыштық диаграммаларының сипаттамасы

Металлургиялық қождар көп компонентті жүйеге жатады. Сонымен бірге, көп компонентті жүйенің химиялық диаграммасын жасауда еңсерілмейтін қиыншылықтар кездеседі. Соның салдарынан диаграмманы тәжірибелік мақсатта қолдану

үшін, көп компонентті жүйені үшке, ал шеткері бір жағдайларда төрт компоненттіге дейін қысқартуға мәжбүр болады. Осы мақсатта қождағы аз мөлшерде болатын немесе оның әсері қож қасиеттеріне айтарлықтай әсер етпейтін компоненттер қарастырудан алып тасталынады. Сөйтіп, нақты қождардың қасиеттерін азды-көпті жақындатып көрсету үшін негіз ретінде үш компонентті жүйені алады.

Үш компонентті жүйенің зерттеу нәтижелері тәжірибелік қолданысқа ыңғайлы диаграмма жасай отырып, графикалық өңдеуге оңай келетіндігі белгілі болды. Үш компонентті жүйенің қасиеттерін біле отырып, олардың төртінші, бесінші, алтыншы және басқа компоненттерге байланысты өзгеруі зерттеледі.

Төрт компонентті жүйе бойынша деректер дұрыс тетраэдрдің ішінде тұрғызылған тікелей кеңістік диаграммасы ретінде көрсетіледі.

Домналық қождар әдетте, үш компонентті $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ жүйеге жеткізіледі.

Бессемерлік қождар $FeO - MnO - SiO_2$ жүйесіне аса жақын. Негізгі мартен және электрлі болат балқытылатын қождар үш компонентті жүйелерге келтірілмейді. Олардың қасиеттері туралы долбарланып шамаланған пікір айту үшін кейде $CaO - FeO - SiO_2$ және $CaO - Mg - SiO_2$ жүйелерін пайдалануға мәжбүр болады.

Жалпы осындай жағдайларда өндірістік қожға жақын келетін қандайда бір балқытудың ерекшеліктеріне қарай анықталатын шекараларда құрамы өзгеріп отыратын қорытпаны зерттеу керек.

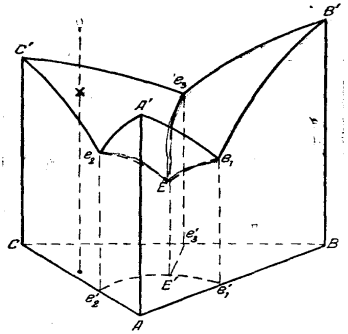
Үш компонентті жүйелердің балқығыштығы диаграммаларының маңыздыларын қарастырамыз.

I. Қарапайым эвтектикалық қатаятын үш компонентті жүйе.

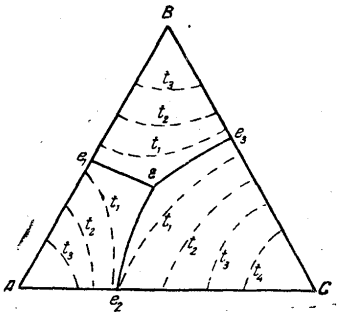
Қарапайым үш компонентті жүйе балқығыштығының кеңістіктік диаграммасы 8.16-суретте көрсетіліп отыр, ал оның концентрациялық үшбұрышының жазықтығындағы проекциясы 8.17-суретте берілген. Екілік эвтектикалардың $\mathbf{e_1E}$, $\mathbf{e_2E}$ және $\mathbf{e_3E}$ үш сызығы үш сәулелі эвтектикалық жұлдыз жасайды.

Екілік эвтектикалардың сызығында қосақталған кесіп өтетін балқығыштықтың үш үстіңгі беттерінен тұратын фазалық комплекс жалпақ диаграммада үш өріспен көрініс табады. Осы

өрістерде кейбір компоненттер кристалданады. Екілік эвтектикалардың әрбір сызығында аймақтары осы сызық бойынша жанасатын екі компоненттердің біріккен кристалдануы жүреді.



8.16-сурет. Қарапайым эвтектикалық қататын үшкомпонентті жүйе балқығыштығының кеңістіктік диаграммасы



8.17-сурет. Концентрациялық үшбұрыштың жазықтығында кеңістіктік диаграмманың проекциясы

Барлық үш өріс те **E** нүктесінде (үштік эвтектика) шекаралас келеді, сондықтан барлық үш компонент те бір мезгілде кристалданады.

Егер кеңістіктік диаграммасындағы ликвидустың – үстіңгі бетін температураның тұрақты интервалы (мысалы, 100 %) арқылы бірінің үстінде бірі өтетін көлбеу температуралық жазықтықтармен кесіп өтілсе, онда осы кесіп өту изотермиялық қисықтардың сериясын береді.

Оларды концентрациялық үшбұрыш жазықтығында жобалап сыза отырып, балқудың $\mathbf{t_1}$, $\mathbf{t_2}$, $\mathbf{t_3}$ және т.б. изотермаларын аламыз (8.17-сурет). Әрбір изотерма қождардың гаммасын сипаттайды. Олардың әртүрлі құрамдарында балқу температурасы біреу ғана болады.

Изотерманың болуы қалаған құрамды қожды берілген балқу температурасы бойынша немесе берілген құрам бойынша қождың балқу температурасын таңдауға мүмкіндік береді.

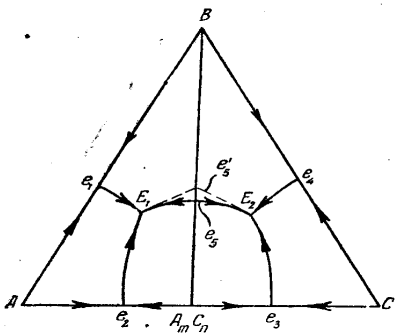
II. Конгруэнтті балқитын бинарлы қосылысы бар үшкомпонентті жүйе.

Қарастырылатын жүйенің фазалық комплексі төрт шыңы бар төрт ликвидустың – үстіңгі беттерінен құралады. Үш қырлы призманың қабырғаларында (А, В, С нүктелері) және призма қырындағы $\mathbf{A_mC_n}$ нүктеде бинарлы химиялық қосылыстың құрамына сәйкес келеді.

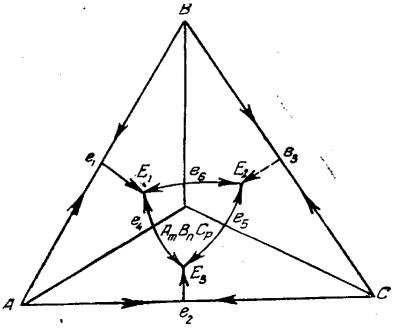
Қос-қосталған үстіңгі беттердің кесіп өтулері екілік эвтектикалардың төрт сызығын көрсетеді, олар екі үштік $\mathbf{E_1}$ және $\mathbf{E_2}$ эвтектикалық нүктелерінде үйлеседі (8.18-сурет).

Екі фазаның фигуративті нүктелерін қосатын тік сызықтарды **қосатындар** деп атайды. 8.18-суреттегі осындай $\mathbf{B - A_mC_n}$ қосатын сызық **A - B - C** жүйесін екі дербес **A - B** – $\mathbf{A_mC_n}$ және **C- B** – $\mathbf{A_mC_n}$ жүйелерге бөліп тұр. Олардың әрбіреуі қарапайым эвтектикалық қатаятын жүйенің кәдімгі бір түрі болып табылады.

Шекаралық $\mathbf{E_1 – E_2}$ сызықтың кеңістіктік конфигурациясы $\mathbf{e_5}$ нүктеде максимуммен сипатталады. Максимумның болуы Алькемадэ ережесімен анықталады. Егер екі фазаны қосатын сызық оларға ортақ шекаралық сызықты кесіп өтсе, онда шекаралық сызық қиылысу нүктесінде температуралық максимумға ие болады.



8.18-сурет. Конгруэнтті балқитын бинарлы қосылысы бар үшкомпонентті жүйе балқығыштығының диаграммасы



8.19-сурет. Конгруэнтті балқитын үштік химиялық қосылысы бар жүйе балқығыштығының диаграммасы

Максимумның $\mathbf{A_mC_n}$ сипатына байланысты **A - C** жағында шекаралық сызықтағы максимум сингулярлы болуы мүмкін ($\mathbf{e}_5^1$ немесе сингулярлы емес ($\mathbf{e_5}$)).

III. Конгруэнтті балқитын үштік қосылысы бар үшкомпонентті жүйе.

Төрт ликвидустың – үстіңгі беттері қос-қостан қиылысып, екілік эвтектикалардың алты сызығын береді. Олар үштік эвтектикалардың үш нүктесінде түйіседі (8.17-сурет). Беттің рельефі **A, B, C** және $\mathbf{A_mB_nC_p}$ нүктелеріндегі шыңдары бар төрт биіктіктердің болуымен сипатталады. **A -** $\mathbf{A_mB_nC_p}$, **B -** $\mathbf{A_mB_nC_p}$, **C -** $\mathbf{A_mB_nC_p}$ қосатын сызықтары алғашқы **ABC** үшбұрышты үш дербес қарапайым түрдегі жүйелерге бөліп тастайды.

IV. Инконгруэнтті балқитын бинарлы қосылысы бар үшкомпонентті жүйе.

Жүйенің фазалық комплексі төрт ликвидустың - үстіңгі беттерінен тұрады. Олардың біреуі сұйық фазада тұрақсыз келетін $\mathbf{A_mC_n}$ химиялық қосылыстың еншісінде және оның жасырын максимумы бар.

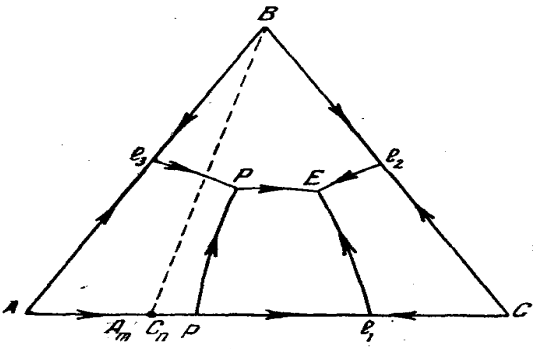
Екілік **A - C** жүйенің перитектикалық нүктесінен төмендей отырып, перитектикалық сызық **pP** үшбұрыштың ішіне қарай барады. Ол **P** нүктесінде екілік эвтектикалық $\mathbf{e_3P}$ сызықпен кездесіп, осы жерде үштік перитектикалық **P** нүктені береді. Осы нүкте екілік эвтектика **PE** сызығының басталуы болып табылады.

Компонент **A** үштік **E** эвтектикаға қатыспайды (8.20-сурет).

Екілік **A - C** жүйеде нүкте **p** перитектикалық реакцияға сәйкес келеді

$$mA_{\text{крист}} + nC_{(\text{сұй})} = A_mC_{n(\text{крсит})} \qquad (8.96)$$

Бұл реакция **pP** сызығындағы үштік жүйеде де жүреді. Үштік перитектикалық **P** нүктеде температуралық тоқтау орын алуы тиіс, себебі осында жүйе вариантсыз. Үш компонент-тілерде төрт (үш кристалды және бір сұйық) фазалардың еркіндік дәрежесінің саны нөлге тең болады. Үштік нүктедегі перитектикалық реакцияның ерекшеліктері сол, олар бірмезгілде $\mathbf{A_mC_n}$ қосылыстың пайда болуы мен кристалдануы қатар сұйықтықтан **B** кристалдарға айналып түсіп жатады.



8.20-сурет. Инконгруэнтті балқитын бинарлы химиялық қосылысы бар үш компонентті жүйе күйінің диаграммасы

Иіндер ережесінің көмегімен, құрамдары **A – B – A_mC_n** үшбұрышының шегінде болатын барлық балқымалардың бірінші кристалдануында сұйықтыққа қарағанда, кристалдарды көбірек беретіндігін анықтау қиын емес. Осының салдарынан перитектикалық реакция сұйықтық толық жұмсалғанша жүреді, яғни **P** нүктесінде кристалдану аяқталады.

Үшбұрыштың **C–B–A_mC_n** ішіндегі барлық балқымалардың кристалдануы үштік эвтектикалық **E** нүктеде аяқталады.

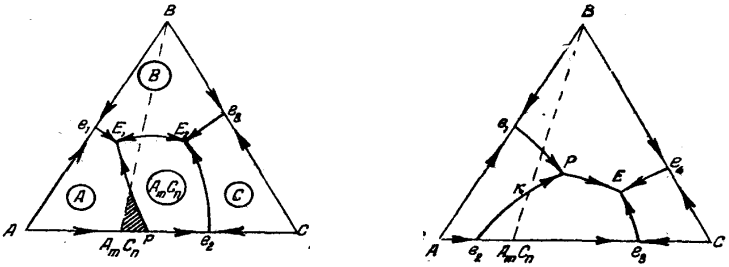
Қосатын **B – A_mC_n** сызығы шекаралық **PE** сызықты кесіп өтпейді. Осыған орай, **PE** сызығының максимумы болмайды, қайта ол монотонды **E** нүктесіне дейін төмен түседі.

V. Инконгруэнтті балқитын бинарлы химиялық қосылысының қатысуымен болатын үштік эвтектика.

Екілік жүйеде тұрақсыз болатын бинарлы қосылыс сұйық фазада үшінші компоненттің жеткілікті концентрациясында тұрақтылыққа ие болуы әбден мүмкін және ол үштік эвтектика қатысушысына айналады.

Осындай жағдай 8.21, а-суретте беріліп отыр. Қосатын **B – A_mC_n** сызығы шекаралық сызықты кесіп өтеді, ол дегеніміз **E_1E_2** сызығында максимум бар деген сөз. Сөйтіп екі үштік нүктелер эвтектикалық болып табылады.

A – B – A және **C – B – A** үшбұрыштары тәуелсіз дербес жүйелерді бермейді. **C – B – A** үшбұрышында **A** кристалдары түсетін өріс бар (8.21, а суретте ол штрихталып көрсетілген).



а) в)

8.21-сурет. Екілік жүйедегі бинарлы қосылыстың инконгруэнтті балқудан үштік жүйедегі (а) конгруэнтті балқуға өтуі және керісінше конгруэнттіден инконгруэнттіге (в) өтуі

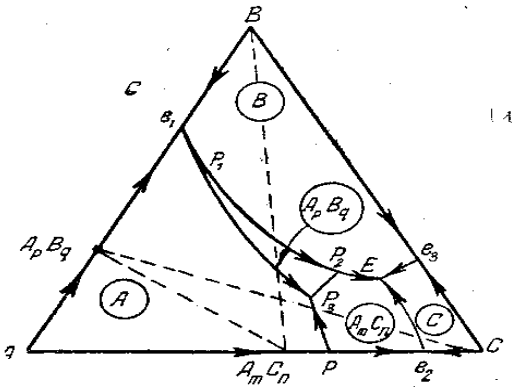
Барлық кристалдардың құрамы **С, В** және **АМС** фазаларының араласуымен алынуы мүмкін емес. Бұл дербес **С – В** – жүйенің бөліну мүмкіндігін болдырмайды. **А – В – С** жүйесі толығымен қарастырылуы керек.

Екілік жүйедегі бинарлы қосылыстың конгруэнтті балқудан үштік жүйедегі инконгруэнтті балқуға өтуі.

Екілік жүйеде тұрақты болатын бинарлы қосылыстың балқымада үшінші компонент болған жағдайда тұрақсыз етілетін кездері болады. Осындай кезді 8.21, в-суреттен көреміз. Осында екі үштік нүктеден біреуі ғана эвтектикалық, ал басқасы перитектикалық. Шекаралық $\mathbf{e_2P}$ сызығы қосатын сызықпен екі: эвтектикалық $\mathbf{e_2K}$ және перитектикалық **КР** бөліктерге бөлінеді. **К** нүктесі **В** компонентінің шектік концентрациясымен анықталады, ол арқылы өту балқымадағы **А** қосылыстың диссоциациясына әкеледі.

Екі бинарлы химиялық қосылысы бар үш компонентті жүйе.

8.22-суретте екі бинарлы химиялық қосылысы бар үш компонентті жүйе күйінің диаграммасы беріліп отыр. Бір қосылыс инконгруэнтті балқиды, басқасы екі компонентті жүйеде кристалды фазаларда пайда болады, яғни кристалдану процесіне қатыспайды. Егер де үштік ликвидустың – үстіңгі беті $\mathbf{A_pB_q}$ қосылыстың пайда болу температурасынан төмен түссе, онда ол балқығыштық диаграммасында өзінің кристалдану өрісіне ие болады.



8.22-сурет. Екі бинарлы химиялық қосылысы бар үш компонентті жүйе

Барлық мүмкін болатын қосу сызықтары екі фаза арасында сәйкес келетін фазалардың шекаралық сызықтарынан алшақ жерден өтеді. Осыдан шекаралық сызықтарда максимумдар болмайтындығы көрініп тұр. Барлық үштік нүктелерден эвтектика тек бір нүктеде ғана басталады.

8.8. Металды тотықтырып балқыту

Тотықтырып балқыту конструкциялық металл өндіру мақсатында бастапқы темір кендік шикізаттан редукциялық балқытумен алынған металдық жартылай өнімді қайта балқытуға арналған.

Тотықтырып-балқыту процесі үшін металды жартылай өнім шихтаның негізгі компоненті ретінде саналады. Әдетте, онда көміртегінің молшылығы байқалады. Ең көп таралған көміртекті жартылай өнім шойын болып табылады. Оның құрамындағы көміртегі [C] = 3,6÷4,8 % аралығында болады.

Редукциялық-балқыту процесіндегі барынша жоғары температура (1500 ^{0}C шамасында), редукциялық атмосфера және көміртегінің молшылығы темірдің толық редукциясын ғана емес, қиын редукцияланатын тотықтардың – MnO, SiO_2, Cr_2O_3, V_2O_5 санынан қоспалық элементтердің белгілі бір санының редукциясы арқылы өтуін көздейді.

Осы тотықтардан редукцияланатын элементтер темірде жақсы ериді және металдағы пайдалы компоненттерге жатады. Осы тотықтар темір тотықтарына қарағанда, оттегіге көбірек біріктілігі бар. Сондықтан олардың болуына байланысты, дайындалған темір кендік шикізатта олар едәуір жоғары температурада және темірдің редукциясынан кейін редукцияланады. Сонымен қатар, осы металдардың барлығы карбид жасаушы металдар болып табылады. Дегенмен, олардың аздаған концентрациясы металды жартылай өнімде темірдің (шойынның) негізінде олардың бөлектеген фазаларын жасауға мүмкіндік бермейді. Десек те, редукциялық-балқыту процесіндегі көміртегінің молшылығы темірдің көміртектенуіне және металды жартылай өнімде көміртегінің біраз бөлігінің еруіне әкеп соғады.

Конструкциялық материал болып табылатын болат өндірісі үшін көміртегілік металды жартылай өнімді қолдану барынша қысқа және тиімді жолы болып отыр. Тотықтырып балқытудың басты мақсаты көміртегінің тотығуы мен оның металдағы қалдығын реттеуде. Темірдегі көміртегі концентрациясының төмендеуі ғана қатты металдың тұтқыр-пластикалық күйінің кенеттен өзгеруіне әкеледі. Тотықтырып балқытудан кейін алынатын металдың құрамын құрастыруда оның конструкция-лық сапасы үшін жоғарыда көрсетілген пайдалы металдық қоспалардың маңызы аз емес.

Әдетте металдық жартылай өнімді редукциялық балқыту арқылы алатын болғандықтан, алғашқы шикізатта болатын қоспалық металдың тотықтары да редукцияланады. Барлық дерлік қиын редукцияланатын металдар өздерінің тотықтарынан (1200÷1500 ^{0}C) балқыту температурасында айтарлықтай дәрежеде қатты көміртегімен редукцияланады.

Ертерек, 5-бөлімде көрсетілгендей, осы металдардың көміртегімен редукциясының күшті эндотермиялық әсері болады. Шихтада олардың тотықтарының болуы жартылай өнім өндірісіне кететін энергияның шығынын едәуір көбейтеді.

Тотықтырып балқыту металда еріген көміртегіні ғана емес, сонымен қатар еріген металды қоспаларды да тотықтырумен қатар жүреді.

Темірге қарағанда еріген металды қоспалардың (Mn, Si, Cr, V) айтарлықтай бөлігінің оттегіге біріктілігі жоғарылау болғандықтан, қоспалық металдар да тотығады. Осы металдар тотығуының нәтижесінде, көміртегіге қарағанда конденсацияланған тотықтар пайда болады. Олар балқу температурасында сұйық фазада қала береді және олардың санына байланысты қождың құрамына өтеді немесе металда металл емес қосындылар ретінде қалады.

Балқытуда көміртегінің тотығуы балқымаға бос оттегіні немесе техникалық оттегіні ауа түрінде үрлеп енгізу арқылы ұйымдастырылуы мүмкін. Осы әдіс бойынша конвертерлік (бессемер және томастың процестері) немесе оттегілі-конвертерлік процестер жүргізіледі.

Тәжірибеде сонымен қатар, тотықтырып балқыту бар, ол байланысқан оттегімен, яғни металдардың тотықтарымен көміртегінің тотығуына негізделеді. Барынша қолжетімді және көміртегімен жақсы өзара әрекеттесетін темірдің тотығы болып табылады. Болаттың негізін темірдің өзі құрайтын болғандықтан бұл өте ыңғайлы. Сондықтан тотықты темір кендік материал кесек кен немесе кенбұршақтар түрінде шойынмен немесе құрамында көміртегі бар жартылай өніммен бірге болат балқыту өндірісі шихтасының құрамында болады.

Шихтаны құрастырғанда тотықты кендік материалдардың саны шойынның немесе көміртекті металды жартылай өнімнің санымен өлшенуі керек. Ол тотықтардың ерітілген көміртегімен өзара әрекеттесуінің негізінде болады. Балқыту барысында, шойында ерітілген көміртегі мен кесек кен тотықтарының арасындағы өзара әрекеттесу реакциясы анағұрлым қарқынды жүретін болғандықтан, яғни барынша жеткілікті 1300÷1500 ^{0}C жоғары температурада реагенттердің массалық арақатынасы тәжірибеде тек ғана CO ([C] + FeO = [Fe] + CO↑ немесе [C] + Fe_2O_3 = 2[Fe] + 3CO↑)/ пайда болуына есептеледі.

