

обобщаются уравнением Протодяконова в виде их произведения:

$$\varepsilon_{Fe} = 0,1201(0,0065i + 1,5307)(1,784\tau - 0,0934\tau^2 - 0,2956)(5,3144(\mathcal{J} : T)^{-0,3398}). \quad (9)$$

Адекватность полученной математической модели (9) подтверждается значением коэффициента корреляции  $R = 0,853$  и его значимостью  $t_R = 15,100 > 2$ , ошибка уравнения составила:  $\sigma = 0,04651$  % абс., доверительный интервал, вычисленный через  $t_{R\delta}$  составляет  $\delta = 0,346$  %.

Таблица 7 – Коэффициенты корреляции  $R$  и его значимость  $t_R$  для частных функций степени расхода серной кислоты, %

Функция	$R$	Условие $t_R > 2$	Значимость
$\alpha_{H_2SO_4} = -0,0192i + 85,86$	0,746	2,918 > 2	значима
$\alpha_{H_2SO_4} = 64,921C_{H_2SO_4}^{0,232}$	0,8916	7,535 > 2	значима
$\alpha_{H_2SO_4} = 1,6565\tau + 85,315$	0,167	0,290 < 2	незначима
$\alpha_{H_2SO_4} = 0,1075t + 77,536$	0,5842	1,536 < 2	незначима
$\alpha_{H_2SO_4} = 8,1166(\mathcal{J} : T) - 0,6532(\mathcal{J} : T)^2 + 59,75$	0,8853	7,088 > 2	значима

Для степени расхода серной кислоты полученные уравнения из таблицы 6 с учетом значимых функций обобщаются уравнением Протодяконова в виде их произведения:

$$\alpha_{H_2SO_4} = 1,49 \cdot 10^{-4} (85,86 - 0,0192i)(64,921C_{H_2SO_4}^{0,232}) \times (8,1166(\mathcal{J} : T) - 0,6532(\mathcal{J} : T)^2 + 59,75). \quad (10)$$

Адекватность полученной математической модели (10) подтверждается значением коэффициента корреляции  $R = 0,7873$  и его значимостью  $t_R = 9,93 > 2$ ,

ошибка уравнения составила:  $\sigma = 0,36$  % абс., доверительный интервал, вычисленный через  $t_R$ , составляет 5,26 %.

По уравнению Протодяконова, извлечение марганца в раствор превышает 100 %-й предел изучаемой функции. Для корректировки уравнения (10) подставляем его в экспоненту:

$$\varepsilon_{Mn_2} = 100 \exp(-121935162\alpha_{H_2SO_4,II}^{-4,6645}). \quad (11)$$

Значения  $R = 0,8388$  и  $t_R = 13,57 > 2$  указывают на высокую адекватность математической модели после корреляции описания данных эксперимента настоящим уравнением. Ошибка уравнения составила:  $\sigma = 0,744$  % абс., доверительный интервал  $\delta = 3,84$  %.

#### Выводы

1. Выщелачивание марганца в сернокислой среде с одновременным восстановлением окисленных форм марганца сероводородом, образующимся за счет электродных процессов, происходящих на комбинированном серо-графитовом электроде, является перспективным методом для переработки окисленного марганцевого сырья. Простота проведения процесса и аппаратного оформления позволяют применять данный метод к различным объектам.

2. Анализ частных зависимостей и обобщенных уравнений предоставляет возможность для определения оптимальных условий выщелачивания марганецсодержащего сырья, позволяющих с наименьшими затратами добиться повышения извлечения марганца в раствор.

3. С помощью приведенных вероятностно-детерминированных математических моделей ввиду их широкого диапазона применимости и простоты аналитических преобразований можно прогнозировать основные параметры процесса для получения качественного продукта.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салли А. Марганец. М.: Metallurgizdat, 1959. 295 с.
2. Инновационный патент 21223 РК. Способ изготовления серо-графитового электрода / Нагуман П.Н. Опубл. 15.05.2009. Бюл. № 5.
3. Базезин С.А., Разумовский Г.С., Филько А.И. Практикум по неорганической химии. М.: Просвещение, 1967. 342 с.
4. Мальшев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1977. 36 с.
5. Мальшев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник МОН РК, НАН РК. 2000. № 4. С. 22-30.
6. Мальшев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов // Доклады Национальной академии наук РК. 2008. № 2. С. 13-18.

