

*Е.Н. Акимов, А.В. Сенин, В.Е. Роцин*

Южно-Уральский государственный университет

## РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 - CaO$

**Аннотация.** При использовании алюминия в качестве восстановителя при производстве низкоуглеродистого феррохрома формируется шлак системы  $Al_2O_3 - CaO$ . В ходе выполнения термодинамического моделирования системы  $Al_2O_3 - CaO$  с помощью программного комплекса TERRA были рассчитаны составы оксидного расплава в приближении модели ассоциированных растворов. Систематизированы и откорректированы термодинамические данные для ассоциатов системы  $Al_2O_3 - CaO$ . Показано соответствие расчетных и экспериментальных результатов по термодинамическим активностям индивидуальных оксидов  $Al_2O_3$  и  $CaO$ .

**Ключевые слова:** алюминий, феррохром, шлак, термодинамическое моделирование, активность, система  $Al_2O_3 - CaO$ .

## ACTIVITY CALCULATION OF $Al_2O_3$ SYSTEM COMPONENTS

**Abstract.** The slag of  $Al_2O_3 - CaO$  system is formed during production of low-carbon ferrochrome where aluminum is used as a reducing agent. During the thermodynamic modeling of  $Al_2O_3 - CaO$  system, complex structures of oxide melts were calculated with the programming software TERRA in approach of the associated solution model. The thermochemical data for associate system of  $Al_2O_3 - CaO$  is systematized and modified. Compliance of calculated and experimental results of thermodynamic activities of individual oxides  $Al_2O_3$  and  $CaO$  are shown.

**Keywords:** aluminium, ferrochrome, slag, thermodynamic modeling, activitie,  $Al_2O_3 - CaO$  system.

При использовании алюминия в качестве восстановителя при производстве низкоуглеродистого феррохрома формируется шлак системы  $Mg - Al - Si - Ca - Cr - Fe - O$  состава 13,71 – 14,98 %  $MgO$ ; 11,7 – 19,35 %  $Al_2O_3$ ; 15,28 – 19,08 %  $SiO_2$ ; 37,01 – 41,59 %  $CaO$ ; 9,2 – 15,84 %  $Cr_2O_3$ ; 1,08 – 2,87 %  $FeO$  [1].

В отличие от шлаковой системы при плавке по классической технологии, где основная часть – это соединения системы  $CaO - SiO_2$ , при использовании алюминия в качестве восстановителя образуются еще и соединения системы  $Al_2O_3 - CaO$ .

Целью настоящей работы является расчет активности компонентов расплава системы  $Al_2O_3 - CaO$  в приближении теории ассоциированных растворов. Для достижения этой цели необходимо откорректировать и согласовать термодинамические данные для возможных ассоциатов в исследуемом жидком растворе  $Al_2O_3 - CaO$ .

Термодинамический анализ проводили с использованием методологии полного термодинамического моделирования [2] и программного комплекса «TERRA». В качестве составляющих жидкого раствора системы выбрали ассоциаты  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $CaAl_4O_7$ ,  $CaAl_2O_4$ ,  $Ca_3Al_2O_6$ ,  $Ca_2Al_2O_5$ ,  $Ca_4Al_2O_7$ , состав которых аналогичен оксидам системы  $Al_2O_3 - CaO$ .

Первичные данные о термодинамических характеристиках соединений были заимствованы из справочников [3, 4], согласованы между собой и откорректированы в соответствии с методикой линейной аппроксимации термодинамических данных [5], с диаграммами состояния и экспериментальными данными об активности индивидуальных оксидов в системе  $Al_2O_3 - CaO$ .

В таблице приведены коэффициенты полинома, описывающего температурную зависимость приведенного термодинамического потенциала:

$$-\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} = f_1 + f_2 \ln X + f_3 X^{-2} + f_4 X^{-1} + f_5 X + f_6 X^2 + f_7 X^3,$$

где  $G$  – энергия Гиббса;  $T$  – температура, К;  $f_1, \dots, f_7$  – численные коэффициенты;  $X = T \cdot 10^{-4}$ , К.

Методика моделирования состава и термодинамических свойств жидких оксидных растворов системы  $Al_2O_3 - CaO$  состоит в следующем. В качестве исходных параметров для полного термодинамического моделирования задаются переменный брутто-состав системы по  $Al_2O_3$  и  $CaO$ , изменяемый от нуля до 100 % (по массе), общее давление 1 атм (0,1 МПа) и фиксированная температура. Далее программа методом итерационных расчетов определяет те вещества и их количество, которые обеспечивают максимальное значение энтропии в преобразованной системе [2]. Полученный состав является равновесным.

Первичные результаты моделирования приведены на рис. 1 в виде изменения состава ассоциированного раствора в зависимости от исходного брутто-состава системы  $Al_2O_3 - CaO$ .