Осы кітапта (5-бөлім) баяндалған жаңа ережелердің негізінде, шындығында қатты көміртегінің өзара әрекеттесу реакциясы, көміртегінің металдар тотықтарымен бірге металда

ерітілген жағдайларда газ тәрізді CO өнімінің пайда болуымен шектелмейді.

Тотықтардың көміртегімен өзара әрекеттесуінің газ тәрізді өнімі ретіндегі CO_2 көміртегі қос тотығының жеткілікті термодинамикалық тұрақтылығы бар. Сонымен бірге [C] – металдағы еріген көміртегінің болуы мына реакцияның

$$[C] + CO_2 = 2CO \qquad (8.97)$$

міндетті түрде жүруінің кепілі емес.

Біріншіден, металдағы көміртегінің концентрациясы ([C] ~ 2,0÷4,0 %) CO_2 әрбір грамм-молекуласы өз жолында конденсацияланған фазада еріген көміртегімен жолығатындай көп емес. Екіншіден, газының белгілі бір мөлшері жинақталғанда, жүйеде көптеген тотыққан элементтер сұйық фазада болатындығы анық. Олар еріген көміртегіні белгілі бір дәрежеде қоршап тұрады және онымен өзара әрекеттесуі мүмкін. Сондықтан балқытылған металдың қабатынан CO мен CO_2 газдарының көпіршіктері пайда болуы және еркін шығуына ешқандай кедергі жоқ.

Көміртегімен өзара әрекеттесетін тотықтың, соның ішінде темір тотығының да беріктігі аздау болған сайын балқымада пайда болатын CO_2 үлесі көбірек болады. Көміртегі темірдің барлық тотықтарымен өзара әрекеттесуі CO мен CO_2 бірмезгілде пайда болуымен қатар жүреді.

CO_2 ең жоғары мөлшері көміртегінің жоғары тотықтарымен (Fe_2O_3), өзара әрекеттесуіне, ал ең аз мөлшері – төменгі тотықтарға (FeO) сәйкес келеді. Тотықтырғыш ретінде тотықты кендік материалдар қолданылатын тотықтырып-балқыту процесінде осы заңдылық сақталады.

Газдар мен реакция CO мен CO_2 өнімдерінің арақатынасын есептемей жүргізілетін әрекеттер шихта жасаудағы қателіктерге әкеп соғады. Бұл қателіктер – бір компоненттің молшылығы болса, онда басқасының жетіспеушілігін туғызады.

Осы қателіктер ақырында процестің тиімділігі мен материалдық-энергетикалық шығындар санына әсерін тигізеді.

Тотықтырып балқытудың бос оттегіні және байланысқан оттегіні (металдар тотықтары) пайдаланып жүргізілетін екі

вариантын салыстыру арқылы олардың артықшылығы мен кемшіліктерін анықтауға болады.

Бірінші нұсқалың артықшылығы жоғары жылдамдық пен процестің экзотермиялылығы болып табылады. Көміртегімен бос оттегі өзара әрекеттесетін болғандықтан, біріншіден реакция жылдам жүреді. Осында әрекеттесетін компоненттердің белсенділігіне диффузиялық және энергетикалық кедергі мүлдем болмайды. Екіншіден, бос оттегі көміртегімен және параллель басқа металды қоспалармен өзара әрекеттесу реакциясы жоғары экзотермиялық болып табылады. Осы процесте энергияның молшылығы орын алады.

Тотықтырып балқытудың екінші вариантының артықшылығы процесті ұйымдастырудың икемделгіштігі мен ықшамдығында болып отыр. Бұл вариант көміртегінің металл тотықтарымен өзара әрекеттесуінің жаңа ережелері тұрғысынан қарағанда, көбірек ашыла түседі, солар туралы осы кітаптың 4, 5-бөлімдерінде баяндалды.

Көміртегімен мынадай (1300÷1500 ^{0}C) жоғары температурада балқытқанда темірдің тотықтары ғана емес, сонымен қатар басқа металдардың да тотықтары өзара әрекеттесулері ықтимал. Олар әдетте, легірлейтін металдар ретінде қолданылады. Осыны ескере отырып, шихтаның құрамына комплексті тотықты кендік материалдарды енгізуге болады. Марганец, хром, ванадий, никель тотықты концентраттарын комплексті компоненттің құрамына енгізу осы элементтердің белгілі бір дәрежелеріне (0,8÷0,95) дейін редукциялауға және оларды негізгі металл-болат құрамына, легірлейтін металл есебінде кіргізуге мүмкіндік береді. Сөйтіп, осы жағдайда тотықтырып балқыту пайдалы металдарды редукциялау және болатты легірлеумен қатар жүруі мүмкін.

Көріп отырғандай, тотықтырып балқытуда химиялық өзара әрекеттесулер оттегінің және құрамында оттегісі бар қосылыстардың қозғалысына негізделген.

Балқымадағы масса ауыстыру процестеріндегі оттегі қозғалысының дәл өзі оттегілік потенциал туралы ұғым енгізуге мүмкіндік беріп отыр. Ол дегеніміз, оттегінің қайнар көзі және

оның химиялық тотықтыру реакцияларына беру (бөлу) мүмкіндігі болып табылады.

Оттегі бос немесе байланысқан түрде болады. Анағұрлым жоғары оттегілік потенциал балқымаға үрленетін ауа мен техникалық оттегіде болады.

Оттегінің шығар көзі тотықтар болған жағдайда, олар оттегінің шығу көзі-тотықтарға қарағанда, басқа оттегіге біріктілігі жоғары элементтерді (C, Si, Mn) тотықтырады.

Жаңадан пайда болған тотықтардың химиялық беріктігі мықты немесе бастапқы тотықтарға қарағанда, оттегілік потенциалы аз болады.

Тотықтырып балқытудың ұйымдастырылуы реттелетін тотығуға және металды балқымадан қоспалық элементтерді кетіруге бағытталған. Тотығатын элементтердің ішінде, тек ғана көміртегі CO мен CO_2 газдары түрінде тотыға отырып кетеді. Еріген қоспалық элементтердің басқалары тотыға отырып, конденсацияланған тотықтарға айналады және қождық фаза жасайды. Д.И. Рыжанков тотықтырып балқыту процесін талдай отырып, қоспалық элементтердің оттегімен тотығуының жалпы қорытындыланған реакциясын мынадай түрде көрсетті:

$$2\frac{x}{y}[Э]+O_2=\frac{2}{y}\left(Э_xO_y\right) \qquad (8.98)$$

мұндағы [**Э**] – металда еріген қоспалық элемент;

x, y – стехиометриялық коэффициенттер;

O_2 – бос оттегі.

Тотықтыру реакциясының тек ғана бос оттегімен емес, тотықтарға байланысқан оттегімен жүретіндігін ескерсек, осы реакцияны біраз жалпыланған түрде жазуға болады:

$$2\frac{x}{y}[Э]+\frac{2}{n}Me_mO_n=2\frac{m}{n}[Me]+\frac{2}{y}\left(Э_xO_y\right) \qquad (8.99)$$

мұндағы ***Me_mO_n*** – оттегінің шығу көзі –металдың шартты тотығы.

Ме = 0 тең болғанда $\frac{2}{n}Me_mO_n$ өрнегі O_2 оңай айналады: $\frac{2}{n}Me_mO_n = \frac{2}{n}\cdot n\cdot O = 2O = O_2$.

(8.99) реакциясынан көріп отырғандай, балқымаға $\boldsymbol{Me_mO_n}$ (немесе O_2) тотықтырғышты енгізгенде **Э** - қоспалық элемент тотығып жаңа $\boldsymbol{Э_xO_y}$ тотық пайда болады. Оның оттегілік потенциалы бастапқы оттықты реагентке – $\boldsymbol{Me_mO_n}$ қарағанда төменірек болуы керек.

Пайда болатын $\boldsymbol{Э_xO_y}$ тотық үшін оттегілік потенциалды мына теңдеумен өрнектеуге мүмкіндік бар:

$$\pi_0 = \Delta G^0_{\frac{2}{x}(Э_xO_y)} + RT\ \ln\frac{a^{2/y}_{Э_xO_y}}{a^{2x/y}_{[Э]}} \qquad (8.100)$$

Осы теңдеу бойынша оттегілік потенциалдың шамасы екі атомды оттегінің **1** моліне сәйкес келеді. Пайда болатын тотықтың оттегілік потенциал әсерінің тиімділігін екі позициямен: біріншіден, тотықтың термодинамикалық тұрақтылығымен $\Delta G^0_{\frac{2}{x}(Э_xO_y)}$, тотықты балқымадағы оның белсенділігінің $a_{(Э_xO_y)}$ азаюымен, ал екіншіден металды балқымадағы еріген [**Э**] қоспалық элемент белсенділігінің көтерілуімен бағалауға болады.

Болаттың тотықтырып балқытуына қатысты тотықтыру процесінде қолданылатын реагенттер оттегілік потенциалы бойынша мына ретте бөлінеді: $\pi_{0(CO)} > \pi_{0(NiO)} > \pi_{0(CoO)} > \pi_{0(FeO)}$. Темірдегі негізгі тотықтырғыш қоспалар - фосфор, марганец, кремний болып табылады. Тотыққанда пайда болатын тотықтардың оттегілік потенциалы келесі тәртіппен бөлінеді:

$$\pi_{0(P_2O_5)} > \pi_{0(MnO)} > \pi_{0(SiO_2)}$$

Пайда болатын тотықтың оттегілік потенциалының біршама жоғары деңгейі оның жүйедегі күйінің тұрақсыздығын көрсетеді. Темірдегі көміртегінің, кремнийдің белгілі бір қалдық

құрамында реакцияның кері жүруіне, мысалы темірдің рефосфорациясына әкеп соғады. Сондықтан процесс барысында, осындай (P_2O_5) ұқсас тотықтарды анағұрлым берік қосылыстарға өткізетін алдын-ала іс-шаралар жүргізу қажет. Мысалы, алғашында пайда болатын P_2O_5 фосфор пентататотығын CaO, MgO тотықтарымен беріктеу $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ фосфаттарын, яғни тотықты қосылыстарды жасай отырып өзара тиімді әрекеттеседі. Фосфаттардың оттегілік потенциалының шамасы P_2O_5 қарағанда әлдеқайда аз болады.

Тотықтардың пайда болатын ірі молекулалары, тұрақты қосылыстар сияқты металда ерімейді, бірақ қождың құрамына өтеді. Балқытылған темірде кальций, магний тіптен болмайды. Сондықтан теміркөміртекті жартылай өнімді тотықтырып балқытқанда, металдан CaO мен MgO тотықтары жасалмайды. Сөйтіп пайда болатын әлсіз тотықтарды (P_2O_5) байланыстыру және қож жасалуы үшін шихтаның құрамына олар қосымша енгізілуі керек.

Процесс барысында пайда болатын басқа тотықтар: FeO, MnO, SiO_2 бос күйінде қалады. Олар өзара ұқсас келеді және балқыту жағдайында ірі тотықты қосылыстарды $2FeO \cdot SiO_2$; $2MnO \cdot SiO_2$; $FeO \cdot MnO \cdot SiO_2$ және басқаларын жасайды. Олардың тұрақтылығы жоғары және қождық фазаны құрайды.

Металл балқымасына енгізілетін тотықтырғыш реагенттер, бос оттегі болсын немесе металдардың тотықтары болсын балқыманың құрамынан шығаруға тиісті қоспалық элементтерді тотықтырып ғана қоймайды. Олар оттегілік потенциалдың тепе-теңдік таралуына сәйкес көптеген элементтермен мүмкіндігінше өзара әрекеттеседі. Одан басқа, жасалатын газды және сұйық фазалық тотықтар арасында бір жағынан және металды балқымамен – басқа жағынан қосымша өзара әрекеттесулер жүреді.

Жұмысшы температурасында (1600 ^{0}C) балқытылған металл қабатында газ тәрізді тотықтар көпіршіктерінің қозғалысы тотықтардың ыдырауымен және металдар атомдарының өзара әрекетімен қатар жүреді.

$$CO_2 \rightarrow CO + O \qquad (8.101)$$

$$H_2O \rightarrow H_2 + O \qquad (8.102)$$

Металл қабатында оттегінің атомы екі электронды оңай ала отырып ионға айналады:

$$O + 2e = O^{2-} \qquad (8.103)$$

әрі қарай бұл мына түрде өрбиді:

$$O^{2+} + Fe^{2+} = (FeO)' \qquad (8.104)$$

Осыған ұқсас металда темір тотығының кейбір артығы қалып қояды, олар басқа тотықтармен әрекеттесіп және қождың құрамына өтіп үлгермеген тотықтар болып есептеледі. Одан басқа, металл-қож шекарасында металдан алынған темір мен қождан алынған (FeO) арасында да белгілі бір өзара әрекеттер жүреді. Металл мен тотық арасындағы өзара әрекеттің негізінде қанша дегенмен темірдің, яғни табиғаты бірдей металдың барлық физика-химиялық параметрлерімен жақындығының болуы жатыр. Дәл осы жақындық жағдайында қож-металл фазаларының шекарасында және металды қабаттың ішінде темір тотығының (FeO)' өзара әрекеттері анықталады.

(FeO)' темір атомдарының қоршауындағы алатын орны екі жақты келеді. Бір жағынан тотықтан алынған темір атомы металда еруге немесе металдың квазикристалды торына сыналап енуге қабілетті. Ал, басқа жағынан осы қозғалысқа онымен химиялық байланысқан оттегі белгілі бір кедергі жасайды. Сондықтан осы жағдайда (FeO)' қосылыстың өзі, деформацияланған болып табылады. Осындай жағдайға тап болған (FeO) орнын келесі реакциялармен өрнектеуге болады:

$$nFe + (FeO)' = \frac{1}{2}nFe \leftrightarrow (FeO)' \leftrightarrow \frac{1}{2}nFe \qquad (8.105)$$

Әрі қарай реакция мынадай түрде өрбиді:

$$nFe + \frac{Fe}{[O]} \cdot \frac{1}{2}nFe = \left(\frac{1}{2}n + 1\right)Fe - [O] - \frac{1}{2}nFe. \qquad (8.106)$$

Осы беріліп отырған реакциялардан көрініп тұрғандай, (FeO)' тотығына байланысқан оттегінің атомы қоршаған металл атомдарының бір типтілігінің арқасында темірдің барлық атомдарына ортақ болады, яғни ерітіндіге өтеді деген сөз.

Металды фаза температура мен қождың құрамына тәуелді болатын оттегінің ерігіштік шектерінің болуымен сипатталады. Екілік Fe – O және Cu – O жүйелері үшін оның шамасы жүйелердің диаграммалары бойынша немесе мына теңдеулер арқылы анықталады:

$$\lg[O]^{нас}_{Fe} = -6320/T + 2{,}734\,; \qquad (8.107)$$

$$\lg[O]^{нас}_{Cu} = -6500/T + 4{,}468 \left(1356 \div 1506K\right);$$

$$\lg[O]^{нас}_{Cu} = -3640/T + 2{,}555 \left(1506 \div 1700K\right). \qquad (8.108)$$

Осы Fe – O 1600 ^{0}C және Cu – O 1250 ^{0}C жүйелерге ерекше тән температураларда оттегінің ерігіштік шегі (массасы бойынша) сәйкесінше 0,23 және 1,5 % құрайды. Қарастырылып отырған металдардағы (басқа да көптеген металдардағы сияқты) оттегі ерігіштігінің біршама жоғары емес шегі физика-химиялық табиғаттарының көп айырмашылығымен және оттегі мен еріткіш-металл арасындағы бөлшек аралық күштің әсер ету шарттарымен түсіндіріледі.

Сұйық металдардағы оттегінің ерігіштік шегі сондай-ақ, дербес тотықты фаза бөлінуінің термодинамикалық мүмкіндігімен де байланысты. Дербес тотықты фаза негізгі еріткіш компоненттің оттегіге химиялық біріктілігі жоғарылаған сайын көп болады. Сондықтан бірдей температурада, мысалы тотықтырып тазартуға (рафирнирлеуге) тән 1600 ^{0}C температурада металдардағы оттегінің ерігіштік шегі өзінің төменгі тотығымен тепе-теңдікте, темір үшін – 0,23 %, никель үшін – 0,64 %, мыс үшін – ~ 2 % массасы болады.

Металдағы оттегінің ерігіштік шегіне жету шарты жүйедегі оттегілік потенциалды қамтамасыз ету болып табылады. Негізгі компоненттің төменгі тотығын жасау үшін қажетті оттегінің парциалды тепе-теңдік қысымын қамтамасыз ету де оттегінің ерігіштік шегіне жетудің шарты.

Аталған металдар үшін бұл шамалар мынадай: темір үшін $\pi_{O(FeO)}$= -70300 Дж және p_{O_2} = 0,616 Па, никель үшін $\pi_{O(NiO)}$= -36040 Дж және p_{O_2} = 6,24 кПа, мыс үшін $\pi_{O(Cu_2O)}$ = -16600 Дж және p_{O_2} = 11,6 кПа (температура 1600 ^{0}С, $p^0_{O_2}$ =1).

Негізгі компоненттің төменгі тотығы термодинамикалық тұрақты болуы үшін қажетті оттегінің тепе-теңдік қысымы бар газды фазаны, көрсетілген тотықты фазаны және оттегімен қаныққан сұйық металды қосатын жүйе үш фазаны да тепе-теңдік жағдайында ұстайды.

Екі компоненттерде және екі сыртқы ауыспалы температура мен қысымда бостандық дәрежесінің саны мынаған тең болады: С = 2 + 2 – 3 = 1.

Бұл дегеніміз металдағы оттегінің шектік маңызы тек ғана температураға байланысты екендігін білдіреді.

Тотықтырып тазарту шарты үшін әдетте, сұйық төменгі тотық + оттегімен қаныққан сұйық металдың дербес жүйесін қарастырады. Осында, газды фазада олардың тепе-теңдігі үшін қажетті оттегінің қысымы болады деп болжанады. Металдағы оттегінің 1 %-дық ерітіндісін салыстыру ерітіндісі ретінде қабылдап, осындай жүйенің термодинамикалық сипаттамасын алу ыңғайлы. Жүйенің осындай күйі стандарттық болып есептеледі. Бұл сандық есептеулерді жеңілдетеді және компоненттердің (егер олар көп болмаса және атомдық массаларының айырмасын есептеуді қажет етпесе) массалық құрамын (%) өзгертіп отыруға мүмкіндік береді.

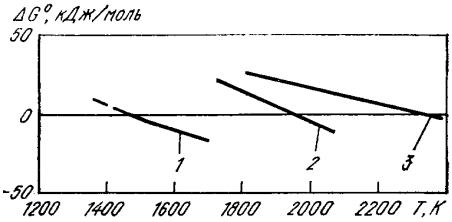
Бұл жағдайда мына реакцияларды қолдануға болады:

$$Fe_xO_{ж} = xFe_{ж} + [O]_{1\%\text{ в Fe}};\ \Delta G^0_{(7.17)} = 122680 - 52{,}93T\text{, Дж}$$
$$(T > 1812\text{ К});\qquad (8.110)$$

$$NiO_{тв} = Ni_{ж} + [O]_{1\%\text{ в Ni}};\ \Delta G^0_{(7.18)} = 181100 - 92{,}82T\text{, Дж}$$
$$(T = 1726 \div 2263\text{ К});\qquad (8.111)$$

$$Cu_2O_{ж} = 2Cu_{ж} + [O]_{1\%\text{ в Cu}};\ \Delta G^0_{(7.19)} = 69720 - 48{,}98T\text{, Дж}$$
$$(T > 1502\text{ К})\qquad (8.112)$$

Осы реакциялар үшін Гиббс энергиясының стандартты өзгерулерінің температуралық тәуелділігі 8.23-суретінде графикалық түрде көрсетілген.



8.23-сурет. (8.110), (8.111), (8.112) реакциялары бойынша (сәйкесінше 3, 2, 1 қисықтары) Гиббс энергиясы өзгеруінің температуралық тәуелділігі

AG^0 оң шамасы жағынан бастап тіке сызықтардың орналасуы өзіне көңіл аудартады. Тотықты балқымадан металға фазааралық өтудегі осы жағдайларда 1 % (масса бойынша) сәйкес келетін [O] ерігіштік шегіне әлі қол жеткізілмейді. Дегенмен, басқа қарастырылған металдардан бұрын мыс (1423 К) үшін, ал сосын никель (1951 К) үшін де бұл шамаға қол жеткізіледі, ал әрі қарай тіпті асып түседі. Температура 2300 К асқанда темір үшін оттегі ерігіштігінің шегі 1 % жоғары болады.

Оттегінің тотықтан металды балқымаға тепе-теңдік орнағанға дейін өтуін араласпайтын фазалар арасындағы сол бір ғана заттың таратылуының қарапайым коэффициентімен, осы жағдайда L_{FeO} немесе түйісетін фазалардағы элементтің электрондық-иондық құрылымының айырмашылығын ескере отырып, оның таратылуының тепе-теңдік көрсеткішімен сипаттауға болады.

Бірінші жағдайда немқұрайды түрде былай жазуға болады:

$$(FeO) \leftrightarrow [FeO]; \quad L_{FeO} = a_{[FeO]}/a_{(FeO)} \qquad (8.113)$$

Қож бен металл арасындағы FeO таратылу коэффициентінің температураға тәуелділігі $\mathbf{L_{FeO}}$ эксперименттік тұрғыда алынды және таза FeO тотықтан жасалған тотықты балқыманың астындағы темірдегі оттегінің құрамына сәйкес келеді.

Сандық коэффициенті бар теңдеудің түрі мынадай болады:

$$\lg L_{Fe0} = \lg [\%\ FeO]_{max} = -6320/T + 3{,}387 \qquad (8.114)$$

және де ол сұйық темірдегі оттегінің шектік ерігіштігінің теңдеуімен (8.108) байланысты. Одан айырмашылығы тек ғана мына lg 4,5 қосылғышқа ([FeO] және [O] молекулярлық массаларының қатынасы) тең.

