

Болат ХН70Ю;  $S=50 \text{ мм/мин}$ ;  $l_n=12 \text{ мм}$ ;  $l_o=17 \text{ мм}$ ;

3 – сурет – Импульсті салқындатумен ТФӨ кезіндегі кесу жылдамдығының орташа температураға әсері

### ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Шеров К.Т., Жетесова Г.С., Имашева К.И. и др. Способ термофрикционной обработки плоскости и конструкция диска трения // Заключение о выдаче инновационного патента РК на изобретение от 22.04.2010г. по заявке от 09.06.2009 г.
2. Грановский Г.И., Грановский В.Г. Резание металлов. М.: Высшая школа, 1985. 304 с.
3. Поятавцев О.Ф., Соколов А.А. Методы контроля, регистрации и снижения температуры и температурных деформаций металлорежущих станков // Обзор. М.: НИИМАШ, 1982. 36 с.

**УДК 669.018**

**ИСАГУЛОВ А.З.,  
БАЙСАНОВ А.С.,  
КУЛИКОВ В.Ю.,  
ЩЕРБАКОВА Е.П.**

### Анализ физико-химических условий восстановления марганца и железа

Существуют различные представления о механизме углеродотермического восстановления оксидов металлов. А.А. Байков рассматривал восстановление как совокупность двух одновременно идущих превращений – диссоциации оксида с выделением молекулярного кислорода и соединения его с восстановителем. Г.И. Чуфаров и Е.П. Татиевская выдвинули адсорбционно-каталитическую теорию, согласно которой восстановление протекает в три стадии: 1) адсорбция восстановителя на реакционной поверхности; 2) химическое взаимодействие адсорбированного восстановителя с кислородом оксида и перестройка кристаллической решетки последнего; 3) десорбция газообразного продукта реакции. А.П. Любан считал, что механизм реакций восстановления многообразен, но, каков бы ни был этот механизм, в основе его лежит процесс диссоциации с выделением атомарного кислорода, активно взаимодействующего с восстановителем. В.П. Елютин и др. пришли к выводу, что восстановление осуществляется в результате контакта парообразного оксида с углеродом. Имеются и другие

гипотезы восстановления оксидов металлов.

Наибольшее распространение получило представление, что процесс восстановления оксидов твердым углеродом протекает в две стадии (двухступенчатый процесс). С этой точки зрения взаимодействие оксидов с углеродом происходит через газовую фазу посредством  $\text{CO}$ , а твердый углерод участвует в регенерации  $\text{CO}$ .

Некоторые исследователи считают, что лимитирующей стадией суммарного процесса прямого восстановления является реакция газификации твердого углерода.

Опытные данные показывают, что при прямом восстановлении оксидов реакции газификации и косвенного восстановления взаимосвязаны и взаимозависимы. Это обуславливает появление новых закономерностей процесса, отличающихся от закономерностей отдельно взятых реакций косвенного восстановления и реакции газификации, поэтому многостадийный процесс прямого восстановления необходимо рассматривать как единый процесс.

Эти реакции составляют один цикл взаимодействия. Особенность процесса заключается в том, что одной молекуле  $\text{CO}_2$ , образующейся по реакции косвенного восстановления, соответствуют две молекулы  $\text{CO}$ , образующиеся по реакции газификации (образование двух молекул  $\text{CO}$  возможно только при  $t \geq 1023 \text{ K}$ ). Тогда, если в первом цикле вступило в реакцию  $n$  молекул  $\text{CO}$ , то во втором цикле образуется  $2n$  молекул  $\text{CO}_2$  и  $2^2 n$  молекул  $\text{CO}$ . Соответственно в  $i$ -м цикле  $2^{i-1} n$  молекул  $\text{CO}$ .

Значение пространственного расположения атомов в структуре и их фундаментальная связь с составом минералов стали ясны уже во второй половине XIX века, но у исследователей не было тогда прямого метода для подтверждения этого. Такая возможность появилась в 1912 г., когда Макс фон Лауэ впервые показал, что кристалл может служить трехмерной дифракционной решеткой для пучка рентгеновских лучей. Достаточно сказать, что по величине углов, под которыми происходит дифракция рентгеновских лучей, можно определять расстояние между плоскостями, содержащими атомы, из которых построен кристалл, а изучая интенсивность рентгеновских лучей, можно делать выводы о положении атомов различных элементов на этих плоскостях. Вооружившись точным знанием химического состава кристаллического соединения, мы оказываемся в состоянии установить приблизительное положение всех элементов в его структуре.

Известно, что минерал представляет собой однородное твердое тело, образованное природными процессами. Минерал обладает правильным, закономерным расположением атомов, что устанавливает пределы для области изменения его химического состава и придает ему характерные физические свойства.

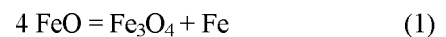
Данное определение исключает все жидкости, газы, искусственные твердые тела и природные аморфные вещества. И все же два аморфных вещества – опал и лешательерит – описаны просто потому, что они представляют интерес в связи с другими, кристаллическими формами кремнезема. Янтарь, уголь, битумы и нефтяные масла исключены по той причине, что имеют переменный состав и не обладают правильной атомной структурой.