В средней области составов (20 – 80 % (мол.)  $CaO$ ) индивидуальные оксиды  $Al_2O_3$  и  $CaO$  находятся в основном в ассоциированном виде. Последовательность чередования ассоциатов и их концентрации при изменении брутто-состава системы соответству-

Коэффициенты полинома компонентов

Оксид	$\Delta T, K$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$
CaO	298 – 1673	38,817	12,3945	-0,0011204	0,28590	2,918
	1673 – 6000	46,634	20,0770	–	1,01810	–
	298 – 500	268,332	97,0564	-0,0131804	2,94981	195,150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500 – 1200	330,766	122,6796	0,0251050	4,30674	34,409
	1200 – 1673	303,959	107,5720	–	2,77270	82,854
	1673 – 6000	415,726	162,9013	–	0,02220	–
CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	298 – 2058	824,018	276,5206	-0,0372380	10,84121	114,644
	2058 – 6000	1025,406	321,8335	–	-11,0592	–
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	298 – 1872	466,595	150,6240	-0,0166504	5,71686	124,685
	1872 – 6000	620,814	196,5227	–	-4,47610	–
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	298 – 1808	197,498	62,2801	-0,0060004	2,27931	22,902
	1808 – 6000	241,484	70,0002	–	-2,57100	–
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	298 – 1800	644,830	192,0001	5,7001500	0,12700	-2777,500
	1800 – 6000	585,755	200,0002	15,887300	0,12500	–
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	298 – 1800	1035,230	310,0001	0,0372654	6,83275	114,702
	1800 – 6000	789,450	312,9870	0,1000760	6,91020	–

ет чередованию соединений на диаграмме состояния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO.

В соответствии с моделью ассоциированных растворов термодинамическая активность составляющего компонента раствора равна его мольной доле. При сопоставлении результатов расчета с экспериментальными данными делается допущение, что термодинамическая активность оксида в растворе определяется концентрацией свободного индивидуального (не входящего в состав ассоциатов) оксида, т.е. оксид в ассоциате считается химически неактивным.

На рис. 2 сопоставлены экспериментальные данные [5] с результатами моделирования, выполненными

в настоящей работе. Предварительно расчетные значения активности *a* индивидуальных оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO были пересчитаны от стандартного состояния чистого жидкого компонента к стандартному состоянию насыщенного раствора по данному компоненту при 1823 К.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что в рамках принятой модели и термодинамических характеристик соединений ассоциированного раствора расчетные результаты по термодинамическим активностям оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, особенно в области составов  $x_{CaO} = 0,57 - 0,72$ , соответствующих металлургическим шлакам. Полученные данные могут быть использованы

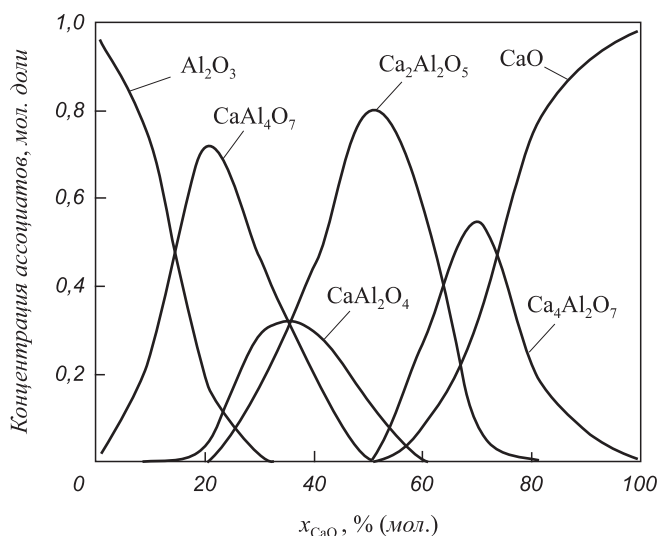


Рис. 1. Состав ассоциированного раствора в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO при T = 1823 К

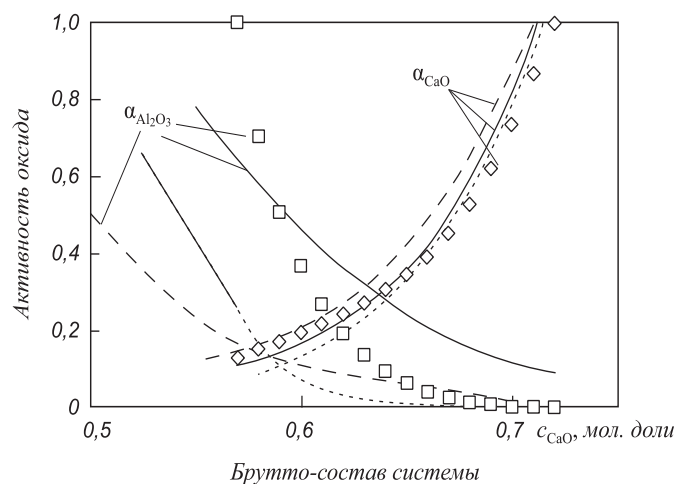


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений активности оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в жидких растворах системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO (T = 1823 К, стандартное состояние – насыщенный по оксиду раствор. Линии – данные разных авторов [5], точки – расчет)

для анализа и моделирования процессов производства низкоуглеродистого феррохрома с использованием комплексного (алюминий и кремний) восстановителя.