Металл мен қож арасындағы оттегі таратылуының тепе-теңдік көрсеткіші реакция тепе-теңдігінің тұрақтысынан алынуы мүмкін. Ол тотықты балқымадағы және сұйық темірдегі оттегінің әртүрлі күйін ескереді:

$$[Fe] + [O] \leftrightarrow Fe^{2+} + O^{2-}; \qquad (8.115)$$

$$K_{(7.22)} = \frac{a_{(Fe^{2+})} a_{(O^{2-})}}{a_{[Fe]} a_{[O]}} = \frac{x_{[Fe^{2+}]} x_{(O^{2-})}}{[O]} \cdot \frac{\gamma_{Fe^{2+}} \gamma_{O^{2-}}}{f_{[O]}};$$

$$a_{[Fe]} \approx 1; \quad \eta_O = \frac{x_{O^{2-}} x_{Fe^{2+}}}{[O]} = K_{(7.22)} \frac{f_{[O]}}{\gamma_{O^{2-}} \gamma_{Fe^{2+}}}.$$

Қож құрамы температурасының функциясы болып табылады, сонымен қатар, темірдегі оттегі ерітіндісінің жетілдірілгеннен ауытқуын да ескереді: ($f_{[O]} \approx 0,9$; $\lg f_{[O]} = -0,2$ [% O]).

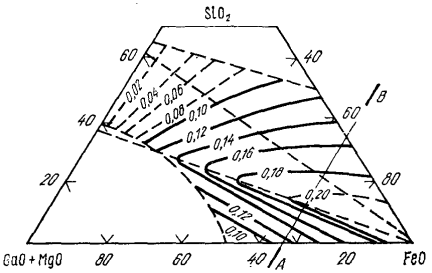
Қож негізділігінің төменгіден біршама шегіне дейінгі шамасына көбеюі арқылы ондағы оттегі иондарының белсенділік коэффициенті, бірінші кезекте кремне-оттегілік аниондардың катиондарымен ұсақталуына байланысты көтеріледі. Бірақ негізділік әрі қарай көтерілгенде, Fe темірдің валенттілігі өзгере отырып, теміроттегілік комплекстік аниондардың FeO_2 пайда болуы ықтимал. Бұл мына реакция арқылы жүреді:

$$3Fe^{2+} + 3O^{2-} + Ca^{2+} + O^{2-} = 2FeO_2^{-} + Ca^{2+} + [Fe]$$

және де қождағы осы аниондардың Ca^{2+} катиондарымен топтасуы да мүмкін.

Бұл тотықты балқымадағы оттегі мен темір аниондарының белсенділігін бірмезгілде түсуіне әкеп соғады. Сонымен бірге, қождағы FeO тотықтың сол құрамында металдағы оттегінің төмендеуіне де әкеледі.

(CaO + MgO) – (SiO_2) – (FeO) – [O] жүйесі үшін қож негізділігінің осындай әсерінің дәлелі ретінде берілген эксперименттік деректер 8.24-суретте көрсетілді.



8.24-сурет. Сұйық темірдегі [O] оттегінің қож құрамына тәуелділігі (қисықтардағы цифрлар– металдағы оттегінің концентрациясы)

FeO = const болғанда, осы диаграмманың тілігі (кесігі) %, сұйық темірдегі оттегі құрамының немесе тотықты балқымадағы негізгі тотықтар құрамының негізділіктен тәуелділігінің айрықша (экстремалды) сипатын анықтайды. Ол жоғарыда көрсетілген, қож негізділігінің темір оттегісі иондарының белсенділігі әсерінің өзгеруіне байланысты болады. Сонымен қатар, оттегінің иондары сияқты, темір иондарының да белсенділік коэффициенттерін төмен түсіретін, жоғары негізділіктің күштірек әсеріне сәйкес келеді.

Сұйық темірдегі оттегінің құрамына қож құрамы өзгеруінің осындай әсері, тотықты балқымалар күйі туралы басқа теорияларды қатыстыра отырып көрсетуге болады. Олар мына теориялар болып табылады: тұрақты иондық ерітінділер теориясы; ұжымдық электрондық жүйесі бар фазалар сияқты, қож құрылысының теориясы.

Сұйық металдардағы және күрделі балқымалардағы оттегінің ерігіштігі.

Оттегінің газды фазадан сұйық темірге өтуі мына реакция бойынша жүреді: $O_{2[Г]} + 2[Fe] \leftrightarrow 2[FeO]$. Осында, сұйық темірде еріген, FeO тотығының жасалуына сәйкес келетін, металды балқымадағы темір мен оттегінің өзара әрекеті болжанады. Балқымада FeO молекулаларының болуы шындыққа жанаспайды, себебі оның ешқандай теориялық және эксперименттік дәлелдері жоқ. Ал, жоғарыдағы жазудың

осындай түрінің мақсатқа сай екендігі, ерітіндінің термодинамикалық талдауына және оның оттегілік потенциалын және диссоциация серпімділігін, FeO ерітіндіге өткеннен кейінгі термодинамикалық тұрақтылығының (химиялық беріктігінің) сандық сипаттамасын анықтау үшін қолдану мүмкіншілігі арқылы белгілі болып отыр.

Оттегінің газды фазадан сұйық темірге өту процесін өрнектеп жазудың жалпы түрі мынадай болады:

$$O_2 \leftrightarrow 2[O]_{1\%};\ \Delta G^0_{(7.23)} = -117150 - 2{,}887T\ \text{, Дж} \qquad (8.116)$$

Осындай жазуларда, оттегі атомдарын (иондарын) қоршаған (немесе топталатын) темір бөлшектерінің саны туралы сұрақтар сияқты, оттегі атомдарының (ионының) темір бөлшектерімен байланысы туралы сұрақтар да қарастырылмайды. Ерітіндінің термодинамикалық талдауы, жазудың бірінші тәрізді сияқты FeO-ның химиялық беріктігіне негізделуі мүмкін. Осында FeO молекулярлық массасынан оттегінің атомдық массасына тиісті концентрация қайта есептелуі керек. Сұйық темірдегі оттегі ерітіндісінің қасиеттерін тікелей эксперименттік тұрғыда зерттеу үшін газды фазада, шамамен құрамы FeO болатын темірдің дербес тотықты фазасын жасауға сай келетін, оттегінің парциалды қысымынан аз парциалдық қысымын жасау қажет. Бұл шама температура 1600 ^{0}C болғанда, мынадай болуы қажет – $p_{O_2} < 6{,}2 \cdot 10^{-3}$ Па ($p_{O_2} = 1$). Газды фазада $\mathbf{po_t}$ шамасы үлкен болғанда, тепе-теңдікте онымен тек ғана құрамы ауыспалы тотықты балқыма болады (Fe – O диаграммасының II облысы).

Құрамы ауыспалы темірдегі оттегінің қанықпаған тепе-теңдік ерітіндісін алу үшін, $\mathbf{H_2 + H_2O}$ газды фазаны қолдану керек. Осы фаза оттегінің төменірек парциалды қысымын және оттегінің қаныққан ерітіндісі жасалғанға қарағанда, аздау оттегілік потенциалын қамтамасыз етеді. Әртүрлі арақатынастар: $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ немесе % H_2O/% H_2 үшін, осындай газды фазаның

π_O және p_{O_2} шамаларын мына теңдеулер арқылы оңай есептеуге болады:

$$\pi_O = 2RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \Delta G^0_{(1.1)}; \qquad p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0_{(1.1)}}{RT}\right)\frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2}}.$$

Темірдегі оттегінің қанықпаған ерітіндісін алу үшін, CO + CO_2 газды қоспаларын көміртегінің бір уақытта еруіне байланысты қолданбайды (бірінші жақындаудағы сутегінің еруін есептемеуге болады).

Мына реакциялардың:

$$H_2O_{бу} \leftrightarrow H_2 + [O]; \qquad (8.117)$$

$$K_{(7.24)} = \frac{p_{H_2} a_{[O]}}{p_{H_2O}}$$

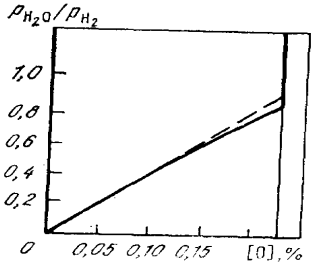
тепе-теңдігінен сұйық темірде еріген оттегінің термодинамикалық белсенділігі табылады.

8.25-суретте эксперименттік және есептеулердің сәйкес келетін деректері көрсетіліп отыр. [O] ≤ 0,08 % болғанда оттегінің тепе-теңдік концентрациясы белсенділікпен сәйкес келеді. Ал, әрі қарай одан сәл ғана өзгеше болады. Мына $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ қатынастан % [O] сызықтық дерлік тәуелділігі еру процесінің жазылған реакциясы бойынша өтетіндігін және металды балқымада оттегінің атомдары немесе бір атомды иондары барын білдіреді.

Идеалды ерітіндіден ауытқу, % [O] 0-ден % $[O]_{қанықкан}$ дейінгі интервалға есептегенде, оттегі белсенділігі коэффициентінің жақындаған концентрациялық тәуелділігі арқылы Генри бойынша % [O]: $\lg f_O^{(O)} = -0{,}2[\%O]$ сандық түрде өрнектеледі. Осы арақатынастың оң жағындағы коэффициент өзара әрекеттесудің көптеп саналатын параметрі $e_O^{(O)}$ болып табылады. Оның температуралық тәуелділігі

$e_O^{(O)} = -1750T + 0{,}734$ түрі бойынша өзара әрекеттесудің термодинамикалық параметрлерін енгізуге арналған бастапқы теңдеудің түріне сәйкес келеді.

Сұйық металда басқа элементтер болған жағдайда, ондағы оттегінің ерігіштігін қарастырғанда, пайда болатын күрделі көпкомпонентті балқымадағы термодинамикалық сипаттамаларына компоненттердің өзара әсерін ескеру қажет.



8.25-сурет. 1600 ^{0}С температурадағы $H_2 – H_2O$ газды фазамен тепе-тең [O] оттегінің құрамы

Үшінші компоненттің (негізгі металл мен оттегіден басқа) әсері сұйық металдағы оттегінің ерігіштік шегінің және оттегі белсенділігі коэффициентінің өзгеруінде көрініс табады.

Одан басқа, темірге қарағанда, оттегіге химиялық біріктілігі аз элементтердің, айтарлықтай көбірек құрамдарында, аддитивтік қағидасы бойынша бірінші жақындағанда балқымадағы оттегінің жалпы концентрациясын өзгертеді:

$$[O]_{распл} = [O]_{Fe} \cdot \frac{\%Fe}{100} + [O]_{Э} \cdot \frac{\%Ni}{100}$$

(ол, $e_O^{(Э)}$ ескере отырып дәлірек есептелуі мүмкін).

Темірге қарағанда, оттегіге химиялық біріктілігі көбірек ***R*** элементінің қатысуымен сұйық темірдегі оттегінің ерігіштік шегінің шамасын, тепе-теңдікке арналған термодинамикалық деректерден төмендегі реакция бойынша анықтауға болады:

$$[O] + \frac{x}{y}[R] = \frac{1}{y} R_x O_y, \qquad (8.118)$$

мұндағы ***R*** – тотықтырмайтын элемент.

Металда ерітілген оттегінің 1 моліне, осы реакцияның тепе-теңдігі тұрақтысына қарама-қарсы шаманың түрі мынадай болады:

$$\frac{1}{K_{(8.118)}} = \frac{a_{[O]}a_{[R]}^{x/y}}{\left(a_{R_xO_y}\right)^{1/y}} = \frac{[O]\cdot[R]^{x/y}}{\left(a_{R_xO_y}\right)^{1/y}} f_O f_R^{x/y};$$

$$\frac{1}{K_{(8.118)}} \approx [\%O]\cdot[\%R]^{x/y} f_O^R \qquad (8.119)$$

мұндағы $f_O = f_O^{(O)} f_O^{(R)}$, $f_R = f_O^{(O)} f_R^{(R)}$ тең болады.

Металдағы оттегі концентрациясының аздығынан көптеген жағдайда белсенділіктің $f_O^{(O)}$ және $f_O^{(R)}$ жекелеген коэффициенттерін бірге тең деп есептеуге болады. Идеалды ерітіндіге жақын Fe – R ерітіндісі жасалған жағдайда, $f_R^{(R)}$ шамасы бірге тең болады.

Өзара әрекеттесу параметрі арқылы белсенділік коэффициенті $f_O^{(R)}$ мынадан анықталады:

$$\lg f_O^{(R)} = \lg f_O^{(O)} + e_O^{(R)}[\%R]$$

(8.117) және (8.120) тепе-теңдіктерінің зерттеулерінен оны анықтау үшін сандық деректерді алуға болады:

$$H_2O_{бу} \leftrightarrow H_2 + [O]_{Fe\text{-}R}; \qquad (8.120)$$

$$\frac{1}{K_{(8.120)}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}a_{O_{Fe-R}}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}[\%O]f_O^{(R)}}.$$

R элементі қатысқанда, тепе-теңдікте $\boldsymbol{R_xO_y}$ өнімін бөлу үшін, Fe – O жүйедегіге қарағанда, сол бір ғана $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$

қатынаста, металда оттегінің құрамы жоғарырақ болады. Бұл [O] тотықтырмайтын элементтің белсенділік коэффициентінің азаюымен байланысты. Белсенділік коэффициентінің [O] шамасы тотықтырмайтын элемент қатысқанда мына арақатынастан табылады:

$$R_O^{(R)} = \frac{[\%O]_{Fe}}{[\%O]_{Fe-R}}$$

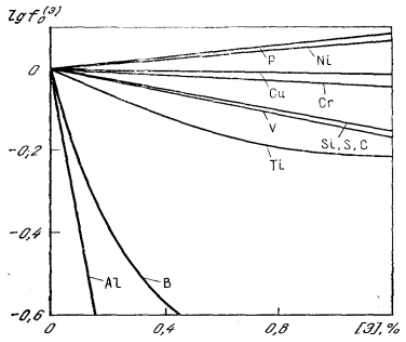
және бірінші жақындағанда $f_O^{(O)}$ 1-ге тең деп есептеуге болады.

R элементінің қатысуымен $\boldsymbol{R_xO_y}$ өнімі бөлінгеннен кейін, оттегінің белсенділік коэффициенттерінің шамаларын, (8.118) тотықтырмайтын реакцияның тұрақтылары қатынасының логарифмдік түзуінің еңісі бойынша анықтауға болады. Осында тотықтырмайтын элементтің [**R**] концентрациясы нөлге тең құрамына ерекше жақындатылған (экстраполированный). Сонымен бірге, оттегі құрамының аздығынан, шамамен $f_O^{(O)}$=1, $f_O^{(R)}$=1 тең деп және тотықтырмайтын ерітіндіні идеалға ($f_R^{(R)}$ = l) жақын деп қабылдайды. Олай болса, қатынастың логарифм түзуінің еңісі мынаған тең болып, $e_O^{(R)}$ шамасын береді: $-\frac{1}{y[R]}\lg\frac{K'_{(8.118)}}{K'^0_{(8.118)}} = e_O^{(R)}$, ал $\lg f_O^{(R)} = e_O^{(R)}$ [%R] тең болады.

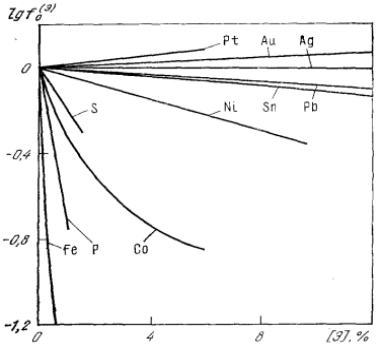
Оттегімен өзара әрекеттесулерінің молярлық параметрлері және олардың температуралық функциялары бойынша осы элементтердің толығырақ деректері 8.28-суретте көрсетілді. Темірдегіге қарағанда, оттегі байланысы беріктігінің аздығы (төменгі Cu_2O тотықтың термодинамикалық беріктігі аз) және қоспалардың еріген оттегімен өзара әрекеттесу параметрлерінің меншікті шамаларының үлкендігі мысқа тән болады.

Мыстағы оттегінің белсенділік коэффициентін көтеретін элементтерге тек ғана бағалы металдар (платина, алтын)

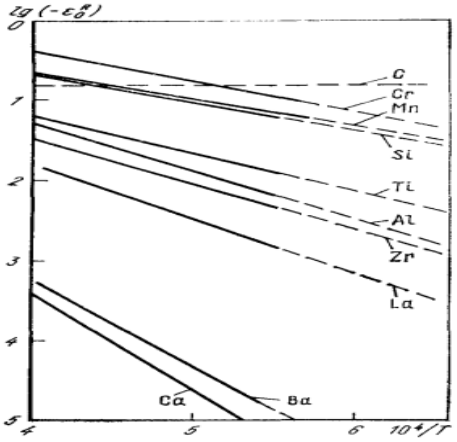
жатады. Сұйық темірде шамасы бойынша қарама-қарсы аздаған әсері болған элементтердің (никель, кобальт, фосфор) сұйық мыстағы әсерінен оттегі белсенділігі шамасының төмен түсетіндігі анықталды.



8.26-сурет. Темір балқымасындағы [Э] элементтердің концентрациясына $\lg f_O^{(Э)}$ тәуелділігі



8.27-сурет. Мыс балқымасындағы [Э] элементтердің концентрациясына $\lg f_O^{(Э)}$ тәуелділігі



8.28-сурет. ε_O^R ([O] және тотықтырмайтын элементтердің (R) өзара әрекеттесулерінің молярлық параметрлерінің температуралық функциясы

Fe – O – R және Cu – O – R жүйелері үшін сәйкес келетін деректер 8.26 және 8.27-суреттерде келтірілді. Сұйық темірдің балқымасындағы оттегінің белсенділік коэффициентінің шамасын көтеретін элементтері бар екендігін 8.26-суреттен көреміз. Олардың (Co, Ni, P), темірге қарағанда, оттегіге химиялық біріктілігі аз болады.

Темірдің қоспа-элементтерінің көпшілігі, әсіресе, балқымаға байланыстыру және ондағы еріген оттегіні шығару үшін енгізілетін тотықтырмайтын элементтері (кремний, ванадий, титан, цирконий, алюминий, бор; жерде сирек кездесетін элементтер, барий, кальций) оттегі белсенділігі коэффициентінің шамасын түсіреді. Көрініп тұрғандай, олардың ішінде қоспалау (легірлейтін) элементтері де болады.

Алюминий, көміртегі және әсіресе кальций мен цирконий элементтерінің өзара әрекеттесулері параметрлерінің мәндері теріс болады. Сұйық металдардағы оттегінің ерігіштік шегіне тотықтырмайтын элементтердің әсер етуінің маңызды ерекшеліктері, тепе-теңдіктегі оттегінің шектік құрамының тотықтырмайтын элементтердің концентрациясына ерекше (экстремалды) тәуелділігі болып табылады.

Ертеректе айтылған, металды балқымадағы оттегінің белсенділік коэффициентін және оттегінің ерігіштік шегін бір уақытта төмендететін осы элементтердің екі жақты әсерін ескере отырып, тәуелділіктің осындай түрін алдын-ала елестетуге болады.

Оттегінің тотықтырмайтын элементпен өзара әрекеттесуінің есебінен, оның бірінші әсері құрамын төмендетсе, екіншісі газды және металды фазалардың сондай оттегілік потенциалында металдағы оттегінің құрамын көбейтеді.

Осы тотықтырмайтын элемент концентрациясының металды балқымадағы оттегінің құрамы мен белсенділігіне тигізетін күрделі әсері математикалық тұрғыдан дифференцияланған теңдеумен көрсетілуі мүмкін.

Бұл теңдеу металдағы оттегінің құрамын тотықтырмайтын элементтің құрамымен байланыстырады. Осындай теңдеуді, дифференциялау мен талдау үшін ыңғайлы (8.119) теңдеуін логарифмдегеннен кейін алуға болады:

$$-\lg K_{(8.118)} = \lg[O] + \frac{x}{y}\lg[R] + \lg f_O + \frac{x}{y}\lg f_R - \frac{1}{y}\lg a_{R_xO_y};$$

$$\lg[O] = \lg K_{(8.118)} + \frac{x}{y}\lg[R] - \lg f_O - \frac{x}{y}\lg f_R + \frac{1}{y}\lg a_{R_xO_y}. \quad (8.121)$$

T = const, $a_{R_xO_y} = 1$, $\lg f_O^{(R)}\, e_O^{(R)}$ және $\lg f_R^{(R)}\, e_R^{(R)}$ орнына қоя отырып, төмендегідей теңдеу аламыз:

$$\lg[O] = -\lg K_{(8.118)} + \frac{x}{y}\lg[R] - \lg e_O^{(R)}[R] - \frac{x}{y}e_R^{(R)}[R].$$

(бұл $\lg f_i^{(j)}$ [j]-дан сызықты тәуелділігінде әділ)

Сөйтіп, оттегі концентрациясының аздығынан $\lg f_R^{(O)}$ және $\lg f_O^{(O)}$ нөлге жақын деп саналады.

Дифференциялау операциясы төмендегіні береді:

$$\frac{\partial \lg[O]}{\partial[R]} = -\frac{x}{y}\cdot\frac{1}{[R]} - 2{,}3e_O^{(R)} - 2{,}3\frac{x}{y}e_R^{(R)}.$$

Айрықша (экстремум) нүктесіндегі $\frac{\partial \lg[O]}{\partial[R]} = 0$, және

$$[R] = -\frac{x}{2{,}3y\left(e_O^{(R)}\right) + \frac{x}{y}e_R^{(R)}} \text{ болады.} \quad (8.122)$$

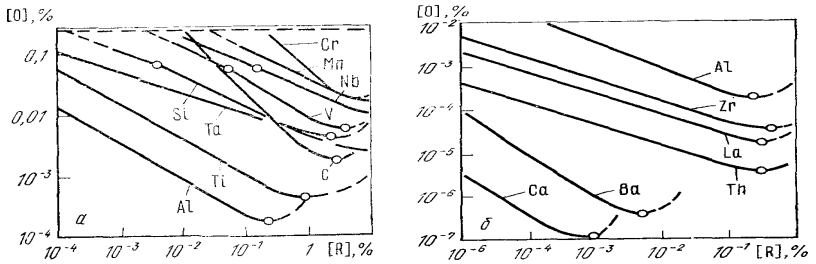
Екінші көбейтінді $\frac{\partial^2 \lg[O]}{\partial^2[R]^2} = \frac{x}{y[R]^2}$ әрқашанда оң және (8.122) теңдеуімен өрнектелетін [R]-де lg [O] = φ ([R]) функциясы ең азы болады. Егер меншікті шамасы бойынша, өзара әрекеттесудің $e_R^{(R)}$ параметрінің өзара әрекетесудің $e_O^{(R)}$

параметрінен айтарлықтай аз болса, онда (8.122) теңдеуі қарапайымдау жақындатылған арақатынасқа өтеді:

$$[R] \approx -\frac{x}{2{,}3\,y\left(e_O^{(R)}\right)} \qquad (8.123)$$

Концентрацияның [**R**] шамасы lg $[O]_{min}$ болғанда, оптималдық деп аталады және тек ғана $e_O^{(R)} < 0$ немесе $(e_O^{(R)} - \frac{x}{y} e_R^{(R)}) < 0$ болғанда ғана алынады. Тотықтырмайтын элементтің $[R]_{опт}$ құрамын **($[R] > [R]_{опт}$)** шамаға көтерген сайын **lg [O]** шамасы көбейеді, яғни Fe – O – R жүйесіндегі оттегінің ерігіштік шегі өседі. Бұл оттегінің құрамы төмен металл алу үшін тиімсіз болып табылады.