Чтобы вещество действительно представляло собой определенный минерал, необходимо иметь единственную в своем роде комбинацию химического состава и структуры. Это не означает, что у минерала должны быть уникальны и структура, и состав. Как мы увидим, имеется много минералов с одинаковой структурой и множество химических составов, которые являются общими для нескольких минералов. Именно сочетание этих двух параметров должно быть строго определенным.

В реальности процессы намного сложнее и необходимо учитывать влияние оксидов пустой породы в железомарганцевых рудах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Образование твердых растворов характерно для металлургических процессов. Так, вюстит при  $1100^\circ\text{C}$  растворяет до 28 %  $\text{CaO}$ , а  $\text{CaO}$  до 1 % вюстита. Кроме того, в процессах восстановления сложных оксидных систем в большинстве случаев возможно образование

различных соединений между исходными оксидными фазами, промежуточными и конечными продуктами восстановления, а также сопутствующими оксидами. На практике часто не осуществляются равновесные условия, отсутствуют термодинамические данные для восстановления многих соединений, поэтому обычно производится приближенная оценка равновесий. Тем не менее, учет образования промежуточных соединений при проведении соответствующих расчетов позволяет проводить нужные корректировки технологических процессов.

Так, например, ранее проведенными работами [1] выявлено, что присутствие оксидов магния, кремния, стабилизируя решетку вюстита, препятствует образованию ферромагнитных форм железа в результате реакции



При этом образовавшиеся вюститные растворы ухудшают условия дальнейшего восстановления вследствие образования диффузионных препятствий.

При этом скорость распада уменьшается столь значительно, что фаза с 5 %  $\text{MnO}$ , нагретая до  $800^\circ\text{C}$  и медленно охлажденная на воздухе, не обнаруживает даже следов разложения вюстита и образования магнетита. Данное обстоятельство объясняет неэффективность одинакового подхода к обжигу железомарганцевых и железных руд [2]. Реакция (1) имеет место при обжиге железных руд, что способствует повышению ферромагнитных свойств обожженного материала. При обжиге железомарганцевых руд в связи со стабилизацией решетки вюстита монооксидом марганца при тех же условиях реакция (1) не протекает, что ухудшает результаты последующей магнитной сепарации.

Наряду с окислительно-восстановительными процессами роль фазовых равновесий в многокомпонентных гетерогенных системах исключительно важна при прогнозировании и отработке технологии восстановительного обжига железомарганцевой руды. Это связано с тем, что магнитные свойства сосуществующих фаз в обожженной железомарганцевой руде влияют на эффективность магнитного разделения оксидов марганца от железа. Поэтому изучение физико-химических свойств сосуществующих фаз в системе  $\text{Mn-Fe-O}$  имеет большое практическое значение для разработки технологии обжигмагнитной переработки железомарганцевых руд.

Несмотря на многочисленные исследования, фазовые равновесия в системе  $\text{Mn-Fe-O}$  и термодинамические свойства сосуществующих фаз во многом остаются невыясненными. Исследование системы марганец – кислород затрудняется многообразием валентных состояний марганца и железа, возможностью взаимного растворения оксидов, а также амфотерностью и полиморфизмом некоторых фаз. Сложный характер фазовых превращений, происходящих в системе железо – марганец – кислород, иллюстрируется диаграммой температура – состав (рисунок).

С кислородом марганец образует ряд соединений, которые широко встречаются в природе. Изучению таких соединений посвящен ряд работ, обобщенных и дополненных Е.Я. Роде. Классифицируя кислородные

соединения марганца, Е.Я. Роде выделил два класса соединений: постоянного состава, отвечающие стехиометрическому соотношению компонентов, и переменного состава – твердые растворы. Из соединений марганца, отвечающих стехиометрическому составу, хорошо известны четыре следующих оксида:  $MnO_2$  – диоксид марганца с содержанием кислорода 36,81 %;  $Mn_2O_3$  – оксид марганца (курнакит) – 30,31 %;  $Mn_3O_4$  – закись-окись марганца (гаусманит) – 27,97;  $MnO$  – монооксид марганца с содержанием кислорода 22,56 %. Используемые руды содержат марганец главным образом в виде кислородных соединений. Кроме того, в рудах встречаются карбонаты гидрооксиды.

