

С. П. Шуваев

ПАО «Покровский ГОК», г. Покров, Украина
e-mail: spshuvaev@gmail.com

М. М. Гасик /д. т. н./

Аалто университет, г. Эспоо, Финляндия
e-mail: spshuvaev@gmail.com

М. И. Гасик /д. т. н./

Национальная металлургическая академия
Украины, г. Днепро, Украина
e-mail: gasikmi@i.ua

Исследование закономерности изменения энергии активации вязкого течения марганецсодержащих шлаковых систем выплавки ферросиликомарганца в зависимости от химсостава и температуры

S. P. Shuvaev

PJSC «Pokrov mining and processing plant»,
Pokrov, Ukraine
e-mail: spshuvaev@gmail.com

М. М. Gasik /Dr. Sci. (Tech.)/

Aalto University, Espoo, Finland
e-mail: spshuvaev@gmail.com

М. I. Gasik /Dr. Sci. (Tech.)/

National Metallurgical Academy of Ukraine,
Dnipro, Ukraine
e-mail: gasikmi@i.ua

Analysis of variations of the activity energy of viscous flow manganesecontaining slag systems of ferrosilicomanganese smelting vs. chemical composition and temperature

Цель. Термодинамическое моделирование закономерности изменения энергии активации вязкости шлаковых систем выплавки ферросиликомарганца с повышенным содержанием оксидов щелочных металлов и глинозема с целью выбора программированных рациональных параметров управления химсостава и температуры.

Методика. Компьютерное моделирование закономерности энергии активации вязкости шлаков от химсостава, математическая обработка экспериментальных данных вязкости шлаков от температуры, методика выявления линейной зависимости натурального логарифма предэкспоненциального множителя уравнения Френкеля от энергии активации вязкого течения шлаковых расплавов; методика составления щелочно-глиноземного модуля.

Результаты. Получены математические зависимости натурального логарифма вязкости модельных шлаков от обратной температуры (уравнение Я. И. Френкеля). Выдвинуто новое положение и произведены расчеты зависимости энергии активации вязкости шлаков от щелочно-глиноземного модуля.

Научная новизна. На основании результатов физико-химического моделирования шлаковых систем ферросиликомарганца получены аналитические зависимости $\ln\eta(1/T)$; впервые подтверждена применимость правила Мейера-Нелдела о линейной зависимости нормального логарифма предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса (Я. И. Френкеля) от энергии активации вязкого течения шлаков; выдвинута и обоснована зависимость энергии активации вязкости гомогенных шлаков от щелочно-глиноземного модуля.

Практическое значение. Получены результаты выполненного комплексного исследования, имеющие практическое значение при выплавке ферросиликомарганца в реальных условиях постоянно изменяющегося химического и минералогического состава видов марганецсодержащих исходных материалов, золы углеродистых восстановителей, вносящих в печные шлаки различное количество оксидов щелочных металлов, которые, с одной стороны, способствуют снижению вязкости шлаков, а с другой – отрицательно влияют на эксплуатационную стойкость боковой футеровки ванны ферросиликомарганцевых печей. (Ил. 5. Табл. 3. Библиогр.: 18 назв.)

Ключевые слова: ферросиликомарганец, вязкость шлака, химический состав, температура, моделирование, энергия активации вязкости шлака, правило Мейера-Нелдела, щелочно-глиноземный модуль.

Постановка проблемной задачи. Ферросиликомарганец – комплексный раскислитель и легирующий ферросплав для выплавки стали, выплавляется в мощных электропечах с применением в шихте марганцевого агломерата различных сортов, концентрата, передельного малофосфористого марганцевого шлака, вторичных марганецсодержащих материалов с различным содержанием оксидов щелочноземельных металлов Na₂O и K₂O [1]. В качестве восстановителя применяется коксик-орешек с содержанием золы 12–16 %, в составе которой также имеются оксиды щелочных металлов. В процессе углеродовосстановительной плавки оксиды щелочных металлов переходят в основном в шлак и, частично испаряясь, выделяются из печи вместе с колошниковым и аспирационным газами при выпуске и разливке ферросиликомарганца [2].