**УДК 669.782.641.315.592**

**САТБАЕВ Б.Н.**

### Изучение влияния свойств алюминиевого порошка на воспламеняемость шихты

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) материалов основан на протекании экзотермической химической реакции между исходными реагентами (чаще всего порошками) в режиме горения [1, 2]. В работе [3] авторами было показано, что для получения СВС-огнеупоров при использовании различных марок алюминия в зависимости от дисперсности меняются температуры

их воспламенения и характеристики горения.

В данной статье проведено комплексное изучение свойств и дано сравнительное описание алюминиевых порошков четырех марок: дисперсного АСД-1, ПА-4, вторичного АПВ и алюминиевой вторичной крупки АКВ, – которые могут быть использованы при производстве СВС-огнеупоров в промышленных масштабах, а также изучены особенности их взаимодействия

с оксидом хрома (Ш).

Химический анализ проводили по ГОСТ 2642.4-86. Гранулометрический состав определяли ситовым методом по ГОСТ 181318-73 и микроскопическим по ГОСТ 23402-78. Электронно-оптические исследования проводили на ЭВМ-100 БР при увеличении 14 000 крат. Образцы готовили методами сухого препарирования и суспензии диспергацией в течение 2 секунд в дистиллированной воде. Петрографические исследования осуществляли с помощью микроскопа МВТ-71V4.2 при 50- и 500-кратном увеличении. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М, Со-К $\alpha$ -излучение. Прочность образцов на сжатие определяли на гидравлическом прессе марки ПСУ-10.

Для синтеза огнеупоров использовали оксид хрома (Ш) ТУ-6-09-4272-84.

По данным химического анализа, на долю активного алюминия в исследуемых порошках приходится: 98 % масс. в АСД-1 и ПА-4; 97 % масс. в АКВ и 92 % масс. в АПВ, то есть содержание его меняется мало от марки к марке, чего нельзя сказать о примесных компонентах (таблица 1).

Таблица 1– Данные химического анализа порошков алюминия

Марка	АСД-1	ПА-4	АПВ	АКВ
Al	98	98	92	97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	1,6		2,5
Ti	0,01			
Fe		0,11		0,07
Cu		<0,1	≤5,0*	0,004
Zn		<0,1	≤3,0*	0,01
Pb		<0,1	≤0,7*	0,01
Sn		<0,1	≤2,0*	0,1
Ni		<0,1	≤2,0*	0,01
Mn		<0,1		0,0002
Si			≤5,0*	0,06

\* Данные ГОСТ 295-60 на вторичный алюминий и ЦТУ 24-58 на сплав АЦВ, являющиеся сырьем для получения АПВ

Визуально анализируемые порошки существенно отличаются один от другого по дисперсности. Для получения количественной оценки этого параметра проводили изучение гранулометрического состава образцов ситовым и микроскопическим методами (рисунок 1). Наиболее грубодисперсные порошки АПВ и АКВ характеризуются наибольшим разбросом частиц по размерам. Основная масса последних (~ 70 %) имеет размер от 80 до 350-400 мкм. Однако остальные 30 % масс. распределены неодинаково: в АКВ их составляют в основном крупные частицы диаметром от 350 до 700 мкм; в АПВ на долю аналогичной фракции (380-580 мкм) приходится менее 1 % массы и почти 23 % составляют мелкие частицы размером до 80 мкм. Наиболее мелкодисперсным и однородным по грансоставу является порошок АСД-1, свыше 84 % его массы составляют частицы диаметром 14-21 мкм. Порошок ПА-4 по дисперсности занимает промежуточное положение.

В ходе электронно-оптического исследования было установлено, что алюминиевые порошки различных марок образованы частицами одинаковой формы.