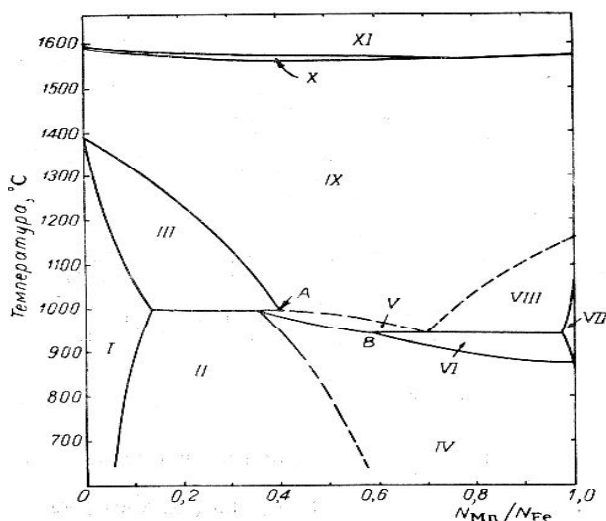


Диаграмма состояния системы Fe – Mn – O (полученная на воздухе;  $P_{O_2} = 0,21$  атм. Па\*с).

Крайние точки состава соответствуют оксидам  $Me_2O_3$ :

- I – твердый раствор на основе гематита; II – твердый раствор на основе гематита + твердый раствор на основе  $\alpha-Mn_2O_3$ ; III – твердый раствор на основе гематита + шпинель; IV – твердый раствор на основе  $\alpha-Mn_2O_3$ ; V – шпинель + твердый раствор на основе  $\alpha-Mn_2O_3$ ; VI – твердый раствор на основе  $\alpha-Mn_2O_3$  + твердый раствор на основе гаусманита; VII – твердый раствор на основе гаусманита; VIII – твердый раствор на основе гаусманита + шпинель; IX – шпинель; X – шпинель + расплав оксидов; XI – расплав оксидов

Диоксид марганца  $MnO_2$  является самым распространенным оксидом марганца и имеет наиболее важное практическое значение. Она существует в двух модификациях:  $\beta-MnO_2$  (пирролюзит, полианит) и  $\gamma-MnO_2$ . Одна из которых –  $\beta-MnO_2$  – характеризуется тетрагональной решеткой типа рутила, а другая –  $\gamma-MnO_2$  – ромбической решеткой. Помимо безводного известен гидратированный диоксид марганца –  $MnO_2 \cdot nH_2O$ , который можно рассматривать как марганцоватистую кислоту  $H_2MnO_3$ . А.Т. Бетехтин принимал существование природной марганцоватистой кислоты в виде минерала, названного им вернадитом.

Соединения диоксида марганца с оксидами марганца низшей валентности и окислами других металлов, отвечающие общей формуле  $RO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ , где RO может быть  $MnO$ , BaO, CaO,  $K_2O$ , CuO, PbO, MgO,  $Li_2O$ , ZnO и др., носят название полиперманганиты. К рассматриваемой группе соединений относятся также природные соединения – псиломеланы. Имеются и другие соединения марганца. По данным, общее число марганецсодержащих минералов, встречающихся в природе, превышает 150.

По данным рентгеновского и электронографического анализа, гематит  $\alpha-Fe_2O_3$  имеет ромбоэдрическую структуру типа корунда с постоянной решетки  $a = 5,4271 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 55^\circ 16'$ . Гематит является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом, обусловленным, по мнению одних авторов, отсутствием строгой антипараллельности спинов магнитных подрешеток, а по мнению других – примесями или дефектами решетки.

Область существования однофазного гематита исследовалась неоднократно. Большинство авторов допускают лишь незначительную растворимость магнетита в  $\alpha-Fe_2O_3$ , оценивая ее величиной 0,0-0,3 мол. %  $Fe_3O_4$  при  $1000^\circ C$  и 1-2 мол. % при  $1500^\circ C$ . Ограниченность растворения магнетита в гематите подтверждается также магнитными и электрическими измерениями.

Магнетит является простейшим ферритом типа шпинели. Подобно монооксиду железа магнетит при высокой температуре имеет обширную область гомогенности. При этом низкокислородная граница магнетитового поля соответствует строго стехиометрическому составу  $Fe_3O_4$ , тогда как высококислородная отвечает значительной растворимости  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  (до 40 вес. % при температуре  $1566^\circ C$  и давлении кислорода 16 атм). Примечательно, что увеличение содержания кислорода в магнетитовой фазе сопровождается уменьшением постоянной решетки. Поэтому по аналогии с вюститом можно ожидать, что нестехиометрический магнетит имеет дефектную структуру.

Монооксид марганца (манганозит)  $MnO$  имеет кристаллическую структуру типа NaCl с постоянной решетки 4,431 – 4,438 Å. Монооксид марганца  $MnO$  встречается в природе и может быть получен искусственным путем. Этот оксид обладает весьма высокой термической устойчивостью. Подобно вюститу монооксид марганца является фазой переменного состава.

Пока не выяснено, являются ли манганозитовые твердые растворы со значительным отклонением от стехиометрии продуктами физической адсорбции кислорода или их образование связано с изменением валентного состояния марганца. Так как давление кислорода над такими растворами значительно превышает давление диссоциации гаусманита, повидимому, они представляют собой термически неустойчивые вещества.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батти Х., Принг А. Минералогия для студентов / Пер. с англ. М.: Мир, 2001. 429 с.: ил.
2. Чуфаров Г.И. и др. Физико-химические свойства неорганических окислов. Л., 1978.