Производство ферросиликомарганца характеризуется большой кратностью шлака 1,2–1,35 т на тонну ферросплава. Особенностью состава печного шлака является высокое содержание кремнезема 48–50 %, что характеризует его насыщенной концентрацией SiO₂. При этом активность кремнезема в первом приближении принимается равной единице. Высококремнеземистые шлаки весьма вязкие и в неполной мере соответствуют технологическим условиям выплавки ферросиликомарганца. В аспекте снижения вязкости шлака положительное влияние оказывают оксиды Na₂O и K₂O, переходящие в шлак из шихтовых материалов. В лабораторных и опытно-промышленных исследованиях, выполненных в ретроспективе, задача снижения вязкости шлака ферросиликомарганца решалась вводом в шихту природных силикатных материалов, преимущественно пегматита по разработкам М. И. Гасика [1] следующего состава, % масс: 74–76 SiO₂, 14,7–15 Al₂O₃ и оксидов щелочных металлов 4,3 Na₂O 5,2 K₂O.

Решение проблемной задачи оптимизации вязкости шлака ферросиликомарганца рассматривалось одной из приоритетных задач управ-

ления технологическим режимом выплавки ферросиликомарганца. Под научным руководством М. И. Гасика аспирантом Г. Д. Ткачем была выполнена диссертационная работа «Разработка и исследование технологии выплавки силикомарганца с использованием пегматита в закрытых электропечах большой мощности» (1976 г.) [4], а также выполнен ряд исследований с использованием отходов обогащения углей в технологических схемах производства доменного кокса на коксохимических заводах [5].

Актуальность проблемной задачи снижения вязкости шлака в течение последующих после 70-х годов прошлого века, в ныне текущие годы сменилась задачей регламентирования содержания щелочных оксидов Na₂O и K₂O из-за повышения их содержания в шлаке по причине повышенной доли в составе шихты второсортного агломерата (концентратов), пылекоксовых окатышей, изготавливаемых на ПАО «ЗФЗ» с использованием марганецсодержащей пыли, улавливаемой установками «сухих» газоочисток и коксовой мелочи [6]. При достижении «критической» концентрации Na₂O и K₂O в шлаке происходит его расслоение на две жидкости с образованием одной жидкой фазы с высоким (10–15 %) содержанием оксидов щелочных металлов, отрицательно влияющих на эксплуатационную стойкость боковой углеродистой футеровки ванны печи.

Настоящая статья посвящена физико-химическому моделированию теоретических предположений и количественной оценке влияния концентрации оксидов щелочных металлов на энергию активации вязкости модельных шлаков ферросиликомарганца при изменяющемся щелочноглиноземном модуле шлака.

Объектом компьютерного моделирования были шлаки с различным содержанием Na₂O и K₂O, глинозема, но при примерно одинаковом во всех шлаках содержанием MnO, SiO₂, CaO и MgO (табл. 1). Образец № 1 – типичный состав печного шлака.

Таблица 1

Химические составы модельных шлаков ферросиликомарганца с различным содержанием оксидов Na₂O, K₂O и Al₂O₃ при примерно постоянном составе остальных оксидов, характерном для печного шлака (образец шлака № 1) [7; 8]