Сұйық темірдегі 1873 К температурада және сұйық мыстағы 1473 К температурада оттегі құрамдарының изотермалары 8.29, 8.30-суреттерде көрсетілген. Осы көрсетілген тотықтырмайтын диаграммаларында жасалатын өнімдердің құрамы беріліп отыр.

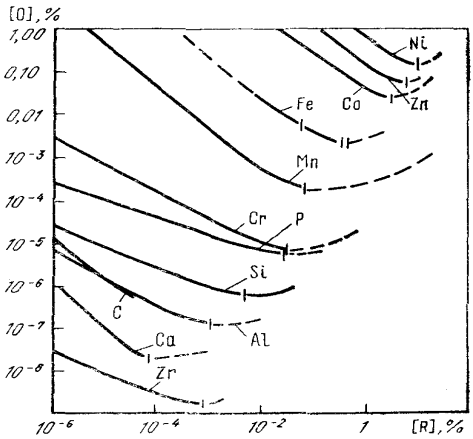


8.29-сурет. 1873 К температурадағы тотықтырмайтын элементтердің құрамына байланысты сұйық темірдегі оттегі құрамының изотермалары

Тотықтырмайтын элементтердің төмен құрамдарында, темірдің төмен тотығы FeO бар осы элементтердің тотықтарының химиялық қосылыстары пайда болады. Егер өнімдер

ерітінді жасамайтын және олардың белсенділігі бірге тең болса, онда бұл тотықтырмау изотермасының еңісіне және түріне әсер етпейді. Кейбір жағдайларда тотықтырмау өнімдерінің ерітінді жасауының арқасында қисықтардың түрі қиындай түседі және оттегінің тепе-теңдік концентрациясы өзгереді. Осыған (MnO – FeO) ерітінділерінің жасалуы мысал бола алады.

Тотықтырмайтын элементтердің оттегіге химиялық біріктілігі көп болған сайын, сұйық металдағы оттегінің ерігіштік шегі төмен болады. Және әдеттегідей, тотықтырмайтын элементтердің оптималды саны (құрамы) аз болады, ол металды балқымадағы оттегі құрамының ең аз мәніне сәйкес келеді. Бірақ өзара әрекеттесу параметрлерінің шамалары мен металдағы тотықтырмайтындардың ерігіштік шектері, тотықтырмайтын элементтердің оптималдық концентрацияларының арақатынасына біршама өзгеріс енгізе алады. И.С. Куликов, кейбір ауытқуларға қарамастан, тотықтырмайтындардың оптималдық концентрацияларының тұрақты температурадағы тотықтырмауының молярлық тұрақтысына жеткілікті анық тәуелділігін көрсетті.



8.30-сурет. 1473 К температурадағы элементтің құрамына байланысты сұйық мыстағы оттегі құрамының изотермалары

Темірдегі тотықтырмайтын элементтердің, мысалы кальций, алюминий және кремнийдің қолайлы концентрациясы мысқа қарағанда 1–2 шамаға жоғары. Ал, мыстағы оттегінің тиісті концентрациялары біршамаға төмен. Жоғарыда

айтылғандай, оның себебі, мыстың оттегіге химиялық біріктілігінің аздығы болып отыр. Әйтсе де, оттегінің таза мыстағы ерігіштік шегі темірдегіге қарағанда едәуір жоғары.

8.9. Редукциялық-балқыту процестері

Бастапқы шикізаттан металдың редукциясын түптеп келгенде, қатты фазада болсын, сұйық фазада болсын ұйымдастыруға болады. Бірақ, шихтаның агрегатты күйі температураға байланысты. 1150÷1200 ^{0}C температураларда тотықты шикізат әртүрлі күйге және әрі қарай сұйыққа өтеді. Осыған байланысты редукциялық реагентті таңдау маңызды іс болып табылады. Қатты фазада процесті жүргізу үшін газ тәрізді редукциялық реагентке, ал сұйық фаза үшін қатты реагенттер таңдалады.

Редукциялық-балқыту процесінде металл редукциясы және оның шихтадан балқытылып алынуы параллель жүреді. Сондықтан осындай құрама процесте газ тәрізді және қатты реагенттерді біруақытта қолданады. Қолдану тиімді болуы үшін реагенттердің кезегі температура мен шихта күйінің өзгеруі арқылы анықталады. 600÷1100 ^{0}C температураларында газды редукционерлер тиімді қолданылса, ал 1100 ^{0}C жоғары температурада толық ашылғанына дейін қатты көміртегі қолданылады.

Металдың газдармен қатты фазалық редукциясында тек температуралық ғана емес, сонымен бірге газдинамикалық шарттарымен де қамтамасыз етілуі қажет. Қабатта бос кеңістік болғанда ғана газды тасқынның қозғалысы мүмкін сондықтан, шихтаның қабаттары кесектелген шикізаттан тұруы және қажетті ε = 0,4÷0,5 шамада бөлек-бөлек болуы керек.

Шихтаның жұмсарған және сұйық күйлерге өтуіне қарай және температураны көтерген сайын, шихтаның кендік бөлігінің бөлек-бөлек қабаты тіпті нөлге дейін азаяды. Сөйтіп, қабат арқылы газдың фильтрациясы мүмкін болмайды. Осында қатты көміртегі редукционер ретінде басты орын алады.

Қатты көміртегі шихтаның құрамына кесектелген және берік отын – ***кокс*** түрінде енгізіледі. Кокс жоғары

температураларда (1100÷1600 ^{0}C) балқымайтындықтан, одан тұратын қабат саптама (насадка) болады. Газдың және пайда болатын балқыманың ағысқа қарсы фильтрациясы сол арқылы жүзеге асырылады. Кокстың көлемі саптама жасау және редукциялық реагент ретінде қамтамасыз ету үшін салыстыруға келмейді, тіпті оның стехиометриялық шығынын анықтау да қиын. Саптама жасау үшін қажетті кокстың шығыны редукция стехиометриясына кететін шығыннан әлдеқайда көп болады. Сондықтан осыған ұқсас редукциялық-балқыту процесінде кокстың артықшылығы болып тұрады. Сонымен бірге, металдың сөзсіз көміртегіленуіне әкелетін көміртегінің де артықшылығы болады.

Осындай ғасырлар бойы жинақталған аса күрделі және материалдық жағынан энергия сыйымдылығы көп комплексті қарастырғанда, теорияның дамуын қашанда тәжірибе басып озып отыратындығын айта кету керек. Тәжірибелік әрекеттердегі құбылыстарды теория, белгілі объектілердің шегінде ішкі құбылыстарды ашып көрсетіп, тек ғана түсіндіріп отырады. Бірақ процесті ұйымдастыру негіздерін қозғамайды. Қазіргі уақыттағы ғылымның қарқынды даму жағдайында, әсіресе іргелі ғылыми зерттеулерде агрегаттар мен ұйымдастыру ерекшеліктеріне қарамастан, алдыңғы қатарға теориялық зерттеулердің нәтижелерін қою мақсатқа сай болып жүр.

Дәстүрлі металлургиялық процестердің негізінде жаңа технологиялардың дамуымен қатар, жаңа теориялық ережелер жаңа технологиялық процестердің жасалу жолын түбегейлі ашуда. Осында, дәстүрлі агрегаттар жасауға кететін шығындары айтарлықтай аз болатын жаңа агрегаттарда технологиялық процестерді ұйымдастыру мүмкіндіктерін атап өту керек.

Жаңа технологияның сапасы жоғырырақ металл өнімдерін шығарудағы жоғары тиімділігінің арқасында, миниметаллургиялық процестерді жүргізуге мүмкіндіктер бар. Осыған қоса, миниметаллургиялық кәсіпорындар бейімделгіш ұтқыр келеді. Себебі технология мен техника нарығының сұранысына орай, тез әрекет жасайды және тәжірибеде қолданылатын материалдарға жаңа талап қойып отырады.

Осы материалдардың көп бөлігін металдар мен балқымалар құрайды. Осы күні, техникалық талаптарды болжау мүмкіндігі

болғандықтан, жаңа және келешегі бар материалдардың теориялық зерттеулері алдыңғы шепке шығады.

Металлургиядағы жаңа теориялық ережелер шикізатты және отынды даярлауға қойылатын техникалық шарттардың едәуір бөлігінен, сонымен бірге процестің кейбір кезеңдерінен бас тартуға мүмкіндік туғызды.

Редукциялық процесті шихтаның қаттыфазалық және сұйықфазалық күйіне байланысты зоналарға бөлу дәстүрлі металлургиялық процесті ұйымдастырып жүргізу шарттарымен байланысты.

Редукциялық реакциялардың түбегейлі ережелерін негіз ете отырып, металдардың тотықтарынан редукциялық потенциалдарына сәйкес, CO, H_2 газдары сияқты қатты көміртегімен олардың редукциясын жасау мүмкіндігінен нәтиже шығаруға болады. Негізінен металдардың барлық тотықтары, сәйкес келетін редукциялық реагенттер таңдалғанда, 600÷1600 ^{0}C температура аралығында металдарға айналады. Тотықтардың күйлерін және жоғарыда көрсетілген редукционерлерді тотық-редукционер жүйесінде осы кітаптың 5-ші және 6-шы бөлімдерінде баяндалған теориялық ережелердің позициясы бойынша қарастыра отырып, температура көтерілген сайын берілген аралықта тіпті барлық тотықтардың оттегілік потенциалы көтерілетіндігін болжауға болады. Бұл дегеніміз, конденсацияланған фазадағы металл тотықтары диссоциацияға және редукционермен өзара әрекеттесуге импульс алады деген сөз.

Редукционерлерге келетін болсақ, температура көтерілген сайын қатты көміртегінің редукциялық потенциалы да көтеріледі. Ал, екіатомды газды редукционерлердің редукциялық потенциалы төмендейді. Сөйтіп, барлық екіатомды және көпатомды қосылыстардың серпімділігіне температураның көтерілуі әсер етеді. Сондықтан металл тотықтары мен екіатомды газдардың өзара әрекеттесу мүмкіндігі олардың диссоциацияларының дәрежесімен анықталады. Диссоциация серпімділігі жоғарырақ тотықтар екіатомды газдармен өзара әрекеттеседі. Себебі металл тотықтарындағыға қарағанда, екіатомды газдардың және реакция өнімі болып табылатын үшатомды газдардың диссоциацияларының серпімділігі төмен. Қатты көміртегі біратомды реагент болғандықтан, температура

жоғарлауымен оның бөлшектерінің бетінде диссоциация емес, электрондық эмиссия даму алады.

Осы құбылыс редукциялық балқыту процесіне түбегейлі жаңа көзқарас енгізді. Металл тотықтары диссоциациясының қарама-қарсы дамуы және қатты көміртегінің электрондық эмиссиясы жүйеде редукциялық процесті жеделдетуге қолайлы жағдай жасайды. Осы механизмді мойындау және оны редукциялық балқыту процесін ұйымдастырғанда мақсатқа сай қолдану, реттеудің және басқарудың жаңа технологиялық параметрлерін анықтауға мүмкіндік жасайды.

Металл тотықтары мен редукциялық реагенттерден тұратын жүйеде, реагенттердің табиғатына қарамастан оттегілік масса ауысуы жүреді.

Металл тотықтарынан редукционерлерге (CO, H_2 және C) өткізілетін оттегінің ағынын массатасудың оттегілік тығыздығы немесе редукционердің оттегілік сыйымдылығы деп сипаттауға болады. Бұл шама, саны бойынша, газға металл тотықтарынан тасылатын оттегінің редукционер бірлігіне шаққандағы массасы болады.

CO және H_2 газдарымен редукцияда мынаны аламыз:

$$\rho_{O/Г} = 0{,}714 \cdot r_{CO(H_2)} \cdot \eta_{CO(H_2)} \qquad (8.124)$$

мұндағы $r_{CO(H_2)}, \eta_{CO(H_2)}$ – бастапқы редукциялық газдағы CO немесе H_2 көлемдік үлестері және сәйкесінше олардың қолданылу дәрежелері.

Оттегілік ағынның тығыздығы, $r_{CO(H_2)} = 1$ және $\eta_{CO(H_2)} = 1$ тең болғанда, $\rho_{O/Г} = 0{,}714$ тең болады. Бірақ, CO мен H_2 газдарының қолданылу дәрежелері, мысалы, темір тотықтарына қатысты әрқашанда бірден төмен және сәйкесінше мыналарға тең: $r_{CO} \approx 0{,}4$ және $\eta_{H_2} \approx 0{,}45$.

Тәжірибеде редукциялық газда CO мен H_2 қосындысы да бірден төмен, яғни 0,9 тең. Олай болса, тотықты шихта мен газды ағыннан тұратын жүйедегі оттегілік массатасудың тығыздығы 0,227 кг/м^3 жоғары болмайды.

Металдардың қатты көміртегімен редукциясында

$$\rho_{O/C} = 1{,}333\left(1 + \gamma_{01}\right) \cdot q_C \qquad (8.125)$$

мұндағы $\boldsymbol{\gamma_{01}}$ – көміртегінің тотықпен өзара әрекеттесу толықтығының коэффициенті

$$\gamma_{01} = \frac{2CO_2}{CO + 2CO_2} \qquad (8.126)$$

мұндағы $\mathbf{q_C}$ – қатты редукциялық реагенттегі көміртегінің массалық үлесі.

Гематитті теміркендік шикізатты редукциялық балқытқанда көміртегінің тотықпен өзара әрекеттесу толықтығы коэффициентінің орташа шамасы: $\gamma_{01} \approx 0{,}5 \div 0{,}55$ тең болады.

Кокste немесе коксті шаңдақта көміртегінің массалық үлесі мына аралықта q_C =0,84 ÷0,86 болады. Олай болса, теміркендік шихта мен қатты көміртегі жүйесіндегі оттегілік массатасудың тығыздығы мына деңгейде – $\rho_{C/C} = 1{,}6 \div 1{,}7$ кг/кг бағаланады. Осыдан, тотықты шихта – қатты көміртегі жүйесінде редукциялық балқыту процесін жүргізу мақсатқа сәйкес келетіндігі анық.

Газды редукционерлерге келетін болсақ, олардың редукциялық потенциалдары, әсіресе берік тотықтарға қатысты төмендейді. CO және H_2 газдарының қатысуымен жүргізілген редукциялық реакциялардың нәтижесінде, сәйкесінше үшатомды газдар CO_2 мен H_2O пайда болады. Олар да, металл тотықтары сияқты температура көтерілген сайын диссоциацияның үлкен дәрежесіне ие болады.

Осыдан шығатын тұжырымдама мынадай: егер газ тәрізді редукционерлерді тотықты балқымаға енгізу мүмкін болса да (барбатаждайтын қабат), жоғары температураның (1500÷1600 ^{0}C) салдарынан олардың редукциялық потенциалын пайдалану тиімділігі шихтаның қатты фазалық күйіндегіге (600÷1100 ^{0}C) қарағанда, әлдеқайда төмен болады.

Газды редукционерлерге қарағанда, қатты көміртегі редукционер ретінде өзін басқаша ұстайды. Температура жоғарлауымен оның редукциялық потенциалы тек ғана жоғарылай түседі. Жүйеде металл тотықтары мен қатты

көміртегі болып, температура жоғарылағанда металл тотықтары жағынан оттегілік потенциалдың және параллельді құрамында көміртегі бар қатты редукционер жағынан көміртегілік потенциалдың жоғарылағаны байқалады. Осындай қатар жүру химиялық реакцияның үдеуін туғызады.

Бұның себебі, біріншіден қатты көміртегінің металл тотықтарымен өзара әрекеттесу реакциясының газ тәрізді өнімі тек ғана CO_2 болып қоймай, сонымен бірге CO бөлінуінде болып отыр.

Осы газдардың арақатынастары реакцияның барысында температураға және металл тотықтарының химиялық беріктігіне байланысты реттеліп отырады. Пайда болатын CO_2 мен CO газды тотықтар диссоциациясының серпімділіктері, біріншіден қатты өзгеше, екіншіден алғашқы металл тотықтарының диссоциациясы серпімділіктеріне қатысты олардың үлестік қатынасына әсерін тигізеді. Әрбір газ диссоциациясының серпімділігі металл тотығының серпімділігінен төмен болғандықтан, олардың пайда болуының себебі болады.

Бастапқы және пайда болатын тотықтардың диссоциацияларының серпімділігін теңдестірудің арқасында тепе-теңдік орнап, реакция жүреді.

Әдебиеттерде, қатты көміртегінің қатысуымен CO регенерациясы арқылы CO_2 мен CO арақатынасын өзгертудің ешқандай теориялық негізі жоқ деген пікір жиі ұшырасады. Дегенмен, қатты көміртегі металл тотықтарымен CO_2-ге қоса CO-ны да жасай отырып, тікелей өзара әрекеттесе береді:

$$2MeO + C = Me + CO_2 \qquad (8.127)$$

$$MeO + C = Me + CO \qquad (8.128)$$

Бірінші және екінші реакциялардың тепе-теңдігіне MeO – CO_2 және MeO – CO диссоциацияларының серпімділіктерін жақындата түсу арқылы қол жеткізуге болады. Басқаша айтқанда, металл редукциясының дәрежесін көтере отырып, олардың тотықтарының оттегілік потенциалын төмендету. MeO – CO_2 диссоциациясының серпімділігін теңдестіруге, MeO мен CO арасындағыға қарағанда ертерек қол жетеді. Сондықтан CO_2

бөлінуі толық тоқтатылғанда, CO-газының пайда болуымен реакция қарқынды жүріп жатады. Осы реакцияның бастапқы CO_2 бөлінуі және CO регенерациясы CO_2 мен C өзара әрекеттесуі арқылы жүреді деген негіздемесі, көміртегінің белсенділігін жеткілікті ескерілмегендігінен шығып отыр. Бұл негіздеме көміртегінің тек ғана түйісу диффузиясы болу мүмкіндігі туралы түсінікпен шектелді.

Қатты көміртегінің металл тотықтарымен өзара әрекеттесуіндегі физика-химиялық қасиеттері 5-бөлімде ашылып көрсетілді. Көміртегінің осы қасиеттері CO_2 мен CO біруақытта және параллельді жасалу реакцияларына тікелей қатысу мүмкіндігінің барынша күшті дәлелі болып отыр.

Өңделетін тотықты материалдар мен температуралық режимдерге қатысты, пайда болатын CO_2 мен CO газдарының нақты арақатынасын білу, редукция мен металдың көміртектену реакцияларына шихта құрамындағы көміртегінің сандық мөлшерлік арақатынасын анықтауда айқын еместікті болдырмайды. Тәжірибеде шихтаны бірінші рет балқытқанда аз және орташа көміртекті балқымалар мен металдарды алудың қиындығы дәл осы көмескіліктерден туындайды.

Тотықтардың диссоциациясы мен қатты көміртегінің химиялық белсенділігінің оларға қатысты мүмкіндігі қолданылатын қатты реагенттер дисперстілігінің көтерілуіне байланысты өседі. Мысалы, бөлшектерінің орташа өлшемі 1,0 мм болатын темір тотығы мен қатты көміртегі қоспасының қабатында редукциялық реакциялар 710 ^{0}C температурада басталады. Осы металдар бөлшектерінің өлшемі 0,074 мм болатын көбірек дисперсті қабаттарда редукциялық реакциялар тіпті 600 ^{0}C температурада да басталып кетеді.

Қатты көміртегінің қабат дисперстілігін көтерген сайын, реакциялық қабілетінің қарқындатылуы оның газды редукционерлер алдындағы бірқатар артықшылықтары барын көрсетеді. Біріншіден, қатты көміртегі ықшам, сақтауға қолайлы, қабатта бос кеңістікті, шикізатты кесектеу және қабаттың әртүрлі кеуектілігінің қажеттілігін талап етпейді. Екіншіден, оның жоғары редукциялық потенциалының арқасында, газды реагенттерге қарағанда, көміртегіні қолданылу дәрежесі әлдеқайда жоғары. Мысалы, бірдей (200÷1100 ^{0}C)

температурада CO мен H_2 редукциялық қабілеттерін қолдану дәрежелері сәйкесінше 0,36÷0,42 және 0,40÷0,50 тең, ал көміртегінің ұқсас көрсеткіштері 1,0÷1,25 жетеді. Сөйтіп, көміртегінің қолдану дәрежесі 2,5 есе артық, мұндағы дәреже көміртегіге газдалатын оттегінің қатынасы бойынша анықталды.

Тотықты концентраттардан және қатты көміртегіден тұратын жүйеде, көміртегіні редукциялық процестерде қолдануда, концентрат массасына қатынасы бойынша оның көлеміне тәуелді келеді. Көміртегі негізінен металдың толық редукциясына қолданылады. Егер қоспаға енгізілетін көміртегінің сандық көлемі тек ғана металданған концентрат алуға ғана дәл анықталған болса, әрі қарай температураны жоғарлатып балқытқанда металдың көміртегі аз балқымасы шығады.

Дегенмен, шихта құрамын құрастырудағы қателікті алдынала көруге қажетті, жүйенің температурасын және дисперстілігін өзгерту жағдайларында жеткілікті көп аралықтағы жүйеге енгізілетін қатты көміртегінің сипатын ғана білу аздық етеді. Шихтаның есеп-қисабын тәжірибелік негізде қалыптасқан көзқарас бойынша жүргізуде, процеске шығындалған көміртегіге қатысты есептелген көміртегі анағұрлым артық болуы мүмкін.

MeO + C = Me + CO реакциясы бойынша анықталған көміртегінің стехиометриялық шығыны, шындығында ондай емес. Редукциялық реакциялардың көптеген бөлігі CO_2 пайда болуының жолына байланысты болады ($2MeO + C = 2Me + CO_2$).