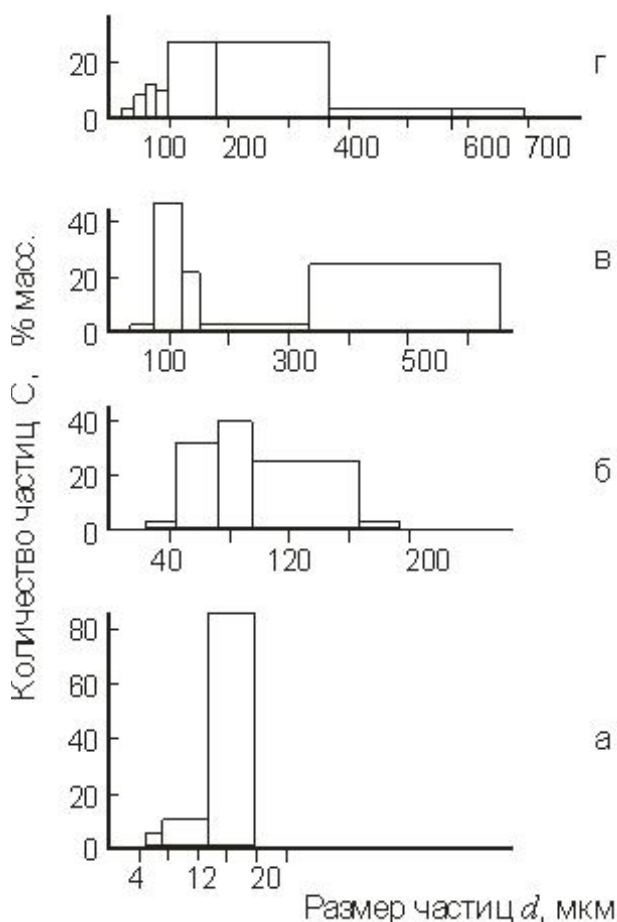


Рисунок 1 – Дисперсность порошков алюминия разных марок: а) АСД; б) ПА-4; в) АКВ; г) АПВ

Следующий этап исследований имел целью выявление закономерностей воспламеняемости смеси Al – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и определение влияния перечисленных выше различий в марках алюминия на развитие СВС-процесса.

В качестве базового был выбран модельный состав шихты, включающий 85 % масс. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с массовой долей оксида хрома (Ш) не менее 99 %) и 15 % масс. порошкообразного металлического алюминия исследованных марок. Образцы изготавливали в форме цилиндров высотой 20 мм и диаметром 20 мм.

При использовании в качестве восстановителя алюминия марок АПВ и АКВ самораспространяющийся высокотемпературный синтез шихты протекает при условии принудительного термитного удара. Замена их на более дисперсные и чистые марки ПА-4 и АСД-1 позволила возбудить СВС как в образцах, полученных при прессовании из сухой смеси, так и с добавлением воды. Как показано в работе [4], содержание активного металла и количество примесей, присутствующих в исходном алюминиевом порошке, могут оказывать влияние на процесс горения. Ввиду того, что степень завершенности реакции горения пропорциональна массовой доле активного алюминия в порошке [4], снижение температуры горения при использовании алюминия марки АПВ составляет 100-120 °С, а для марок алюминия ПА-4 и АСД-1 – 35-30 °С.

На дериватограммах исследованных составов имеются эндоэффекты, связанные с плавлением алю-

миния в случае марки АПВ при максимальной температуре 675 °С, а для ПА-4 и АСД-1 – при температурах 640 и 625 °С соответственно. Максимальная температура экзоэффекта алюмотермической реакции при работе с алюминием марки АПВ приходится на 960 °С, при переходе к ПА-4 и АСД-1 она снижается до 920 и 900 °С соответственно. Наблюдаемые закономерности некоторого снижения температуры плавления и затруднения металлотермического твердофазного превращения связаны с различной дисперсностью алюминия. Увеличение дисперсности приводит к уменьшению локализации и энергетики протекающих процессов в связи с неравномерным распределением его частиц.