Номера Шлаков	Содержание компонентов, % масс.							
	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	K ₂ O+Na ₂ O
1	17,0	50,9	13,0	4,6	9,0	1,4	3,3	4,7
2	16,8	51,3	12,8	4,4	9,1	2,9	2,8	5,7
3	16,5	49,6	12,5	4,3	8,9	3,7	3,7	7,4
4	16,4	46,0	12,8	2,7	8,1	6,7	6,8	13,5
5	16,3	46,3	12,8	2,0	8,1	7,5	7,6	15,3
6	16,7	48,3	12,3	4,7	12,9	1,4	3,2	4,5
7	16,6	48,3	12,4	2,6	12,4	3,0	4,5	7,4
8	16,4	48,4	12,1	4,0	13,2	7,7	7,6	15,3
9	17,0	50,4	12,8	4,3	10,4	2,2	2,3	4,5
10	18,4	48,5	12,8	4,0	11,4	1,3	3,1	4,4
11	19,0	48,2	13,8	3,0	8,7	2,4	4,2	6,7

Вязкость шлаков определяли вибрационным методом в интервале температур 1400–1600 °С. Результаты определения вязкости в зависимости от температуры приведены на рис. 1

Термодинамическое моделирование влияния температуры на динамическую вязкость шлаковых систем выплавки ферросиликомарганца

Методом статистической обработки данных о вязкости шлаков в зависимости от температуры получены аналитические зависимости в виде уравнения Я. И. Френкеля $\ln(\eta) = a/T + b$ [9]. Ниже приведены значения величины коэффициентов a и b для каждого шлака (табл. 2), а на рис. 2а и рис. 2б – графические представления этих зависимостей.

Статистической обработкой экспериментальных данных, наряду с получением аналитической зависимости $\ln(\eta) = f(1/T)$, вычислены значения величин энергии активации вязкого течения для каждого шлака (табл. 3).

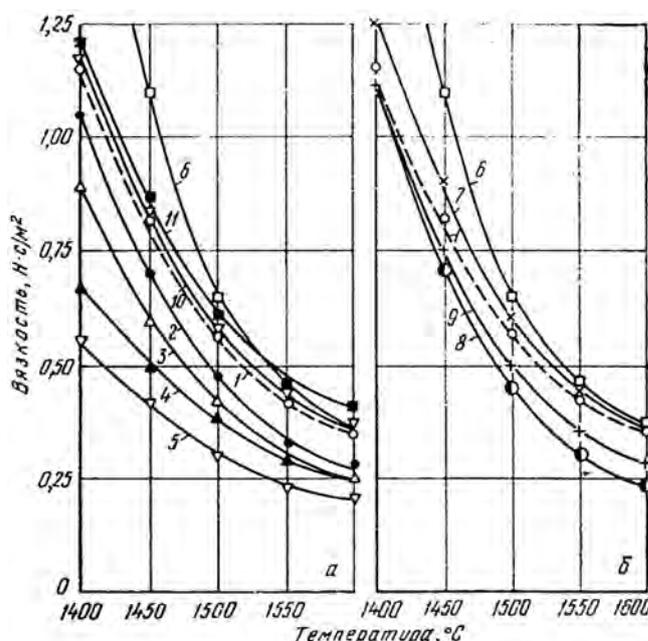
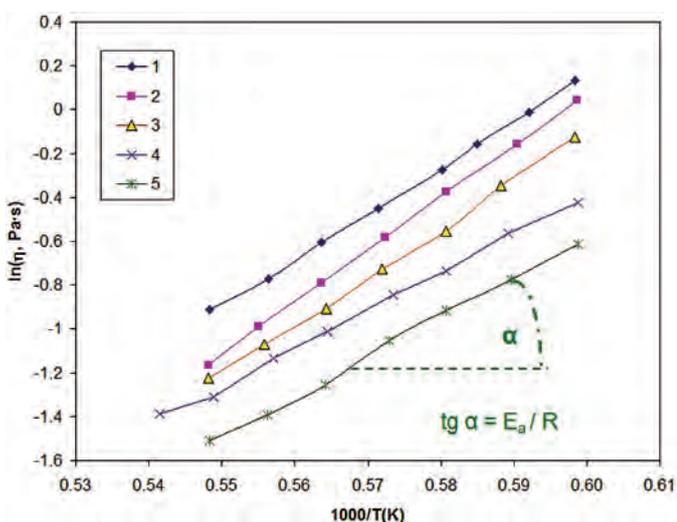