Осындай процесс жүруінің нәтижесінде, шихтаның нақты қабатында көміртегі есептік шамасына қарағанда, үнемді шығындалады. Шындығында қолма-қол алынған көміртегі әрі қарай металдың көміртектенуіне жұмсалады.

600 ^{0}C жоғары температурада және де басқа бірдей жағдайларда, серпімділігі үшатомды газдардың CO_2 мен H_2O диссоциациясының серпімділігінен анағұрлым жоғары болатын металл тотықтары (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, NiO, CoO, Cu_2O) газды CO мен H_2 реагенттерімен табысты редукцияланады. Осы көрсетілген газды редукционерлерді қолданғанда, бастапқы дайындалған шикізаттан жоғарыда көрсетілген металл тотықтарының (тотықтырылған теміркенді, никельді, кобальтты, мыс кенбұршақтары немесе агломераттар) негізінде оларға

сәйкес келетін металданған материалдар алуға мүмкіндік болады. Температураның 600÷1000 ^{0}C аралығында барлық металл тотықтары 90÷100 % металл күйіне ауыстырылуы мүмкін. Металдардың газды реагенттермен редукциялау шартына сәйкес, көрсетілген температуралық аралықта металданған өнімдер қатты күйде болады.

Сонымен бірге, редукциялық газды ағындардың жоғары температураға дейін (2000 ^{0}C шамасында) қыздырылуының потенциал мүмкіндігі туады. Осы кезде металданған өнімдер балқыманы металл және қожға бөле отырып балқиды. Сөйтіп, аса қыздырылған редукциялық газды ағынды қолдана отырып, металдау және тотықты шикізатты балқыту процестерін біртіндеп ұйымдастырғанда, үздіксіз редукциялық балқыту процесіне қол жеткізуге болады. Осындай процесті негізінде ұйымдастыру әбден мүмкін және көрініп тұрғандай, онда металдың көміртектену мүмкіндігі жоқ. Осыған ұқсас технологиялық процесте сапалы болат пен балқыма алуды үздіксіз қайталанатын кезеңге қоюға болады. Осындай процесс барысында көміртегі мен легірлейтін элементтердің құрамын реттеудің мүмкіндігі де болады. Десек те, үздіксіз қайта қалпына келтіріп балқыту процесінің жүзеге асырылу жолында 1000 ÷1600 ^{0}C аралықтағы температуралық тосқауыл да бар.

Бұл мәселені шешу үшін, процесті жүргізудің жаңа техникалық шешімдерін қабылдау қажет. Не болмаса домналық процесс негізіндегі қолданыстағы техникалық шешімге оралу қажет, яғни температуралық барьерді еңсеріп өту үшін шихтаға аямай кокс қосады. Ол балқығанда газ бен балқыманың қарама-қарсы фильтрациясының саптамасына (насадка) айналады.

Құрамында тотықты шикізат, флюс және қатты көміртегі бар дисперсті шихтаны қолданғанда үздіксіз редукциялық балқыту процесі табысты жүреді. Бұл жағдайда температуралық барьер мүлдем болмайды. Бұл қатты көміртегінің қабатта бос кеңістікті талап етпейтін қасиетіне байланысты. Шихтаны дисперсті қабатында, қатты көміртегінің металл тотықтарымен өзара әрекеттесуінде CO_2 мен CO газдары бөлінеді. Бірақ, олардың көлемі газды редукционерлерді қолданғанда үрленетін газдардың көлеміне қарағанда көп есе аз.

Ыстық газды редукционер қолдана отырып редукциялық балқыту процесін жүргізгендегі қажетті газ көлемін мына формуламен анықтайды:

$$\upsilon_{РГ} = 1{,}4\frac{O_{\Sigma}}{r_{РГ} * \eta_{РГ}}, \qquad (8.129)$$

мұндағы $\mathbf{O_{\Sigma}}$ – шихтаның газдалатын оттегісінің қосынды көлемі, шихтаның кг/кг, (немесе м^3/т); $\mathbf{r_{РГ}}$, $\eta_{РГ}$ – редукциялық газдардың қолданылу дәрежесінің көлемдік үлесі.

Тотыққан теміркендік шикізатты қайта өңдегенде, шихтаның газдалатын оттегісінің көлемі шихтаның қосынды көлеміне $O_{\Sigma} = 0{,}22 \div 0{,}25$ кг/кг тең болады.

$O_{\Sigma} = 0{,}24$кг/кг; $r_{РГ} = 0{,}5$; $\eta_{РГ} = 0{,}43$ тең болғандағы шамамен алынған есеп $\upsilon_{РГ} = 1{,}4\dfrac{0{,}24}{0{,}5 \cdot 0{,}43} = 1{,}562$ м^3/кг немесе шихтаның 1562 м^3/т теңдігін көрсетеді.

Шахталық қондырғының 170 т/сағ өнімділігінде ыстық редукциялық газдардың бір сағаттағы шығыны мынаны құрайды:

$V_{РГ}$= 170 · 1562 = 265540 м^3/сағ немесе 4425 м^3/мин.

Агрегаттың бос қимасына шихтаның тығыз қабатындағы газды ағынының фильтрация жылдамдығының шегі мынадай: $\omega_{РГ}$ = 1,4÷1,5 м/с. Осыдан шахталық қондырғының бос қимасы орташа есеппен мына деңгейде болуы тиіс:

$$F_{Ш} = \frac{V_{РГ}}{3600 \cdot \omega_{Г}} = \frac{265540}{3600 \cdot 1{,}45} = 50{,}86 \text{ м}^2 \text{ немесе}$$

диаметрі $D_{Ш} = \sqrt{\dfrac{4F_{Ш}}{\pi}} = 4{,}05$ м.

Қатты көміртегіні пайдаланып жүргізілген редукциялық балқыту процесінде бөлінетін газдардың көлемін төмендегі формуламен анықтауға болады:

$$\upsilon_{ГП} = 1{,}4O_{\Sigma}\left(1 - 0{,}5\gamma_{01}\right) \qquad (8.130)$$

Дәл сол жағдайларда алатынымыз төмендегідей:

$\upsilon_{ГП} = 1{,}4 \cdot 0{,}24 \cdot \left(1 - 0{,}5 \cdot 0{,}5\right) = 0{,}252$ м^3/кг немесе концентраттың 252 м^3/т. Бұл газды редукциядағы қажетті газ көлемінен 6 есе аз.

Қондырғының 170 т/сағ өнімділігінде газдың жалпы бір сағаттық шығымы $V_{ГП}$= 170 · 252 = 42840 м^3/сағ тең болады.

Концентрат бөлшектерін шығармай газ фильтрациясының жылдамдығы 0,40÷0,60 м/с аралығында рұқсат етіледі.

Сонда, қондырғының бос қимасы төмендегі деңгейде болуы мүмкін:

$$F_{Ш} = \frac{V_{РГ}}{3600 \cdot \omega_{Г}} = \frac{42840}{3600 \cdot 0{,}5} = 23{,}8 \text{ м}^2 \text{ немесе}$$

диаметрі $D_{Ш} = \sqrt{\frac{4 \cdot 23{,}8}{\pi}} = 5{,}5$ м.

Қабаттың биіктігіне қарамастан, газды редуционерлерге қарағанда қатты көміртегі толық қолданылады. Олай болса, қабаттың қимасын аздаған биіктіктегі көлденең орналасқан қабатқа жатқызуға болады. Бұл дегеніміз көлденең жатқан қабаттың беті болып табылады. 170 т концентраттан (шихтадан) тұратын қабаттың ұзындығы 30 м және қимасы 2,69 м^2 болып жасалуы мүмкін. Осында жүйені сыртқы энергия көзімен қыздырады.

Редукциялық балқыту процесі, берілген қимасымен қабат қыздыру және балқыту зоналары арқылы өтіп, толық жүзеге асырылатын бөліктің аздау кесіндісінде орналасуы мүмкін. Осындай процестерді жүргізгендегі шихта құрамының дәлірек есептелуінің нәтижесінде берілген сапасы бар металды балқыма алуға мүмкіндік туады.

9. МЕТАЛДЫҢ КРИСТАЛДАНУЫ

Балқыту, тазарту (рафинирлеу) және пештен тыс құрылғыларда тазалаудың күрделі процестерінен соң қорытылған зат, қатты және бейімделген (профилированное) күйге өте отырып, конструкциялық металды өнімнің категориясын иеленеді. Металдың сұйық және қатты күйлерінің арасында маңызды да күрделі кристалдардың және микроқұрылымдардың пайда болу процестері жүреді, бұған конструкциялық материалдың қасиеттері тәуелді келеді.

Қатты металдың құрылымы, оның құрамы мен қасиетінің біртектілігі сұйық металдағы компоненттердің мөлшеріне, сондай-ақ кристалданудың сипаты мен жылдамдығына да тәуелді. Металдың қатты күйге өту процесінде құйманың барлық масштабындағы сияқты, микрокөлемдерінде, яғни бөлек кристалдар шегінде де әртүрлі макро- және микроақаулары, химиялық құрамның (ликвация) әртектілігі пайда болады. Үлкен көлемдегі сұйық металдардың кристалдануы (құймада, дайындамада, құйылған бөлшектерде) күрделі физикалық және химиялық процестердің (жылу алмасу, конвекция, диффузия, газдардың бөлінуі, жаңа фазалардың пайда болуы және т.б.) кешенімен ілесіп жүреді. Қатаю кезіндегі көптеген металдардың көлемінің азаюы тұну қуысының пайда болуын, кеуектілікті, сонымен қатар кристалданған (ыстық) сызаттың және басқа макроақаулардың түзілуіне септігін тигізетін механикалық кернеуді болдырады.

Металлургиялық және құю өндірісіндегі іс-тәжірибеден белгілі болғанындай, сол бір маркалы болаттың қасиеті, тіпті оны алудың бірдей тәсілінде де, балқыту процесінің технологиялық ерекшеліктеріне байланысты болады. Мысалға, шихталық материалдардың (скрап, шойын, ферроқорытпалар) құрамы мен микроқұрылымы болаттың механикалық қасиеттеріне, әсіресе пластикалық көрсеткіштеріне әсер етеді. Жоғары көтерілген температурада *(сұйық металды термиялық уақытша өңдеуде)* балқыманы төздіру металдың сапасын елеулі жақсартады. Металдың алыну тарихына байланысты болатын

қасиетін, яғни күйінің термодинамикалық параметрлеріне жатпайтын қасиеттерін суреттеу үшін, соңғы жылдары әдебиеттерде *«металлургиялық түп негізіне тартушылық»* термині қолданылып жүр. Бірақ-та бұл термин бүгінгі күнге дейін жалпыға бірдей қабылданған мазмұнға ие бола алмады. Оны көбінесе, металдың бастапқы күйінен мұра етілгендей, химиялық құрамдары мен металл емес кірінділердің мөлшерлері ұқсас болғанда және металл әртүрлі микро- және макрокұрылымдарға ие болған жағдайларда қолданылады.

Көптеген жағдайларда, түп негізіне тартушылықтың бақыланатын әсері бәлкім, металдың химиялық құрамының әртүрлі болуына (түсті металдың кірінділеріне, еріген газдардың, сонымен бірге субмикроскопиялық металл емес кірінділердің мөлшеріне) байланысты болар. Металл құрамының әртүрлі болуы талдаудың техникалық әдістерін пайдаланған кезде байқалмайды, бірақ кристалданудың сипатына және осыдан барып металдың микрокұрылымына әсер етеді.

Қатты металл қасиетінің балқыманың кристалдану күйіне және кинетикасына тәуелді болуы, жалпы қатты металдың тепе-теңдіксіз күйде болатындығын дәлелдейді. Тепе-теңдіктің болмауы металдың балқымадан кристалға өту процесінің қатаю температурасына дейін балқытпаны суыту, кристалдау, қатты металдың суытылуы сияқты кезеңдерінің баяу жүруіне байланысты.

Әдетте, сұйық металдағы бөлшектердің қозғалысы тепе-теңдікке тез жетуге септігін тигізетіндей жоғары болады. Әйтседе, тәжірибелердің қорытындылары сұйық фазада тепе-теңдіктің жоқтығына негізделіп, сұйық және қатты металл қасиеттерінің өзара байланысын дәлелдейді. Анықталғанындай, гомогенді сұйық металл ерітінділерінде жаңа фазалардың (газдың көпіршіктері, металл емес кірінділер, кристалдану орталықтары) пайда болуы біршама кинетикалық тежелу арқылы жүреді. Бұған жиі байқалатын сұйық металдың газ тәрізді кірінділерімен (сутегімен, азотпен, оттегімен) қанығуы, балқу нүктесінен төмен балқымалардың асыра суытылуы және

т.б. дәлел бола алады. Осыған байланысты, тез суыту шарттарында қатты металда, металдың қасиетіне әсер ететін, элементтердің аса тепе-теңдіктегі мөлшері болуы мүмкін.

Бұл мөлшерлер, бұдан бұрынғы балқыманы ұзақ ұстаудың температурасына сәйкес деңгейде сақталады. Сонымен, оларды осы температурадан түп негізіне тартатындай етіп қарастыруға болады.

Бұл жағдайда, қатты және сұйық металл қасиеттерінің өзара байланысы процестердің (металдың дегазациясы, көміртегінің тотығуы, металл емес кірінділердің пайда болуы) заңдылықтарымен шартталады. Осымен қатар, балқымада құрылымдық қайта түзілудің баяулауына сәйкес, сұйық және қатты металл микроқұрылымдарының өзара байланысы болуы мүмкін. Егер, мұндай процестердің жылдамдығы зор болмаса, онда қатаю температурасына дейін суытқан кезде балқымада жоғары температуралық құрылымдардың элементтері сақталуы мүмкін. Мысал үшін, кристалдану кинетикасына және қатты металдың қасиетіне әсер ететін бөлшектердің орналасуының жоғары ретсіздігін айтуға болады.

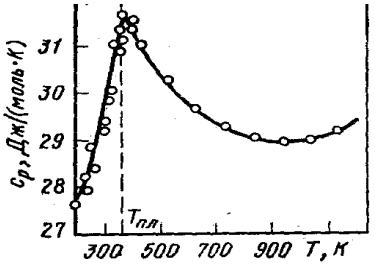
Металдық қорытпалардың тепе-теңдік микроқұрылымдарының пішінделуінің баяулауына мынадай: тұтқырлық гистерезисі (оның мәнінің үлгіні қыздыру кезінде және келесі суытқанда сәйкессіздігі), тұтқырлықтың тұрақты мәніне баяу жетуі, тығыздық пен тұрақты температурадағы басқа құрылымдық сезімталдық қасиеттері сияқты, тәжірибелік деректер куә бола алады.

Кристалдану процесінің өзінде кинетикалық қиындықтардың кездесуі кристалдану сипатына, сонымен бірге кинетикалық факторлардың ликвациясына – суыту жылдамдығына, кристалдану орталықтарының болуына, балқыманың конвекциясына және т.б. әсер етуімен дәлелденеді.

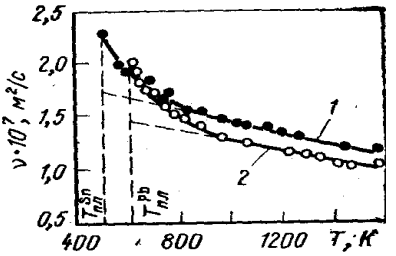
Температураның төмендеуі кезіндегі сұйық металдағы құрылымдық өзгерістерді, атап айтқанда, *кристалдану алдындағы* құбылыс айғақтайды. Бұл термин арқылы, балқу температурасына жақын жердегі балқыма қасиеттерінің жалпы

нормадан ауытқып өзгеруін белгілейді. Жалпы нормадан ауытқу деп, өте жоғары температураларда анықталған тәуелділік бойынша экстраполирленгеннен $\mathbf{T_{бал}}$-на жақын жердегі қасиеттерінің ауытқуын атайды. Осы жерде, қорытпалар үшін солидус пен ликвидус арасында температура интервалындағы екінші фазаның пайда болуына байланысты болатын кәдімгі ауытқу емес, толық гомогенді фазалардағы, мысалға, балқыма микроқұрылымының өзгерісімен байланысты келетін таза металдардағы тек ғана әсерлер (эффекттер) меңзеледі.

Анағұрлым зерттелген, ең оңай балқитын металдар үшін кристалдану алдындағы ауытқулардың (аномалиялардың) мысалдары 9.1, 9.2-суреттерде көрсетіліп отыр. Балқыту нүктесіне дейін суытылғандағы сұйық натрийдің және басқа металдарға да тән жылу сыйымдылығының ұлғаюы, температура төмендегенде құрылымдарының кейбір босаңсуы арқылы шартталған. Ол бөлшектердің тығыз шар сияқты орналасуы бар және байланыс энергиясы тіпті кристалдық торға қарағанда жоғары болатын аздаған микротопшалар санының азаюына және аз тығыздалған микротопшалардың ірілерінің саны бір мезетте көбеюіне байланысты.



9.1-сурет. Натрийдің жылу сыйымдылығының температурадан тәуелділігі



9.2-сурет. Қалайы (1) мен қорғасынның (2) кинематикалық тұтқырлығының температуралық тәуелділігі

Мұндай босаңсу бөлшектердің қосымша үдемелі еркіндік дәрежесінің және олардың жылу сыйымдылығына сәйкесінше

беретін үлесінің артуына әкеледі. Температуралық (500÷600 К балқу нүктесінен жоғары) қалыпсыздықтың (аномалияның) аймағы және сұйық натрийдің құрылымдық тұрақсыздығы жеткілікті түрде кең. Оны құрылымдық бірліктер өлшемдерінің артуымен түсіндіруге болады және температура төмендеген кезде сұйық металдың тұтқырлығы қалыпсыз түрде артады.

Ағыстың құрылымдық бірліктері өлшемдерінің көбеюі арқылы температураны төмендеткендегі сұйық металдар тұтқырлығының қалыпсыз көбеюін де түсіндіруге болады (9.2-сурет). Балқыманың қоймалжың аққан кезіндегі ірі микротопшалары белгілі дәрежеде коллоидтық бөлшектерге сай келеді, барлығының тұтқырлықтары жоғарылайды. Мұндай көрсеткіштерге негізделген есептер микротопшаларға кіретін (балқу температурасы 10÷30 % дейін) бөлшек үлесін бағалауға мүмкіндік береді. Бұл топшалар ондық және жүздік топшалардан құралған.

Сұйық металдардың басқа да – тығыздық, электрлік кедергісі, магниттік қабілеттілік және т.б. құрылымдық-сезімталдық қасиеттері үшін де кристалданудың алдындағы қалыпсыздықтар тән. Кристалдануды қарастырғанда, қатты және сұйық металдардың қатаю температурасы аймағындағы микрокұрылымдарының жақындығы туралы сұраққа көп көңіл бөлінеді. Егер балқымада болашақ кристалл торының өзіндік бөліктері (фрагменттері) іспеттес кристалл тәрізді микротопшалар болса, онда бұл топшалар кристалданудың орталықтары айналып, кристалдану кинетикасына және дайын металдың құрылымына негізді түрде әсер етеді.

Жоғарыда айтылғандар, мұндай мүмкіншіліктерді растайтын болса керек. Сұйық металдардың терең аса суытылуының фактілерімен қоса және бірінші кезекте, бөлшектер арасындағы бағытталған коваленттік байланыстары бар қорытпалар гомогенді балқымаларда кристалдану орталықтарының жоқтығын айғақтайды. Бұл сұрақтарды шешу үшін металдардың кристалдану кинетикасын қарастыру қажет.

Балқу температурасынан суытылған толық гомогенді сұйықтықта, флуктуацияның салдарынан түзілетін жаңа фазалардың өскіндерінің пайда болуымен қатаюы басталады.

Бұл процесті *гомогендік өскіндердің түзілуі (тез арада немесе көлемдік кристалдану*) деп атайды. Қатты беттің болуынан (ыдыс қабырғасы, кірінділер және т.б.) кристалдану төс етегінде сияқты осы бетте өскіншектердің пайда болуымен басталуы мүмкін. Бұл процесті *гетерогенді өскіндер түзілуі* деп атайды. Алғашқыда, өскін сфералық пішінге ие деп қабылдаймыз. Олай болса, Гиббс энергиясының өзгеруі оның (AG) түзілуі кезінде мына теңдеумен анықталады:

$$\Delta G = 4/3\pi\left(\rho/M\right)r^3\left(G_{Кат} - G_{Суй}\right) + 4\pi r^2\sigma \qquad (9.1)$$

мұндағы $\mathbf{G_{Қат}}$ және $\mathbf{G_{Сұй}}$ – қатты және сұйық металдың қатаю температурасындағы сәйкесінше Гиббстің мольдік қуаты;
r – өскіннің радиусы (флюктуацияның); **ρ** – қатты металдың тығыздығы; **M** – металдың мольдік салмағы; **σ** – қатты және сұйық металдың шекарасындағы – фазааралық керу (тарту). Балқу нүктесінен төмен температурадағы **r** – радиустан **ΔG** тәуелділігі. Өлшем **i** $\mathbf{r_{КР}}$ – межеден кем өскіндер үшін Гиббс қуатының төмендеуі **r** – радиустың азаюына сәйкес болады. Солай болғандықтан, мұндай өскіндер өздігінен «балқиды» және жоғалады. Тек өлшемі $\mathbf{r_{КР}}$ -ден артық өскіндер ғана тұрақты, әрі қарай өсуге қабілетті болып табылады. Себебі олар үшін **G**- азаюы олардың өлшемінің ұлғаюына сәйкес. Радиус **r** = $\mathbf{r_{КР}}$ болған кездегі $\mathbf{r_{КР}}$ шамасын, мына шарттан – $\left(\partial\Delta G/\partial r\right)_{p,T} = 0$ кәдімгі жолмен анықтауға болады:

$$r_{КР} = \left(2\sigma M\right)/[\left(G_{Суй} - G_{Кат}\right)\rho] \qquad (9.2)$$

Кристалдану кезіндегі Гиббс қуатының өзгеруін жылулық $\mathbf{\Delta H_{бал}}$, балқу энтропиясы $\mathbf{\Delta S_{бал}}$ арқылы былай өрнектейміз:

$$\left(G_{Суй} - G_{Кат}\right) = \Delta G_{бал} = \Delta H_{бал} - T\Delta S_{бал}$$

Асыра суыну дәрежесінің шамалы мәндерімен дәлелденетін

$\mathbf{\Delta T = T_{бал} - T}$ $\mathbf{\Delta H_{бал}}$ және $\mathbf{\Delta S_{бал}}$ температурадан тәуелділігін елемегенде, төмендегі арақатынасты аламыз:

$$\Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T\frac{\Delta H_{бал}}{T_{бал}} = \frac{\Delta H_{бал}\Delta T}{T_{бал}} \qquad (9.3)$$

Бұл арақатынасты қолдана отырып, (9.2) өрнегінен төмендегіні аламыз:

$$r_{КР} = \frac{2\sigma MT_{бал}}{\rho \Delta H_{бал} \Delta T} \qquad (9.4)$$

Асыра суыту дәрежесінің артуымен $\mathbf{r_{кр}}$ сандық мәні қатты азаяды және сұйық металдар үшін ең жоғары қол жеткізілген шамасында $\Delta T = 200 \div 500$ К (9.1-кесте) $\mathbf{r_a}$ – металл атомдарының радиусы $(5\div10)\mathbf{r_a}$ құрайды. Атап айтқанда, темір үшін $\Delta T = 280$ К болғанда, $\mathbf{r_{КР}}$=1,3 нм тең болады.