В связи с тем, что в промышленности при проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в основном применяют алюминий марки АПВ, было необходимо определить нижний концентрационный предел для протекания СВС по содержанию алюминия (АПВ) и зависимость воспламеняемости шихты от его дисперсности в системе Al – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для проведения экспериментов по решению поставленной задачи порошок алюминия рассевали на ситах с выделением следующих фракций: 1 – до 80 мкм, 2 – до 200 мкм. Содержание алюминия варьировали от 15,0 до 35,0 % масс., т.е. до и после стехиометрического соотношения – 28,5 % масс.

Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что минимально необходимое для начала синтеза содержание алюминия определяется дисперсностью порошка. Согласно расчетам, учитывающим количество активного металла в алюминиевом порошке марки АПВ в сопоставлении с марками ПА-4 и АСД-1, нижний уровень процентного содержания непросеянного АПВ, необходимого для воспламенения, должен располагаться ниже зафиксированного (35 %), вблизи 21 %, если основная роль принадлежит чистоте исходного алюминия, а не его дисперсности.

Важным свойством огнеупорного материала является показатель огнеупорности, который определяется фазовым составом полученного материала. Показано, что в зависимости от количества алюминия в системе Al – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит изменение фазового состава конечного продукта СВС. Так, по данным петрографического и рентгенофазового анализов, при содержании 15 % алюминия образцы состоят из двух микроскопически различимых фаз, одна из которых, занимающая большую часть объема, мелкодисперсна и микросложение ее практически не зависит от марки алюминия и представляет собой смесь двух твердых

растворов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, различающихся своей концентрацией. Другая фаза – металлический хром, распределение и дисперсность которого чувствительны к условиям приготовления и охлаждения образцов после синтеза. При увеличении содержания Al до 35 % в пробе отмечается большое количество монофазы металлического хрома, почти чистой α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и присутствие двух твердых растворов, но уже Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2 – Воспламеняемость смеси Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al при различных значениях дисперсности и содержания алюминия марки АПВ

Дисперсность	Содержание Al, %							
	15,0	16,5	18,0	21,0	24,0	28,5	30,0	35,0
до 80 мкм	-	+	+	+	+	+	+	+
до 200 мкм	-	-	+	+	+	+	+	+
ИСХОДНЫЙ	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: «+» – СВС прошел; «-» – СВС не прошел.

Однако, как показано в [5], температура плавления твердых растворов понижается с возрастанием количества в них оксида алюминия, что проявляется в понижении огнеупорности синтезированного материала.

Итак, исходя из результатов проведенных экспериментов в отношении осуществления СВС-процесса в системе Al – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, можно сделать следующие выводы:

1) все исследованные порошки алюминия АПВ, ПА-4, АСД-1 схожи по форме частиц и состоянию их поверхности. Незначительно, в пределах нескольких процентов, различаются по количеству активного металла. Существенное их различие наблюдается только в гранулометрическом составе;

2) положительную роль в осуществлении СВС-процесса играют высокая дисперсность и чистота алюминия, входящего в шихту. Основным определяющим фактором, влияющим на протекание реакций синтеза в системе Al – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в пределах условий проведенного эксперимента, является дисперсность алюминиевого порошка. Наиболее оптимальным является порошок с дисперсностью не более 200 мкм;

3) экспериментально подтверждена известная закономерность, состоящая в том, что для протекания СВС-процесса в системе Al – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с уменьшением дисперсности алюминия необходимо увеличение его количества. Установлено, что повышение концентрации алюминия в шихте приводит к изменению фазового состава конечных продуктов, отрицательно сказывается на их огнеупорности.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 2. С. 120-124.
2. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999. 175 с.
3. Мержанов А.Г. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 6-14.
4. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы. / Торопов Н.А. и др. Л.: Наука, 1969. 821 с.
5. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металл – кислородные соединения силикатных систем. / Торопов Н.А. и др. Л.: Наука, 1970. 371 с.