**Выводы.** Систематизированы и откорректированы термодинамические данные для ассоциатов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ . Рассчитаны составы оксидного расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  в приближении модели ассоциированных растворов. Показано соответствие расчетных и экспериментальных результатов по термодинамическим активностям индивидуальных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . Сделано заключение о применимости модели ассоциированных растворов и термодинамических характеристик ассоциатов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  для моделирования химических равновесий в металлургических системах.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воронов Ю.И., Карноухов В.Н., Акимов Е.Н. // Электротехнология. 2011. № 1. С. 4 – 6.
2. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
3. Моисеев Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.
4. Верягин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
5. Куликов И.С. Атлас шлаков. – М.: Металлургия, 1985, – 208 с.

© 2013 г. Е.Н. Акимов, А.В. Сенин, В.Е. Роцин  
Поступила 2 июля 2012 г.

УДК 669.046: 662.778

Э.К. Якубайлик<sup>1</sup>, В.И. Килин<sup>2</sup>, М.В. Чижик<sup>3</sup>,  
И.М. Ганженко<sup>2</sup>, С.В. Килин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики СО РАН (г. Красноярск)

<sup>2</sup> ОАО «Евразруда» (г. Новокузнецк)

<sup>3</sup> ОАО «Красцветмет» (г. Красноярск)

<sup>4</sup> ЗАО «Полюс» (г. Красноярск)

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ И РАЗМАГНИЧИВАНИЯ СИЛЬНОМАГНИТНЫХ РУД МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ФОТОГРАФИИ

**Аннотация.** Содержатся результаты изучения процессов намагничивания (флокуляции) и размагничивания (дефлокуляции) продуктов Абагурской обогатительно-агломерационной фабрики методом цифровой фотографии. Наблюдались как «наведенная» внешним полем флокуляция, так и «собственная» за счет остаточной намагниченности; процесс размагничивания за счет собственной флокуляции. Интервал постоянных полей намагничивания от 24 до 200 кА/м. Напряженность переменного поля в процессе дефлокуляции от 6 до 40 кА/м, пробы намагничивались при 48 кА/м. Формы флокул, образующихся в магнитном поле и за счет остаточной намагниченности, различны. Существенных отличий во флокуляции и дефлокуляции разных абагурских продуктов не обнаружено. Поля напряженностью 40 кА/м можно считать оптимальными как для намагничивания, так и для размагничивания продуктов. Такие параметры поля (постоянного и переменного) технически достижимы на фабрике.

**Ключевые слова:** намагничивание, размагничивание, флокуляция, дефлокуляция, магнитное поле.

## STUDY OF STRONG-MAGNETIC ORES MAGNETIZATION AND DEMAGNETIZATION PROCESSES BY THE METHOD OF DIGITAL PHOTOGRAPHY

**Abstract.** Processes of magnetization (flocculation) and demagnetization (deflocculation) of products of Abagurskaya concentrating-sintering factory were investigated by digital photo technique. Both induced by the 'external' field flocculation and 'own' flocculation due to the remanent magnetization were observed as well as demagnetization process of 'own' flocculation. Interval of constant fields of magnetization is from 24 to 200 kA / m. The flocculi forms formed in the magnetic field due to remanent magnetization are different. No significant differences in flocculation and deflocculation of various factory's products were found. The fields of 40 kA intensity might be considered optimal for magnetization and demagnetization of products. Such fields (constant and alternating) are technically possible at the factory.

**Keywords:** magnetization, demagnetization, flocculation, deflocculation, magnetic field.

Эффективность магнитной сепарации во многом определяется величинами основных магнитных характеристик исходной руды (намагниченности насыщения  $\sigma_s$ , остаточной намагниченности  $\sigma_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$ ), а также крупностью ее частиц. Магнитные параметры зависят от взаимодействия (флокуляции) час-

тиц в магнитном поле и от остаточной намагниченности с образованием агрегатов – флокул из этих частиц.

Магнитная флокуляция всегда сопровождает обогащение тонкоизмельченных сильномагнитных материалов. В процессах магнитной сепарации за счет флокуляции повышаются производительность сепараторов и