9.1-кесте

Сұйық металдардың қол жеткізілген ең жоғары (максимум) аса салқындауы (әртүрлі авторлардың деректері бойынша)

Металл	ΔТ, К
Ag	250/227
Au	190/230
Cu	180÷218/236
Ni	290/319, 470
Co	310/330, 480
Fe	280, 420/295, 550
Ескерту. Алымындағысы 2÷200 г салмақты үлгілер үшін, бөліміндегісі – 1÷100 мкм диаметрлі тамшылар үшін.	

Мұндай өлшемді өскіндер бірнеше жүз бөлшектен тұрады (9.2-кесте). Өнеркәсіптік жағдайларда кристалдануда аса суытуды бірнеше ондық градустан арттырмайды. Осындағы межелік өскіндердің өлшемдері $10^{-8}\div10^{-7}$ м құрайды, ал ондағы бөлшек саны $10^5\div10^6$ жетеді.

Кристалдық өскіндер (дәнекшелер) дұрыс сфералық пішіндерге ие бола алмайды, себебі кристалдың әртүрлі жақтарындағы бөлшектердің әртүрлі тығыздығының салдарынан осы жақтардың беттік энергиясы әртүрлі. Сонымен, жаққа орталықтанған **γ-Fe** үшін, бұл айырма 15 % жетеді. Кюри –

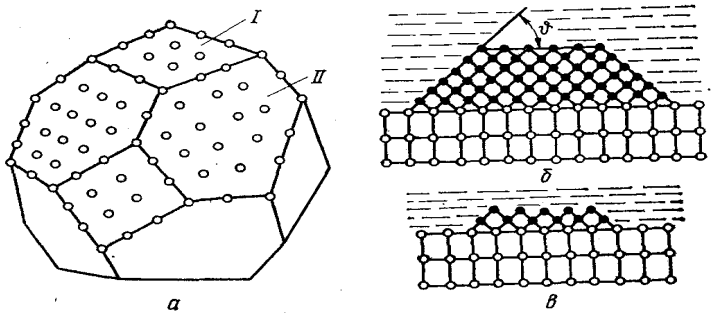
Вульфтың теоремасына сәйкес, кристалдың тепе-теңдік пішіні, Гиббстің минимум қуатына сәйкес болып, $\sigma_i/h_i = const$ қатынасы арқылы анықталады (σi – i-жақтағы беттік қуаты; h_i – кристалл центрінен осы жаққа дейінгі арақашықтығы). Ж.О.Т. тормен өскіннің мүмкін құрылымы 9.3, а-суретте көрсетілді. Сфералық емес өскіндер үшін (9.4) теңдеуін өскін пішініне тәуелді және көбіне бірге жақын көбейткішпен толықтыру керек. Атап айтқанда, егер, $r_{КР}$ символымен текше қабырғасының ұзындығының жартысын белгілесе, текше пішінді өскін үшін бұл көбейткіш бірге тең.

Өскіннің пайда болуының межелік өлшемін – $\Delta G_{КР}$ (9.1), (9.4) – теңдеулерінен табамыз:

$$\Delta G_{КР} = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3 T_{бал}^2 M^2}{\rho^2 \Delta H_{бал}^2 \Delta T^2} \qquad (9.5)$$

Көрсетілгендей, егер жаңа фаза қатты бетті жеткілікті жақсы ылғалдандырса, гетерогендік өскін пайда болу кезінде межелік өскіншектің пайда болу жұмысы – $AG_{КР}$ елеулі азаяды.

Кристалдық өскіндердің астыңғы қабаттағы мүмкін болатын құрылымы 9.3, б-суретте көрсетілген.



9.3-сурет. Кристалдық өскіндердің құрылымы:
а – гомогендік; б – гетерогендік; в – екіөлшемді;
I және II – (110) және (111) жазықтықтары

Барлық бұрыштарда $\upsilon - 180^0$ кем, $\Delta G_{KP} < \Delta G_{KP}$ болғанда, яғни гетерогендік өскіннің пайда болуы аз энергетикалық шығынды талап етеді. Мысалы, $\upsilon = 45^0$ кезінде (9.3, б-сурет) $\Delta G_{KP} = 0{,}058\ \Delta G_{KP}$. Қатты бетте көлемді үш өлшемді өскіндердің пайда болуымен қатар сұйықтық көлемінен айырмашылығы жалпақ, екі өлшемді тұрақты өскіндер пайда болуы мүмкін. (9.3, в-сурет).

Олардың қалыңдығы 1÷3 атомдық қабатты құрайды және металдың кристалдық торының параметрінен артпайды. Есепке сәйкес, 9.3-суретте көрсетілгендей, көлемділерге қарағанда, екіөлшемді тұрақты өскіндердің пайда болуына жұмыс аз жұмсалады.

Екіөлшемді өскін (9.3, в-сурет) үшөлшемдінің бөлігін (негізін) құрайды (9.3, б-сурет), яғни кішілердің есебінен пайда болады. Бірақ көбірек жиі флюктуация болғанда пайда болады. Сондықтан әдетте гетерогендік өскіннің пайда болуы көбінесе екіөлшемді өскіннің пайда болу нәтижесінде жүзеге асады.

Гетерогендік кристалданудың келесі ерекшелігін атайық. Атомдардың орналасуындағы конфигурация сәйкестігінің толық еместігі салдарынан дән және төс етегі (төсеніш орталығы) кристалл торларының беттік қабаттары деформацияланады. Бұл тордың деформация қуатының $\boldsymbol{E}$ шамасына дәннің пайда болу жұмысын ΔG_{KP} арттырады.

Егер $\Delta G_{KP} + E$ қосындысы ΔG_{KP}-ден аз болса, онда өскіндердің гетерогендік пайда болуы гомогендікке қарағанда жеңіл жүреді, басқаша айтқанда қатты төсеніштің болуына қарамастан гомогенді өскін жасалу айтарлықтай дамиды.

Сұйық металдардағы атомдардың микротоптары кристалданудың қаншалықты орталығы болатындығын анықтаймыз. Осы $10^2 \div 10^3$ бөлшектерді қосып алатын микротоптардың өлшемдері тек ғана үлкен салқындатуларда ғана тұрақты өскіндердің өлшемдеріне жақын және балқу температурасына жақын жердегі r_{KP} едәуір аз болады. Сонымен аз салқындатуларда осындай микротоптар көлемді кристалдану орталығы бола алмайды. Мұны кристалдану орталықтарының болмайтындығымен металдардың терең салқындатылу фактісі де куәландырады. Одан басқа, тып-тығыз қалай болса, солай орналасуға сәйкес келетін микротоптардағы бөлшектердің

орналасуы осындай топтардың шет жақтарында бөлшектердің тәртіптелген конфигурациясымен шекарасы жоқ болатындай көрінеді. Мысалы, 9.3, *а*-суретте көрсетілгендей, соның салдарынан осындай пайда болатынның әрі қарай өсуі қиындайды. Сөйтіп сұйық металдардағы құрылымдық пайда болулар гомогендік өскін жасауды бастамайды. Олар тіпті кристалдануды тежеуі мүмкін, себебі өскіндердің пайда болуы мен олардың өсуі, қосымша энергетикалық шығынмен байланысты бола отырып, осындай микротоптардың алдын-ала ыдырауын талап етеді.

Десек те, гетерогендік екіөлшемді өскіндердің аз өлшемдерінде кристалл жазықтардың фрагменттері немесе атомдардың тізбегі түріндегі микротоптардың болуы кейбір жағдайларда өскін жасалуды жеделдетеді. Осы сұрақтар бойынша гетерогендік өскіндердің өлшемдерін дұрыс санаудың қиындығына байланысты, сандық деректер болмайды.

Межелік өлшемді өскіндердің пайда болу қарқындылығы, яғни олардың түзілу саны уақыт бірлігіндегі көлем бірлігіне өтпелі жағдай теориясының шеңберінде өскіндердің концентрациясының (**C***) энергетикалық кедергі (барьер) арқылы олардың өтуінің жиілігіне (***f****) көбейткенге тең:

$$\upsilon = C^* f^* \tag{9.6}$$

Өтпелі жағдай теориясына сәйкес, өскіндердің тепе-теңдік концентрациясы **C*** олардың жасалу жұмысымен ΔG_{KP} мына теңдеу арқылы байланысты:

$$C^* = Be^{-\frac{\Delta G_{KP}}{k_Б T}} \tag{9.7}$$

Мұндағы: **B** – өскіннің құрылымына байланысты болатын тұрақты. Кинетикалық көбейткіш ***f**** өскіннің бетіне бөлшектердің қарапайым қосылу актілерінің жиілігімен анықталады. Бұл актілер бөлу шекарасындағы активациялық кедергілерді **E** еңсеру арқылы қатар жүреді, ол мына төмендегі теңдікті қабылдауға мүмкіндік береді:

$$f^* = Ae^{-\frac{E}{k_Б T}} \tag{9.8}$$

мұндағы **A** – балқыма табиғатына тәуелді тұрақты. **E** – шамасын әдетте, балқымадағы өзіндік диффузияның қарқындату қуатына тең етіп қабылдайды. Ал, ***f**** - бөлшектер қозғалғыштығының сипаттамасы болып табылады.

(9.6) ÷ (9.8) теңдеулерінен алатынымыз мынау:

$$\upsilon = ABe^{-\frac{-E}{k_Б T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{кр}}{k_Б T}} \qquad (9.9)$$

Температура түскенде бөлшектің қозғалғыштығы, яғни ***f**** - шамасы монотонды төмендейді. **C*** - температураға тәуелділігі күрделірек.

(9.5) өрнегінен ΔG_{KP} шамасын (9.7) өрнегіне қоя отырып, алатынымыз:

$$C^* = Be^{-\frac{D}{T\,(T_{бал} - T)^2}} \qquad (9.10)$$

Аздаған салқындатуда **T** температура төмендегенде **C*** көбейеді, себебі экспоненттегі $(T_{бал}-T)^2$ көбейткіштің өсуі температураның азаюымен орнына келмейді.

Төмен температураларда **T** көбейткіштің әсері күштірек, сондықтан температура $T=T_{бал}/3$ түскенде, **C*** ең жоғары қарқынмен өзгереді. Ол мықты салқындатуға $\Delta T'=0{,}67\ T_{бал}$ сәйкес келеді.

T температураға ***f**** тәуелділігінің есебі **V** шамасын біршама көтереді. Сөйтіп, қисықтағы максимум $\upsilon = f(\Delta T)$ бөлшектердің қозғалғыштығының азаюымен ғана емес, сонымен қатар аса салқындатудағы өскіндер өлшемдері концентрациясының азаюымен де байланысты екен.

Тәжірибе барысында қол жеткізілген салқындатудың ең жоғары дәрежесі **ΔT'** едәуір аз және көптеген таза металдар үшін ~$0{,}2\ T_{бал}$ аспайды.

Осы салқындатуларда **υ** шамасы 10^5 $см^{-3} \cdot с^{-1}$ жетеді және айтарлықтай дәрежеде температураға байланысты болады.

9.2-кестесінен көрініп тұрғанындай, $-d\lg\upsilon/dT$ тең болатын температуралық коэффициент υ $0{,}2 \div 0{,}9\ К^{-1}$ тұрады, яғни температураның 1 К азайғаны **υ** -ді 2–8 есеге көбейтеді. Көлемнің **v** температураға тәуелділігінің сондай күштілігі ірі

үлгілер мен майда тамшылар үшін сұйық металдардың ең жоғарғы салқындатылуының бір-біріне жақын шамаларын түсіндіруге мүмкіндік туғызды (9.1-кесте).

9.2-кесте

$\upsilon=10^5$ см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$ кезіндегі сұйық металдардағы кристалды өскіндердің гомогендік пайда болу процесінің параметрлері

Металл	ΔT, K	σ, МДж/м^2	$-d\lg\upsilon/dT$, K^{-1}	n*
Hg	52	23	0,88	400
Sn	122	59	0,39	270
Ag	253	143	0,201	470
Cu	277	200	0,193	480
n – өскіншіктегі бөлшектердің саны.				

Тәжірибелерде әдетте, **υ** жылдамдықтың өзі ғана емес, сонымен қоса бірінші өскін пайда болуының орташа уақыты да ($\bar{\tau}$) белгіленеді, себебі қысқа уақыт ішінде, оның үлкен жылдамдықпен өсуінде металдың барлық көлемі кристалданады. Орташа уақыт $\bar{\tau}$ шамасы жылдамдықпен де және металдың **V** көлемімен де мына арақатынаспен $\bar{\tau}=\upsilon V$ байланысты. Осы арақатынастан **υ** = 10^5см$^{-3}$ с$^{-1}$ тең болғанда, радиусы ~300 мкм сұйық металдың тамшысы үшін уақыт $\bar{\tau}$=10 с тең болады. Массасы 100 г металдың көлемі үшін орташа уақыттың $\bar{\tau}$ осындай шамасы азғантай жылдамдықпен **υ** = 1см$^{-3}$ с$^{-1}$ жүзеге асырылады. Жоғарыда көрсетілген температуралық коэффициенттер үшін υ жылдамдықтың осылай түсуіне 5÷25 К температураға салқындатқанда қол жеткізіледі.

Сонымен, сұйық металдың көлемінің азына да көбіне де өскіннің гомогенді пайда болуының нәтижесінде кристалдану жақын және жеткілікті терең салқындатуда жүреді. Сондықтан ірі үлгілердің эксперименттеріндегі аздаған салқындатуларды ыдыстың қабырғасында, металл емес қосындылардағы және басқа кристалдану орталықтарындағы гетерогендік өскіндердің пайда болуымен байланыстыру керек.

Кристалдардың өсу кинетикасы

Жаңа фазаның пайда болған өскіні заттың бөлектеген бөлшектері сияқты олардың топтарының да қосылуының нәтижесінде өсуі мүмкін. Дегенмен, заттың кейбір бөлшектері кристалдың дұрыс қырына түсіп, тиімсіз энергетикалық жағдайға қалып отырады. Оның себебі, қатты беттің атомдарымен тек ғана бір байланыс арқылы өзара әрекеттесуінде екен. Бір бөлшектің бекітілуі қатты беттегі ақаудың, мысалы, бұрандалы дислокацияның болуында ғана мүмкін. Осындай дислокацияның шыңында жақын көршілестердің саны 2÷3 есе өсіп отырады. Ол жалғыз бөлшектің кристалмен байланысының беріктігін көтереді. Егер тордың ақауы кристалл өскен сайын жоғалмаса, онда біртіндеп қосылудың нәтижесінде кристалдың үздіксіз өсуі әбден мүмкін. Бірақ осы механизмнің негізінде тәжірибеде байқалатын кристалдану фронтының (10^{-2} см/с-ден 10÷50 м/с-ға дейін) орын ауыстыру жылдамдығының барынша көптігін түсіндіруге болмайды. Бағалау бойынша қатты металдың 1 см^2 бетіне ~10^{15} бөлшек орналасады, сондықтан кристалданудың 1 см/с сызықтық жылдамдығында және атомдардың 10^{-8} см өлшемінде моноқабат 10^{-8} с ішінде қалыптасады.

Бетке, мысалы дислокацияның шыңына бөлшектердің кезек-кезегімен қосылуының жеке дара қосылу акті тербеліс кезеңінің, яғни ~10^{-12} с аз уақытта жүрмейді. Осы жағдайда 10^{15} бөлшектердің орналасуына $10^{15}\div10^{-12}$ = 1000 с уақытты керек етеді, ол тәжірибелік шамадан $10^3/10^{-8}$ = 10^{11} есе көп. Кристалданудың бақыланған жылдамдықтары тек ғана көп бөлшектердің бірмезгілде қосылуында, яғни өздеріне тән беттік өскіндердің пайда болуының нәтижесінде ғана қамтамасыз етілетіндігі анық.

Кристалл бетінде екімөлшемді өскіндердің біртіндеп пайда болуының нәтижесінде кристалдың өсу кинетикасы, жоғарыда қарастырылған кристалданудың орталықтарының пайда болу кинетикасына әбден ұқсас және (9.9) теңдеуіне сәйкес өрнектеледі. Бұның сандық айырмасы біртекті (гомогендік)

өскін жасаудың ең жоғары жылдамдығына **υ** қарағанда, кристалл өсуінің ең жоғары жылдамдығы $\upsilon_{кр}$ аз салқындатылғанда қолжетімді болғандықтан. Өскіндердің гетерогендік пайда болуында кері арақатынаста болуы мүмкін. Температуралық тәуелділіктердің $\upsilon_{кр}$ және **υ** өзара орналасуын талдай отырып, әртүрлі балқымалардың, кесектердің (слитков) микро- және макроқұрылымдардың кристалдану ерекшеліктерін сапалы түсіндіруге болады. Таза металдардың әйнек тәрізді күйге өтуінің қиындығы бөлшектердің жоғары қозғалғыштығымен түсіндіріледі. Соның салдарынан $\upsilon_{кр}$ және **υ** үлкен болады. Сондықтан бірде-бір өскін пайда болып үлгермесін деп, ал пайда болған жағдайда қатты өсіп кетпесін деп металды тез суыту қиынға соғады.

Тотықты, әсіресе жоғары кремний тотықтары бар балқымалар үшін, әйнек тәрізді күйге өту біршама оңай жүреді. Бұл осыған ұқсас балқымалардағы диффузияның анағұрлым қарқынды қуатымен түсіндіріледі және сондықтан $\upsilon_{кр}$ мен **υ** аз болады. Осының салдарынан, кристалдану жылдамдығы нөлге дейін төмендейтін температураға дейін балқыманы салқындатуға болады. Металдың салқындау жылдамдығын көбейткенде межелік күйдегі өлшемі бар бірінші өскіндер төмендетілген температураларда пайда бола бастайды. Осында олардың пайда болу қарқыны жоғары, атап айтқанда бұл **v** ең жоғары шамаларының аясы болуы мүмкін.

Осы температураларда өскіндердің өсу жылдамдығының аздығын да ескеру керек, себебі $\upsilon_{кр}$ ең жоғары шамасы салқындатудың аз шамасына сәйкес келеді. Осыған байланысты, тез салқындату режимінде кристалданудың өсуі тежелген көптеген орталықтары пайда болады. Осының нәтижесінде металл, көмекші қасиеттері көтеріңкі деңгейдегі майда кристалды құрылымға ие болады.

9.1. Аморфтық металл (металл әйнектер)

Белгілі болғанындай, сұйық металдар оңай кристалданады. Дегенмен, соңғы он жылдықта аморфты күйдегі бірқатар

металдар мен оның қорытпалары тәжірибе барысында тез суыту жолымен алынды. Аморфтық металды алу үшін шынықтырудың (көбіне $>10^4$ К/с) жылдамдығы жоғары болуы қажет. Сұйықтықтың көлемінде бірде-бір өскіннің межелік өлшемі түзілмегенде ғана, сондай тез суытудың межелік жылдамдығында ($\omega=dT/dx$) толық аморфтану жүреді. Аморфтанудың айтарлықтай пайдалы және қатаң емес критерийі салқындатудың ең аз жылдамдығы $\boldsymbol{\omega_{min}}$ болып табылады. Осы аз жылдамдықта пайда болған кристалды фазалардың санын анықтауға мүмкіндік болмайды немесе ол қандай да бір аз шамадан аспайды. Осы критерийдің пайда болу жылдамдығының шектелуін ғана емес, өскін өсуінің шектелуін де, яғни өскіннің өсу жылдамдығы аздығының салдарынан балқыманың көп бөлігінің аморфтану мүмкіндігін ескертеді.

Балқу температурасынан төмен тез салқындатуда және тежелген кристалдануда балқыманың тұтқырлығы (қоймалжыңдығы) үздіксіз қатқанға дейін көтеріледі. Осындағы әйнектенудің $\mathbf{T_д}$ температурасы $\sim10^{12}$ Па·с. тұтқырлыққа сәйкес болады. 9.3-кестеде бірқатар металдар үшін салқындатудың межелік кезеңдегі жылдамдықтары $\boldsymbol{\omega}$, сонымен қатар ликвидус $\mathbf{T_л}$ және әйнектену $\mathbf{T_д}$ температуралары берілген.

9.3-кесте

Аморфтық металдардың кейбір сипаттамалары

Қорытпаның құрамы	$T_л$, К	$T_д$, К	ω, К/с
Ni	1725	425	$3 \cdot 10^{10}$
Te	723	290	$3{,}2 \cdot 10^{6}$
Ge	1210	750	$5 \cdot 10^{5}$
$Fe_{83}B_{17}$	1448	760	10^{6}
$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	1419	818	$1{,}8 \cdot 10^{5}$
$Fe_{80}P_{13}C_{7}$	1258	736	$2{,}8 \cdot 10^{4}$
$Ni_{62,4}Nb_{37,6}$	1442	945	$1{,}4 \cdot 10^{3}$
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	916	602	120

Осы кестеден Байқағанымыздай, таза, әсіресе ковалентті байланысы аз металдар (никель) үшін $\boldsymbol{\omega}$ шамасы өте көп

(~ 10^{10} К/с). Дегенмен, кейбір екі еселенген және үшеселенген балқымалар, атап айтқанда палладийдің негізіндегі балқымалар салқындатудың біршама көп емес – 102÷103 К/с жылдамдықтарында аморфтанады. Төмен температуралық эвтектика жасаушы металлоидтары бар өтпелі металдардың балқымалары көбіне аморфты күйге өтуге бейімді келеді.