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости модельных (№ 2–11) и печного (№ 1) шлаков от температуры

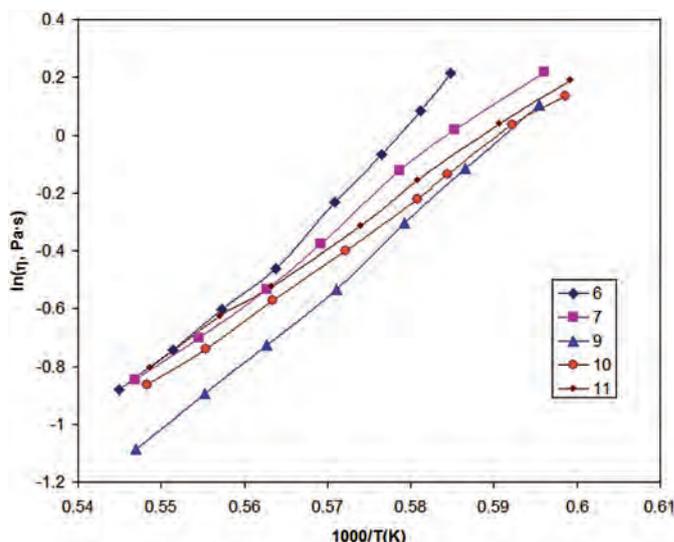
Таблица 2

Численные значения коэффициентов a и b в уравнениях зависимости натурального логарифма вязкости печного шлака № 1 и модельных шлаков № 2–7 и № 9–11 от температуры

Шлак №	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
a	20988	23782	21947	17264	18046	27579	22396	24726	20333	19838
b	-12,437	-14,193	-13,275	-10,755	-11,415	-15,956	-13,111	-14,627	-12,025	-11,689



а)



б)

Рис. 2. Зависимости натурального логарифма вязкости шлаков от температуры в интервале 1400–1600 °С: а) шлаки 1–5; б) шлаки 6, 7 и 9–11

Таблица 3

Значения величин энергии активации вязкого течения шлаков

Порядковый номер шлака	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
E_{η} , кДж/моль	174,50	197,12	182,47	143,54	150,04	229,36	186,20	205,58	169,05	164,93

Уравнения зависимости натурального логарифма вязкости от обратной температуры имеют схожий вид с уравнением Аррениуса. Однако, В. П. Мальшев [10] замечает: следует учитывать, что Аррениус вывел уравнение в 1889 г., по своему содержанию в принципе отличающееся другое уравнение, а именно зависимость константы скорости химической реакции от температуры, имеющее известный вид:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \text{ или } \ln k = \ln k_0 - E/RT,$$

получившее всеобщее признание как уравнение Аррениуса.

В этом уравнении экспонента при изменении температуры от нуля до бесконечности остается в пределах от нуля до единицы в полном согласии с уравнением Больцмана $f \sim e^{-\frac{E}{RT}}$, которое было получено за 19 лет до уравнения Аррениуса и имело в качестве следствия строгий смысл доли части с энергией выше любого энергетического барьера E . В свою очередь, нахождение этой доли в пределах от нуля до единицы позволило трактовать ее в качестве вероятности преодоления барьера E .

Обычно уравнения, например, зависимости вязкости от температуры:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-\frac{E_\eta}{RT}}, \text{ или } \ln \eta = \ln \eta_0 - E_\eta/RT,$$

именуются уравнениями Я. И. Френкеля и лишь формально по виду могут относиться к уравнению Аррениуса.