Тез шынықтыру үшін жоғары жылу өткізгіштігі бар астындағы төсеніштен (төс етегімен) балқыманың түйісуі қажет. Балқыманың тоңазытқышпен жанасуы (контакт) оның біршама жоғары жылдамдықтағы (~100 м/с) қозғалысында жүреді және балқыманың жұқа қабыршағын жасай отырып, тоңазыту жылдамдығын көбейтеді. Осы уақытта, тез шынықтырудың көптеген тәсілдері жасалып отыр, соның ішінде үздіксіз таспа немесе сым алуға мүмкіндік беретіндері де бар. Тоңазытудың 10^8÷10^{10} К/с дейінгі ең жоғары жылдамдықтары металды астындағы төсеніштің бетіне тамшыны екпінді толқынның көмегімен шашу арқылы (ату әдісі), немесе балқыма тамшысын екі плитаның арасында жапыру арқылы («балға мен төс» әдісі) қол жеткізіледі.

Дифракциялық әдістің көмегімен қатты аморфты металдардың құрылымының балқымалар құрылымына жақындығы анықталды, яғни құрастырылғандарға ұқсас кристалдары болмайды. Сұйық металдардағы сияқты, аморфты металдағы бөлшектердің орналасуы негізінен қатты сфералардың тығыз бейберекет ретсіз орналасуына жиі сәйкес келеді. Диаметрі бірдей сфералар үшін осындай оралу таза аморфты металдардың жақсы моделі болып табылады. Металл-металлоид түріндегі аморфты балқымалар үшін кристалдарға тән жақын тәртіп қатарының жоғары дәрежесі анықталды. Металлоидтың әрбір атомы тек ғана металл атомдарымен қоршалған. Одан басқа, мысалы мынадай $Me_{80}X_{20}$ (X – элемент P, Si, B, Ge) түрдегі балқыма үшін, металлоидтың координациялық саны Z_x және Me мен X атомдарының орташа арақашықтығы құрамы жағынан – **Me_3X** жақын кристалды қосылыстар үшін осындай параметрлері бойынша жақын екендігі табылды. Дегенмен бұл нәтижелер балқыманың құрылымдық тәртіптілігі туралы емес, тек ғана химиялық тәртіптілігі туралы анықтама береді. Тіпті, **Z=12** тең болғандағы өлшемі бірдей сфера үшін әртүрлі

конфигурация жасай отырып, жақын көршілес атомдардың орналасуы әртүрлі болуы мүмкін. Аморфтық металдар үшін координация санының аздығы (Z_x=8,5÷9,0), металлоидтың орталық атомының айналасына металдың жақындау атомдарының конфигурациясын одан да көп жасауға мүмкіншілік береді. Сөйтіп осы балқымалар химиялық жағынан кристалдарға тым ұқсас болғанымен, топологиялық тұрғыдан қарағанда, олардан айтарлықтай өзгешелігі бар.

Бұл өзгешелік микрокристалды моделдердің аморфты балқымалардың құрылымын жазып көрсетуге жарамсыздығын анықтайды. Металл-металлоид түріндегі аморфты балқыманы жеңілдетіп, металл атомдарының құрамы ретінде қарастыруға болады. Ондағы металлоид атомдары ең көп қуыстықты алатын тығыз тәртіпсіз (хаосты) орналасу болып табылады. Металлоид атомдары бос қуыстарды толтыра отырып, құрылымды тұрақтандырады.

Осындай сызба жеткілікті дәл болмайды, себебі атомдар мен бос қуыстардың белгілі бір арақатынасын білдіреді. Металлоид атомдарын орналастыру үшін әдетте, металды құрам құрылымының қандай да бір трансформациясы, оның жұмсартылуы қажет екендігін есептеулер көрсетті. Ол үшін металлоидтың төңірегіндегі металл атомдарының аздаған ығысулары жеткілікті ме, әлде барлық құрылымды қайта құру керек пе деген сұрақтар осы таңға әлі шешілген жоқ.

Сонымен қатар, балқымадан тез шынықтырылып алынған аморфты металл құрылымы тұрақты болып табылмайтындығын атап өту керек. Бұл кристалдану температурасына $\mathbf{T_д}$ жақын температурада күйдіргенде балқыманың көптеген қасиеттерінің (жылу сыйымдылығы, тығыздығы, механикалық және магниттік қасиеттері) айқын өзгеруінде көрініс тауып отыр. Аморфты металды төмен температуралық күйдіру процесінде атомдық таратылу бөлшектердің тәртіптелу дәрежесін біршама көтере отырып, аздап өзгеретіндігін рентгенқұрылымдық талдау көрсетіп отыр. Бұл бос көлемнің азаюын және ішкі шиеленісті түсіреді, сонымен қатар аморфты металдың басқа да қасиеттерін өзгертеді. Байланыстары ковалентті сипатымен шартталатын, металл-металлоид атомдарының кристалға ұқсамайтын

микротопша-ларының жоғары тұрақтылығы кристалдардың пайда болуын қиындатады. Кристалдар пайда болғанда айтарлықтай құрылымдық қайта құрулар мен бөлшектердің байланысты үзетін орын ауыстырулары жүреді.

Осы айтылғандар (9.9) теңдеуіндегі **E** активация қуатының қатты көбеюіне және сәйкесінше кристалдану орталықтарының пайда болу қарқынының азаюына әкеп соғады. Сондықтан бөлшек аралық байланыстары берік немесе қатты балқымалар: қиын балқитын металдардың балқымалары (Ta, Zr, Mo, Ti, W, Nb және басқалары), сонымен қатар, құрамында металлоидтары бар (C, P, Ge) немесе интерметаллоидты қосылыстар жасайтын элементтер, (B Si және басқалары) оңай аморфтанады. Біршама әлсіз бөлшекаралық байланысы бар жеңіл балқитын металдарды (Na, K, Pb, Sn) аморфты күйге өткізу бәрінен қиын. Аморфты металдардың құрылымының ерекшеліктері өзгешелікті және олардың кейбір құрылымдық-сезімталдық қасиеттерін (механикалық, электрлік, магниттік, коррозиялық) талап етеді.

Органикалық емес әйнектердің көбіне қарағанда, аморфты металдардың айырмашылығы, олар әдетте, жоғары иілімділігімен ерекшеленеді. Жіңішке аморфты ленталар майыстырғанда түрін үшкір бұрыш жасалғанша дейін жақсы деформацияланады. Кристалды балқымалардан айырмашылығы, жоғары иілімділік жоғары беріктікпен және қаттылықпен жиі сәйкес келеді. Сөйтіп, жоғары көміртекті аморфты Fe – Mo – Cr – C жүйе болаттарының (әдеттегі өкілі $Fe_{54}Cr_{16}Mo_{12}C_{18}$)* беріктігі 3800 МПа дейін созылады және Виккерс бойынша қаттылығы 1200 бірлікке дейін барады.

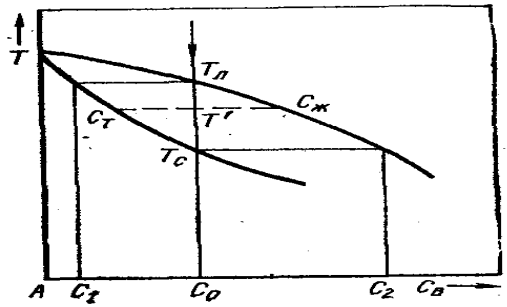
Бұл кәдімгі жоғары берік болаттардың шамасына қарағанда, едәуір жоғары. Аморфты металдар магниттік шығындарының деңгейі төмен болғандықтан, магниттік жұмсақ материалдарға жатады. Бұл жоғары механикалық беріктігімен үйлесе отырып, магнитті аморфты балқымаларды күшті трансформаторларға қолдану үшін, оның магнитті экрандарын және тағы басқаларын жасағанда қажетті келешегі бар материал болып табылады. Аморфты металдың өзіне тән ерекшелігіне, оның көтеріңкі коррозиялық тұрақтылығы жатады. Темір, кобальт және никель негізіндегі, құрамында хром және фосфоры

бар аморфты балқымалардың әртүрлі ортада коррозиялық жылдамдығы төмен болады. Жоғары коррозиялық тұрақтылықтың себебі бір фазалық аморфты балқыманың бетінің біркелкі болмауынан, түйірінің және басқа ақауларының жоқтығынан болып отыр. Осылар микрогальваникалық жұптардың жасалуын болдырмайды және жоғары қорғаушы қасиеттері бар пассивирлейтін қабыршақтың пайда болуына ықпалын тигізеді.

9.2. Қорытпалардың кристалдануы

Қорытпалардың қатаюының таза металдардан өзгешелігі $\mathbf{T_л}$ – ликвидус нүктесінен $\mathbf{T_с}$ – солидус нүктесіне дейінгі кейбір температуралық интервалда жүреді. 9.4-суретте көрсетілген, күйдің диаграммасымен тепе-теңдік жүйесінің шартында бөлінетін қатты фазаның құрамы $\mathbf{C_1}$-ден $\mathbf{C_0}$ дейін, ал балқыманың құрамы – $\mathbf{C_0}$-ден $\mathbf{C_2}$ дейін өзгереді. Құрамның өзгеруі өскіншектің пайда болу процесін түсіндіруді өте қиындатып жібереді, яғни өскіншектер өлшемдері бойынша ғана емес, құрамы бойынша да өзгешеленіп өзгереді.

Қорытпалардағы кристалдану орталықтарының гомогенді сияқты гетерогенді түзілуінің ең басты ерекшелігі, сұйықтықтың орташа құрамынан өскіндер құрамының айырмашылығы болып табылады. 9.4-суреттен байқалғандай, $\mathbf{C_1}$ құрамымен алғашқы өскіншектердің пайда болуы үшін, **А** компонентімен байытылған, құрамның елеулі флюктуациясы қажет.



9.4-сурет. Қатты және сұйық фазалардың тепе-теңдік құрамдарының арасындағы өзара байланыс

Бұл қосымша диффузиялық тежеуді болдырады және осындай флюктуацияның түзілу қарқындылығын барынша едәуір төмендетеді. Осыған байланысты, таза металдарға қарағанда, қорытпалар асыра суынуға өте бейім келеді.

Бірақ та көптеген қорытпалар үшін тәжірибелер көрсеткеніндей, ең жоғарысына жеткен асыра суытудың дәрежесі аз. Мұны түсіндіру үшін, орташа құрамы бар, термодинамикалық тұрақсыз және көп мөлшерде пайда болатын гетерогендік флюктуацияларды айтуға мүмкін. Алайда, кинетикалық шарттардың салдарынан, гетерогендік флюктуациялар біршама уақыт аралығында болып, кристалданудың өзіндік гетерогендік орталықтары есебінде қызмет етеді. Астындағы төсеніштей, олардың бетінде пайда болу жұмыстары аздығының және құрылымдары жақындығының салдарынан, құрамында межелік кезеңді өлшемдегі $\mathbf{C_1}$ бар, екі өлшемді өскіндер пайда болады. Нәтижесінде, өскіндердің беті екіөлшемді өскіндерді қосып ала отырып, әрі қарай дамуға қабілетті болып шығады.

Осы айтылған тұжырымдар $\mathbf{T_л}$ -дан $\mathbf{T_c}$-ға дейінгі температуралық интервалға тән. $\mathbf{T_c}$ төмен тез салқындатылғанда өскіндердің пайда болуы тіпті диффузиялық емес тәсілмен жүре алады. Сөйтіп, 9.4-суреттегі күйдің диаграммасы үшін $\mathbf{T<T_C}$ болғанда өскіндердің құрамы қатты ерітіндінің құрамымен сәйкес келеді және кристалдардың пайда болуы мен өсуіндегі бөлшектердің бірқатар диффузиялық орын ауыстыруларын қажет етпейді.

Таратылу коэффициенті

Кристалдану барысында сұйық және қатты фазалар аралығында қорытпаларды суытқан кезде элементтердің қайта таратылуы орын алады. Элементтер таратылуының сандық шамасы таратылудың (ликвацияның) тиімді коэффициенті болып табылады. $\mathbf{C_{қатты}}$ қатты фазадағы және $\mathbf{C_{көлем}}$ сұйықтың көлеміндегі элементтің нақты концентрациясының қатынасына тең болады:

$$K = C_{Қатты}/C_{Көлем}. \qquad (9.11)$$

Бөлім шекарасындағы элементтің таратылуын түсіндіру үшін $\mathbf{K_0}$ – таратылудың тепе-теңдік коэффициентін қолданады. Мысалға, (9.4-сурет) **T'** – температурасында кристалдану үшін коэффициент мынаған тең:

$$K_0 = C_{Қатты}/C_{Сұйық} \qquad (9.12)$$

K-ның мәні қатаю шартына – диффузиялардың жылдамдықтарына, кристалдануына және басқа факторларға тәуелді, әлбетте $\mathbf{K_0}$ сияқты жүйенің термодинамикалық сипаттамасы болып табылады. **K** және $\mathbf{K_0}$ шамалары мынадай қатынас арқылы байланысты:

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\exp\left(-\frac{u\delta}{D}\right)} \qquad (9.13)$$

мұндағы **u** – бөлім шекарасының орын ауыстыру жылдамдығы (кристалданудың сызықтық жылдамдығы); **δ** – диффузиялық қабаттың қалыңдығы; **D** – сұйықтықтағы диффузияның коэффициенті. Балқыманы жақсы араластырған кезде $\mathbf{\delta \to 0}$ және $\mathbf{K \to K_0}$, яғни, кірінділердің тепе-теңдік таратылуына жақын жүзеге асады. Араластырылмаған кездегі $\mathbf{\delta \to \infty}$ және $\mathbf{K \to 1}$. Таратылудың тепе-теңдік коэффициентінің құрамдардың барлық аймақтарында тұрақты шамасы болмайды, себебі құрамға $\mathbf{T_л}$ және $\mathbf{T_c}$ тәуелділігі сызықтық емес. Кірінділердің шамалы мөлшерінде ғана солидус және ликвидус температуралары тіке сызықтармен қанағаттанарлық жақындай түседі (аппроксимацияланады) және $\mathbf{K_0}$ мәні тұрақты болады.

Сұйық темірдің кейбір кірінділері үшін $\mathbf{K_0}$ мәні: күкірт үшін 0,05; фосфор үшін 0,07; көміртегіге 0,13; кремнийге 0,66; молибденге 0,70; никельге 0,80; хромға 0,95-ке тең болады. Күкірт, фосфор және көміртегі күшті балқитын (ликвирленетін) кірінділерге жатады. Егер кірінділердің диффузия жылдамдығы сұйықтағы сияқты, қатты фазаларда да өте үлкен және қос фазаларда концентрациялары толық теңеседі. Сөйтіп, кристалдану аяқталған соң, барлық қатты фазалардың құрамы (C_0) сұйықтықтың бастапқы құрамымен сәйкес келеді. Екі фазада да бөлшектердің диффузиялық қозғалысы елеусіз аз

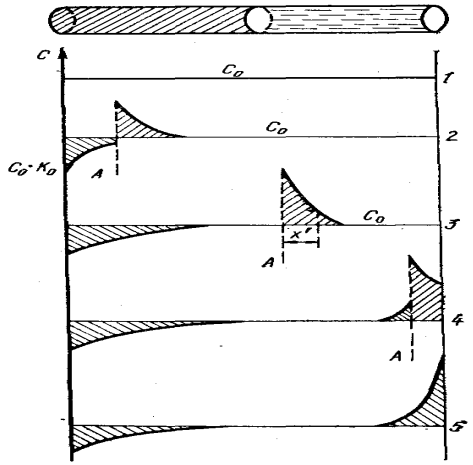
болуы мүмкін, осыдан элементтердің қайта таратылуы болмайды, ал қатты фазалардың көлемі түгел осындай бірдей құрамға ие (К=1) болады.

Қатты фазадағы диффузияның тежелуі мен балқымадағы жеткілікті тез жүрген диффузия жағдайында кристалдану ең көп қызығушылық танытады. Бұл жағдайда, алғашқы кристалдардағы C_1-ден, соңғы кезекте кристалданған көлемдегі C_0 дейін қатайған қорытпа аумалы құрамға ие болады.

К шамасының мәні K_0 -ден бірге дейін кез келген мәнге ие болуы мүмкін.

Кристалдану процесінде қоспаның артығы қатты фазадан сұйықтықтың жақын жердегі қабатына бөлінеді және балқыманың тереңіне сіңеді.

Кристалл-балқыма бөлімінің қозғалатын шекарасымен осы қабаттың ысырылуы бірмезгілде жүреді. Балқыманың біраз көлемі бөлімнің жалпақ шекарасының тұрақты жылдамдықпен орын ауыстыруы арқылы қатады деп қабылдаймыз. Осы жағдай үшін процестің әртүрлі кезеңіне байланысты кристалдану бағытына қарай қоспа концентрациясының таратылуы 9.5-суретте көрсетіліп отыр. Бастапқы күйде қоспа балқытпаның барлық көлемі бойынша біркелкі таратылған (9.5, 1-сурет). Кристалданудың алғашқы кезеңінде бөлінетін қатты фазаның құрамы C_0K_0 болады (9.5, 2-сурет).



9.5-сурет. Кристалдану кезіндегі үлгідегі қоспаның таратылуы (**А** – кристалл – балқыма бөлігінің шекара орны): *1 – алғашқы таратылу; 2 – бастапқы кезеңі; 3 – стационарлық күйі; 4 – соңғы кезеңі; 5 – кристалданудан кейінгі қатты фазадағысы*

Қоспаның санын сақтау шарты бойынша $\mathbf{C_0}$ сызығынан жоғары және төмен орналасқан штрихталған бөліктердің аумағы тең болуы керек. Өйткені, қатты фазадағы қоспаның жетіспеушілігі балқымадағы артықшылықты тудырады.

Қатты фазадағы алғашқы бөліктегі концентрацияның таратылуы Тиллер теңдеуімен дәл өрнектеледі:

$$C_T = C_0\left[1 - (1 - K_0)\exp\left(\frac{K_0 ux}{D}\right)\right] \qquad (9.14)$$

Кристалдану **А** фронтының қозғалысына байланысты сұйықтықтағы қоспаның концентрациясы қатты фазамен шекарасында мына $\mathbf{C_0/K_0}$ шамаға дейін, ал қатты фазада (9.11) теңдеуіне сәйкес, $\mathbf{C_0}$ шамасына дейін көтеріледі.

Диффузияның арқасында балқыманың көлеміне кететін қоспаның көлеміне тең бөлімнің бетімен ысырылатын қоспа көлемі кәдімгі тұрақты күйдегіге (9.5, 3-сурет) жақын болады.

Уақыт өте сұйықтықтағы концентрация профилі өзгермейді және төмендегі теңдеумен өрнектеледі:

$$C_ж = C_0\left[1 + \frac{1 + K_0}{K_0}\exp\left(\frac{ux'}{D}\right)\right] \qquad (9.15)$$

мұндағы **x'** — фазалардың бөліну бетінен арақашықтығы.

Кристалданудың соңғы кезеңінде (9.5, 4-сурет) балқыманың көлемі сұйықтықтың жақын жатқан қабатының диффузиясы мүмкін болмайтындай азаяды. Осының нәтижесінде қоспаның концентрациясы тағы да өседі. Тарату заңына сәйкес [(9.11) теңдеуі] қатты фазадағы қоспаның көлемі $\mathbf{C_0}$ жоғарылап көбейеді. Кристалдану аяқталған соң (9.5, 5-сурет), үлгінің соңғы бөлігі (ол бастапқыдан шамамен $\mathbf{K_0}$ есе қысқа) қоспамен байытылады, ал бастапқы бөлігінде қоспа азаяды. Осы көрсетіліп отырған құбылыстарды тазартудың (рафинирлеудің) зондық балқыту әдісінде қолданады.

Осы әдісте металды тал шыбық түрінде контейнерге орналастырады және қыздырғыштың көмегімен ені $\boldsymbol{l}$ балқыған зона жасалады. Балқыған зонаның тал шыбық арқылы өту

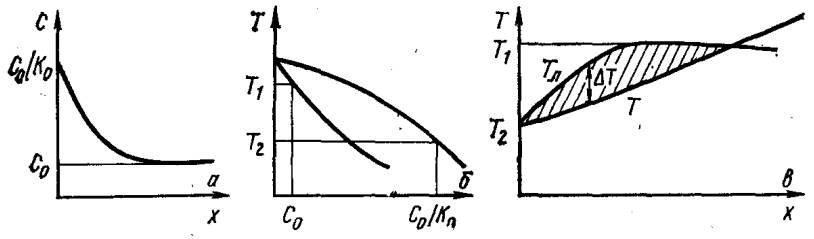
нәтижесіндегі қоспалардың таратылуы шамамен 9.5, 5-суреттегіге сәйкес келеді. Соңғы бөлікті қоспағанда, оны мына теңдеумен жазып көрсетуге болады:

$$C_T = C_0\left[1 - (1 - K_0)\exp\left(\frac{Kx}{l}\right)\right] \qquad (9.16)$$

Көп рет өткізу арқылы өте терең тазартуға қол жеткізуге болады. Сөйтіп, K=0,1 болғанда, бес рет өткізуден кейін, бастапқы бөліктердегі концентрация $10^3 \div 10^4$ есе азаяды. Жартылай өткізгіштер сияқты өте таза материалдарды алу үшін осы әдіс кең қолданылады.

Концентрациялық асыра суыту

Жоғарыда көрсетілгендей, бөлудің шекарасына тікелей жақын жердегі балқыма қабатының құрамы көлемнің құрамынан өзгеше болады. Таратылу коэффициентінің шамасына байланысты сұйық фазаның ликвидус температурасы қатты фазамен шекарада көп (**K>1**) немесе балқыманың көлемдегі ликвидус температурасынан аз (**K<1**) болады. Атап айтқанда, 9.4-суретте берілген балқыма күйінің диаграммасында балқыма қоспамен байытылған және ликвидус температурасы көлемдегіге қарағанда аз. Соның салдарынан балқыма бөлудің шекарасына жақын жерде қатты суытылады.



9.6-сурет. Кристалл-балқыма бөлігінің бетіндегі қоспа концентрациясы мен температураның таратылуы:
а – қоспа концентрациясын тарату; б – күйдің диаграммасы; в –ликвидус температурасын $\boldsymbol{\Gamma_0}$ *және балқыманың нақты температурасын* $\boldsymbol{T}$ *тарату*

9.6, а-суретте, мысал ретінде тұрақты күйге бөлу шекарасындағы балқымадағы қоспа концентрациясының таратылуы келтірілген (9.5, 4-сурет). Осы жағдайда шекараның дәл өзінде қоспаның құрамы $\mathbf{C_0/K_0}$, ал көлемде $\mathbf{C_0}$ тең. $\mathbf{C_0}$ және $\mathbf{C_0/K_0}$ құрамдарына сәйкес келетін күйдің диаграммасы (9.6, б-сурет), балқыманың көлеміндегі және бөлімнің шекарасындағы ликвидустың $\mathbf{T_1}$ және $\mathbf{T_2}$ температураларын көрсетуге мүмкіндік беріп отыр. 9.6, в-суретте балқымалардың 9.6, с-суреттегі концентрациясына сәйкес, оның $\mathbf{T_л}$ ликвидус температурасына тәуелділігі көрсетілген. Сонымен қатар, бетке жақын жердегі сұйық металдың $\mathbf{T_2}$ нақты температурасы да беріліп отыр. Беттің өзінің үстінде нақты температура тіпті $\mathbf{T_2}$ температурасымен сәйкес келеді. Ол қатты суытылу дәрежесінің шамасынан азғантай ғана айырмасы (әдетте <0,1 К) болады, бұл айырма қату процесінің қозғағыш күшін жасауға қажет.

9.6, в-суреттен байқағанымыздай, беттен біраз қашықтықта (штрихталған жері) нақты температура ликвидус температурасынан төмен болады, яғни балқыма суытылды деген сөз. Осыған ұқсас суытылу концентрациялық (немесе конституциялық) деген атауға ие болды. Балқыманы суыту оның тұрақсыздығына, атап айтқанда сұйық фаза көлемінде кристалдардың пайда болуына әкеледі. Кристалданудың қосымша орталықтарының пайда болуы кристалданудың сипатына едәуір әсерін тигізетіні анық. Концентрациялық суытумен кристалдаудың жалпақ фронтының тұрақсызыдығы, ұяшықтардың, дендриттердің және кристалдардың басқа түрлерінің пайда болуына да байланысты.

Ликвация концентрациялық суыту және жылу тасу туралы деректерді қолдану, қатты металдың макроқұрылымын құрастырудың күрделі процесін талдауға мүмкіндік туғызады.

Қысқартылған және кейбір термин сөздердің мән-мағынасына орысша берілген түсініктеме

1. Аморфты металл – кристалл құрылымы болмайтын металл;
2. Кремнезем – кремнийдің қостотығы SiO_2, көптеген кендердің құрамды бөлігі;
3. Глинозем – алюминий тотығы, Al_2O_3, алюминий алынатын шикізат;
4. Амфотерлі – кейде сілтінің, ал кейде қышқылдың қасиеті болатын;
5. Диссоциация – диссоциация, еру, молекулярлық массасы аз кристалдың, молекуланың, радикалдың немесе ионның фрагменттерге ыдырауы;
6. Редукция – тотықсыздану, тотығуға қарама-қарсы процесс, тотықтан қалпына келтіру;
7. Рафинирлеу – сұйық металдар мен қорытпаларды бейтарап немесе зиянды кірінділерден тазарту;
8. Сплав – қорытпа;
9. Расплав – балқыма, сұйық күйге дейін қыздырылған зат;
10. Шлак – қож, көпкомпонентті металл емес балқыма, сұйық металдың бетін балқыту процесінде жабатын (қатайған соң, тас немесе шыны тәрізді зат);
11. Моноклин – моноклинді, моно – біреу, клин – көлбеу, жақ;
12. Магнетизирующий обжиг – магнетизирлеп (магниттендіріп) күйдіру;
13. Дутья – газүрлеу;
14. Порозность – әртүрлі кеуектілік;
15. Токсичность – уытты;
16. Темп – екпін;
17. Корреляция – корреляция, байланыстылық;
18. Кольцевые – шығыршықталған;
19. Аппроксимируется – жақындатылады;
20. Корольки металлов – металл тамшылары;
21. Диффундирлеу – араласу, таралу, бір-біріне ену;
22. Профиль концентрации – концентрация сызығы;

23. Вюстит – темірдің бір(моно)тотығы, неміс ғалымы Ф. Вюсттің құрметіне аталған, құрамында 23÷25,5 % оттегі болатын, темірдегі оттегінің қатты ерітіндісі;

24. Стехиометрия – элемент өлшеу, реагенттердің қажетті массасын және көлемін теориялық тұрғыдан өлшеу;

25. Дефект – ақау;

26. Вакансия – бос орын;

27. Шпинель – сложное химическое соединение двух металлов, из которых хотя бы один принадлежит к группе переходных, с кислородом;

28. Оксид – тотық;

29. Щелочь, основа – сілті, негіз;

30. В оболочке – қауызында;

31. ЫРГ – Ыстық редукциялық газ;

32. КШ – колошникті шаң;

33. ССТКББ – Соколов-Сарбай тау-кен байыту бірлестігі;

34. ҚҚ – қайнайтын қабат;

35. Конвекция – жылу әкелу, жылу жеткізу;

36. Окатыш – кенбұршақ;

37. Шихта – бастапқы материалдардың араласқан қоспасы;

38. Подложка – бетінде әртүрлі өңдеу жүргізілетін негізгі материалды белгілейтін термин;

39. Конверсия – металлургиялық өңдеудегі тотықтыру процесі;

40. Колошник – доменді пештің жоғарғы цилиндр бөлігі;

41. Извилистость – қатпарлылығы (χ);

42. Фугитивность газов – газдардың фугитивтігі;

Фугитивность – величина, используемая вместо парциального давления в уравнениях идеального газа для описания свойств реальных газовых смесей;

43. Обезмеживание – мыстан тазарту (мыссыздандыру);

44. Высокобарическая фаза – жоғарыбарикалық фаза; Высокобарическая фаза – горные породы и минералы образующие при высоком давлений;

45. Возгонка – возгонка (төте булану);

46. Черновой свинец – тазартылмаған қорғасын;

47. Спонтанно (самопроизвольно) – өздігінен;

48. Токсичные сернистые составляющие – уытты күкіртті құраушылары;

49. Элюент – растворитель для процесса элюирования;

50. Элюирование – извлечение металла из адсорбента;

51. $\tau = \tau_o exp(E/кт)$, где τ – время между двумя перескоками, с. Мұндағы τ – бірінші мен екінші секірмелілік арасындағы уақыт, с;

52. Слой – қабат;

53. Барботирование – барботаждау;

54. Барбатирующий слой – барбатаждайтын қабат;
Барботажный слой – слой жидкого металла, перемешиваемого газовыми пузырями;

55. Псевдоожиженный слой – жалған сұйық қабат;
Псевдоожиженный слой – слой, в котором зернистый материал находится в псевдоожиженном состоянии;

56. Сорбент – твердое вещество или жидкость, применяемые для поглащения газов, паров и растворенных веществ;

57. Калибровка – совокупность методов определения размеров и формы технологического инструмента;

58. Штейн – кейбір түрлі-түсті металл алудағы аралық өнім; Штейн – промежуточный продукт производства некоторых цветных металлов (меди, никеля, свинца и др.) представляющий собой сплав сульфидов получаемых металлов с сульфидом железа;

59. Белый штейн (белый МАТТ) – Ақ штейн (ақ МАТТ);
Белый штейн – медный штейн, остающийся в конвертере в конце первого периода продувки после слива железистого шлака содержит 78÷80 % меди;

60. Химическое сродство – химиялық біріктілік;

61. Оливин – минерал состава $(Mg, Fe)_2 \cdot SiO_4$, компонент многих руд; используется для производства огнеупоров;

62. Форстерит – минерал состава $(Mg)_2 \cdot SiO_4$, сырье для производства огнеупоров;

63. Волластонит – минерал состава $Ca_3O \cdot (Si_3O_9)$, сырье для производства огнеупоров; теплоизоляционный материал;

64. Слюда – минерал, алюмосиликат слоистой структуры; тепло- и электроизоляционный материал; некоторые виды являются рудами лития;

65. Каолин – горная порода состоящая в основном из каолинита; сырье для производства огнеупоров;

66. Фаялит – силикат железа, Fe_2SiO_4, кристаллизующийся в орторомбическую систему, компонент многих металлургических шлаков;

67. Э.қ.к. – электрқозғағыш күш;

68. Для грубо ориентировочных суждений – долбарланып шамаланған пікір;

69. Двойных эвтектик – екілік эвтектика;

70. Тройных эвтектик – үштік эвтектика;

71. Фигуративная точка – фигуративті, кез келген берілген нүкте;

72. Вклиниться – сыналап енуге;

73. Насадка – саптама, салма;

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

1. *Григорян В. А., Белянчиков Л. П., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1974. – 254 с.

2. *Деверо О. Ф.* Проблемы металлургической термодинамики. – М.: Металлургия, 1986. – 424 с.

3. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I. – М.: Металлургиздат, 1962. – 671 с. Ч. II. М.: Металлургия, 1966. – 703 с.

4. *Куликов И. С.* Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 341 с.

5. *Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н.* Теория металлургичес-ких процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 426 с.

6. *Дембовский В.* Плазменная металлургия. – М.: Металлургия, 1981. – 280 с.

7. *Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Шулов В. А.* Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 143 с.

8. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. – М.: Наука, 1982. – 143 с.

9. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 262 с.

10. *Куликов И. С.* Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 503 с.

11. *Филиппов С. И.* Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 279 с.

12. *Ванюков А. В., Зайцев В. Я.* Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1973. – 504 с.

13. *Куликов И. С., Ростовцев С. Т., Григорьев Э. Н.* Физико-химические основы процессов восстановления. – М.: Наука, 1978. – 136 с.

14. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 357 с.

15. *Третьяков Ю. Д., Лепис Х.* Химия и технология твердофазных материалов. – М.: МГУ, 1985. – 249 с.

16. *Богданди Л. Ф., Энгель Г. Ю.* Восстановление железных руд. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.

17. *Бондаренко Б. И., Святенко А. М.* Восстановление железа в пульсирующем режиме. Киев: Наукова думка, 1983. – 150 с.

18. *Карабасов Ю. С., Чижиков В. Т.* Физико-химия восстановления железа из оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 200 с.

19. Теория и практика прямого получения железа. – М.: Наука, 1986. – 272 с.

20. *Ванюков А. В., Исакова Р. А., Быстрова В. П.* Термическая диссрциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука, 1978. – 272 с.

21. *Пашинкин А. С., Спивак М. М., Малкова А. С.* Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. – М.: Металлургия, 1984. – 159 с.

22. *Арсентьев П. П., Коледов Л. А.* Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 375 с.

23. «Атлас шлаков». – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

24. *Белащенко Д. К.* Структура жидких и аморфных металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.

25. *Ватолин Н. А., Пастухов Э. А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 189 с.

26. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.

27. *Туркдоган Е. Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия,1985. – 344 с.

28. Физическая химия силикатов. Под ред. *Пащенко А. А.* – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.

29. *Берд Р., Стьюарт В., Лайфут Е.* Явления переноса. – М.: Химия, 1974. – 686 с.

30. Взаимодействие расплавленного металла с газом и шлаком. Под ред. *Попеля С. И.* Свердловск. УПИ им. С. М. Кирова, 1975. – 179 с.

31. Включения и газы в сталях. *Явойский В. И., Близнюков С. А., Вишкарев А. Ф.* и др. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.

32. *Еланский Г. Н., Кудрин В. А.* Строение и свойства жидкого металла-технология-качество.

33. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 500 с.

34. *Линчевский Б. В.* Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 220 с.

35. *Розовский А. Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. – М.: Наука, 1980. – 250 с.

36. Физико-химические основы процессов производства стали. Под ред. *Агеева Н. В.* – М.: Наука, 1979. – 284 с.

37. *Беляев А. И.* Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1973. – 222 с.

38. *Вигдорович В. Н., Вольпин А. Е., Курдюмов Г. М.* Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. – М.: Химия, 1976. – 199 с.

39. *Пфанн В. Г.* Зонная плавка. Пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 366 с.

40. *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. Пер. с нем. – М.: Мир, 1964. – 192 с.

41. *Рыжонков Д. И., Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Пронин Л. А., Крашенинников М. Г., Дроздов Н. Н.* Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.

42. *Тлеугабулов С. М.* Диссоциационно - адсорбционный механизм и кинетика твердофазного восстановления железа углеродом //Сталь. – 1991. – №1. С. 15–18.

43. *Тлеугабулов С. М.* Кинетика твердофазного восстановления железа углеродом //Сталь 1988. – №12. С. 8–12.

44. *Тлеугабулов С. М.* Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. – Алматы: Ғылым, 1991. – 312 с.

45. *Тлеугабулов С. М.* Теоретические основы получения металлов, сплавов и перспективных материалов. Алма-ата: РИК, 2001. – 332 с.

46. *Тлеугабулов С. М., Койшина Г. М.* Физико-химические основы металлургии. Учебное издание. – Алматы: НИЦ «Ғылым», 2010. – 378 с.

47. *Сүлейменов Е., Сүлейменов Т.* Материалтану сөз тізбегінің орысша-қазақша сөздігі. – Алматы: РБК, 1993. – 35 б.

48. *Дінасылов А. Д., Жолшараев Ә.* Материалдар механикасы атауларының орысша-қазақша түсіндірме сөздігі. – Алматы: РБК, 1994. – 255 б.

49. *Ақылбаев Ж. С., Құрманов М. Қ.* Физикалық терминдердің орысша-қазақша түсіндірме сөздігі. – Алматы, 1,2 том, 1994. – 235, 245 б.

50. *Әбдіманапов С. Ә., Игілікова Ә. И.* Орысша-қазақша математикалық сөздік. Алматы: Республикалық баспа кабинеті, 1995. – 349 б.

51. Қазақ Совет энциклопедиясы: 12-томдық. Алматы, 1972–1978 жж.

52. Орысша-қазақша сөздік. Ф.ғ.д. проф. *Сауранбаев Н. Т.* – М.: Шет тілдер мен ұлт тілдері сөздіктерінің баспасы, 1954. – 264 б.

53. Орысша-қазақша сөздік, 1-том. Ф.ғ.д. проф.

54. *Мұсабаев Н. Т.* Алматы: "ҚСЭ" Бас редакциясы, 1978. – 238 б.

55. Орысша-қазақша сөздік, 2-том. *Мұсабаев Н. Т.* – Алматы: "ҚСЭ" Бас редакциясы, 1981. – 355 б.

56. *Қапжаппаров Ө. Қ., Жүкебаева Т. Ж., Исағұлов А. З., Шабалаев А. С., Шаяхметов Б. К.* Металлургия мен металл өңдеу терминдерінің орысша-қазақша сөздігі. – Қарағанды: "Полиграфия" баспасы, 1996. – 85 б.

57. Толковый металлургический словарь / Под общей редакцией проф., д.т.н., *В. И. Куманина.* – М., 1989. – 446 с.

58. Русско-казахский толковый словарь терминов по металловедению и обработке металлов давлением / Под общей редакцией проф., д.т.н., член-корр. НИА РК *А. Б. Найзабекова.* – Темиртау, 2002. – 505 с.

59. Казахско-русский, русско-казахский терминологический словарь: Горное дело и металлургия / Под общей редакцией д.пед.н., проф. *А. К. Кусаинова.* – Алматы: РГИ "Рауан", 2000. – 320 с.

МАЗМҰНЫ

АЛҒЫ СӨЗ……..……..		3
КІРІСПЕ……..…….....		7
1.	МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ШИКІЗАТТЫҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚАСИЕТІ…….....	13
1.1.	Жалпы ұғымдар..……....	13
1.2.	Қатты дененің құрылысы және қасиеті..…….....	18
1.3.	Кристалдардың құрылысы..……..	26
1.4.	Кристалл құрылымдардың ақаулары.…….	35
1.5.	Темір кенді шикізаттың құрамы және құрылымы .	37
1.5.1.	Темір тотықтарының құрылымы және қасиеті ….	40
1.6.	Қаттыфазалық реакцияның жүру ерекшелігі……..	45
2.	ГАЗДЫ ОРТАНЫҢ ҚҰРАМЫ, ҚАСИЕТІ ЖӘНЕ ҚОЗҒАЛЫСЫ…..……....	50
2.1.	Металлургиялық процестегі газды ортаның алатын орны.....…..…….....	50
2.2.	Қатты отынның ауалы конверсиясы	55
2.3.	Табиғи газдың ауалы конверсиясы…….....	59
2.4.	Табиғи газдың булы конверсиясы.....	60
2.5.	Табиғи газдың көмір қышқылды конверсиясы…...	63
2.6.	Құрамалы әдіспен ыстық редукциялық газ алу.....	64
2.7.	Шихтаның тығыз және сұйытылған қабаттарындағы газды динамикасы.....	72
3.	МЕТАЛЛУРГИЯДАҒЫ КӨМІРТЕГІ.....	84
3.1.	Көміртегінің жалпы сипаттамасы және күйі.....	84
3.2.	Қатты көміртегі және көмір графитті материалдың құрылымы.....	87
3.3.	Көміртегінің қасиеттері..…..…….....	93
4.	МЕТАЛДЫҢ ТАБИҒИ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ДИССОЦИАЦИЯСЫ.....	103
4.1.	Диссоциацияның термодинамикасы……....	103
4.2.	Химиялық реакция…..……....	110
4.3.	Қатты фазалық химиялық реакциялар…….....	119

5.	МЕТАЛДАР РЕДУКЦИЯСЫНЫҢ ПРОЦЕСТЕРІ.	127
5.1.	Редукциялы процестердің теориялық негіздері.....	127
5.2.	Металл редукциясы процестерінің термодинамикасы.....	149
5.2.1.	Металдарды газбен редукциялаудың термодинамикасы….....	149
5.2.2.	Металдың көміртегімен редукциясының термодинамикасы.....	160
5.3.	Металдардың көміртегімен редукциясының механизмі және кинетикасы.....	170
5.4.	Металдар редукциясының кинетикасы.....	177
5.4.1.	Металдардың газдармен редукциясының кинетикасы..…….....	177
5.4.2.	Қатты көміртегімен металл редукциясының кинетикасы.....	191
5.5.	Металтермиялық редукция.....……	204
5.6.	Тотықты қорытпадан металдардың көміртегімен редукциясы	207
6	МЕТАЛДАРДЫҢ КӨМІРТЕКТЕНУ ПРОЦЕСТЕРІ.……..…….....	211
6.1.	Процестің жалпы заңдылықтары.....……..……...	211
6.2.	Металды редукциялаудың физика-химиялық реакциясы барысындағы металдың көміртектену процесі ……..…….....	214
6.3.	Темірдің метанмен көміртектенуі……...	228
6.4.	Металлургиялық процесте көміртектенген металдар мен таза тотықтарды қолдану мүмкіндігі.....…….....	230
7.	МЕТАЛДАРДЫҢ СУЛЬФИДТЕРДЕН РЕДУКЦИЯСЫНЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ..	234
7.1.	Құрамында сульфид бар концентраттарды редукцияға дайындаудың теориялық негізі.....	234

7.2.	Сульфидтердің газдармен, металдармен және тотықтармен өзара әрекеттесуінің түбегейлі негізі.....	237
7.3.	Сульфидті концентратты Ме – S – O жүйеде күйдіргендегі өзара әрекеттесу процестері.....	246
7.4.	Сульфаттар түзілуінің және термиялық диссоциациясының термодинамикалық шарттары.....	254
7.5.	Ме – Me_2' – S жүйесіндегі өзара әрекеттесу процестері.....	257
7.6.	Ме–S–O жүйесіндегі жоғары температуралардағы өзара әрекеттесу.....	263
7.7.	Ме – Ме' – S – O жүйесіндегі өзара әрекеттесу.....	265
7.8.	Ме – S – O жүйесіндегі қатты фазалық өзара әрекеттесудің механизмі мен кинетикасы.....	269
7.9.	Сұйық фаза болғандағы Ме–S–O жүйесіндегі өзара әрекеттесудің механизмі мен кинетикасының ерекшеліктері.....	280
7.10.	Металдардың сульфидтен редукциясының термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары.....	284
8.	МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ БАЛҚЫМАЛАР.....	320
8.1.	Металлургиялық балқымалардың жалпы сипаттамасы және күйі.....	320
8.2.	Металды бақымалар.....	324
8.3.	Металлургиялық қождар және олардың металл құрамының құрастырылуына әсері.....	342
8.3.1.	Қождың жалпы сипаттамасы.....	345
8.3.2.	Балқытылған қождардың құрылымы мен қасиеттері.....	355
8.3.3.	Балқытылған қождардың электрлік химиялық күйі	364
8.4.	Балқытылған қождардағы тотықтардың белсенділігін анықтау.....	384

8.5. Қождардың тұтқырлығы……...…….. 395
8.6. Қождардың күйін физика-химиялық талдау 408
8.7. Үш компонентті жүйенің балқығыштық диаграммаларының сипаттамасы..... 412
8.8. Металды тотықтырып балқыту....……..... 419
8.9. Редукциялық балқыту процестері.....……..…..... 443
9. МЕТАЛДЫҢ КРИСТАЛДАНУЫ...…..…… 454
9.1. Аморфтық металл (металл әйнектер).....…… 467
9.2. Қорытпалардың кристалдануы....……...…..... 472
Қысқартылған және кейбір термин сөздердің мән-мағынасына орысша берілген түсініктеме..…….... 479
БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ.....…….....…...…..... 483

Оқулық басылым

Сулейман Тлеугабулов Мустафьевич

Гүлмира Изатуллақызы Сұлтамұрат

МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ ТЕОРИЯСЫ

Оқулық

РБ бастығы *З. А. Ғұбайдулина*
Редакторы *Т. С. Жақсыбаева*
Компьютерде беттеген *С. Е. Орысбекова*

Басуға қол қойылды 25.11.2016 ж.
Таралымы 300 дана. Пішімі 60х84х 1/16.
№ 1 баспаханалық қағаз.
Е - б.т. 31.6. Ш.б.т. 29.4. Тапсырыс № 782. Бағасы келісімді.

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық
техникалық зерттеу университеті басылымы
Қоғаммен байланыс департаменті,
Алматы қ., Сәтбаев көшесі, 22

ISBN 978-601-323-004-7