В. П. Мальшев [10], ознакомившись с результатами прежних наших исследований, отметил: «...Тем интереснее раскрывать собственную природу уравнений на основе выявленной и значимой линейной корреляции натурального логарифма предэкспоненциального множителя уравнения И. Я. Френкеля $\ln \eta_0$ (обозначаемого как $\ln A$) от энергии активации вязкости шлаков $\ln(A) = f(E_\eta)$, появляющейся на основе первичной обработки экспериментальных данных» о зависимости вязкости шлака от температуры. Приведенные в табл. 2 вычисленные нами значения важного термодинамического свойства растворов – энергии активации вязкости позволяют определить влияние химсостава шлака на энергию активации динамической вязкости шлака.

На второй стадии физико-химического моделирования исследована взаимосвязь натурального логарифма предэкспоненциального множителя $\ln A$ от энергии активации вязкости E (кДж/моль). Результаты моделирования представлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что со снижением значения натурального логарифма предэкспоненциального множителя существенно повышается энергия активации вязкости шлаковых расплавов.

Следует отметить, что функциональная линейная зависимость вида $\ln A(E)$ была установлена W. Meyer, H. Neldel в 1937 г. в полупроводниковых материалах и получила название правила Мейера-Нелдела (ПМН) [11]. В последующих исследованиях ПМН оказалось справедливым для многих процессов и в различных случаях физики, химии, электроники и биологии. Корреляционная взаимосвязь $\ln A_\eta$ и E_η впервые была получена М. М. Гасиком и доложена на XII Международном конгрессе по ферросплавам (г. Хельсинки, 2010 г.) [12].

В соответствии с правилом ПМН для шлаковых систем выплавки марганцевых ферросплавов силикотермическим способом была получена линейная корреляционная взаимосвязь $\ln A$ и E , имеющая вид [12]:

$$\ln A = -0,0599 E_\eta - 1,7312.$$

После некоторых преобразований линейной взаимосвязи $\ln A - E_\eta$ для вязкости шлаков гомогенного состава впервые получена зависимость (в пределах экспоненциальной погрешности определения вязкости) вязкости от температуры, описываемой одним уравнением, имеющим фундаментальную природу [12; 13].

$$\eta = 0,1771 \left(\frac{E_\eta}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{2008} \right) \right),$$

где 0,1771 – настоящая константа вязкости, Па·с; E_η – энергия активации вязкости, зависящая от

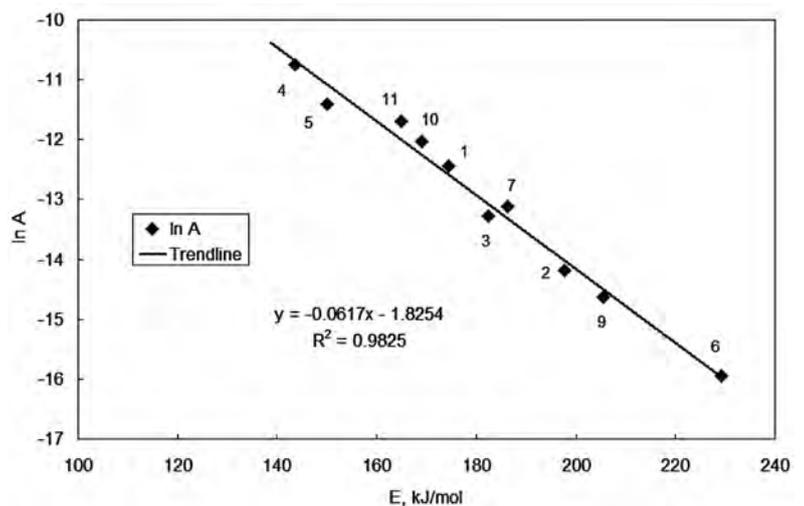


Рис. 3. Корреляционная линейная взаимосвязь натурального логарифма предэкспоненциального множителя $\ln A$ (кДж/моль) и энергии активации вязкости модельных шлаковых систем E_η (кДж/моль) и типичного шлака № 1 выплавки ферросиликомарганца

химсостава шлака, кДж/моль; 2008 – изокинетическая температура вязкости, T, К.

При изокинетической температуре вязкость всех шлаков близка к одному значению – настоящей константе вязкости 0,17–0,18 Па·с. Математической обработкой данных табл. 2 получена взаимосвязь $\ln A\eta$ и E для вязкости модельных шлаков (и типового состава шлака № 1) выплавки ферросиликомарганца, имеющая вид уравнения:

$$\ln A\eta = -0,0617 E\eta - 1,8254, R^2 = 0,9825,$$

подтверждающая применимость правила Мейера-Нелдела при анализе приведенных в табл. 2 коэффициентов a и b в уравнении Я. И. Френкеля.

Как и в предыдущей нашей работе [12], для исследуемых шлаковых систем выплавки ферросиликомарганца (табл. 1) получено уравнение, позволяющее рассчитывать вязкость шлаковых расплавов.

$$\eta(T) = 0,1617 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1950}\right)\right),$$

где 0,1612 – настоящая константа вязкости шлаков, рассматриваемых в табл. 1 системы; 1950 – изокинетическая температура для вязкости шлаков; при этой температуре, как отмечалось выше, вязкость всех исследованных шлаковых систем (табл. 1) должна быть близка к одному значению настоящей константы вязкости 0,16–0,17 Па·с.

В научно обоснованных поисках фактора программированного управления составами шлаков (их вязкостью) проанализирована корреляционная взаимосвязь энергии активации вязкости шлаков и соответствующих значений глиноземного щелочного модуля шлака, т. е. отношения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$ (рис. 4).

Относительно невысокий коэффициент корреляции ($R^2 = 0,627$) в уравнении:

$$E_\eta (\text{кДж/моль}) = 165,8 \cdot \left(\frac{\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3}\right)^{-0,199}$$

позволяет полагать, что из числа других предварительно вычисленных факторов, щелочно-глиноземный модуль можно принять как определяющий взаимосвязь энергии активации вязкости шлака со щелочным глиноземным модулем.

При выборе содержания глинозема, входящего в знаменатель щелочно-глиноземного модуля, исходили из практически редко используемого положе-

ния известного из кристаллохимических законов В. М. Гольдшмитта*:

$$r_{\text{Al}^{3+}}(0,57\text{Å}) : r_{\text{O}^{2-}}(1,32\text{Å}) = 0,43,$$

алюминий стоит на границе между пространственными условиями для тетраэдрической и октаэдрической координации. Следуя В. Эйтелю [13], алюминий может в виде групп $[\text{AlO}_4]$ замещать кремний в $[\text{SiO}_4]$. С другой стороны, алюминий также может образовывать октаэдрические группы $[\text{AlO}_6]$, которые встречаются независимо в некоторых силикатных структурах, типичных для тугоплавких структур алюминиевых силикатов (в отличие от алюмосиликатов) (кианит Al_2O_3 , $t_{\text{пл}} 1595^\circ\text{C}$, силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $t_{\text{пл}} \approx 1595^\circ\text{C}$, муллит $t_{\text{пл}} \approx 1828^\circ\text{C}$ и др.). Для андалузита, кроме того, характерной структурной единицей является дискретная группа $[\text{AlO}_5]$. В приведенных алюминиевых силикатах группы замещение групп $[\text{SiO}_4]$ на $[\text{AlO}_6]$ создает тугоплавкие структуры в отличие от алюмосиликатов с группами $[\text{AlO}_4]$.

Силикатные структуры чрезвычайно разнообразны и многочисленны, так как отдельные анионы могут различным образом комбинироваться с катионами щелочных и щелочноземельных элементов. Причем, группа $[\text{AlO}_4]$ замещая $[\text{SiO}_4]$, вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд, так как Al^{3+} , занимая место SiO_4^{4+} , насыщает только три, а не четыре свободные валентности кислорода, вследствие чего остается один свободный отрицательный заряд.

В алюмосиликатах простейшего типа, как $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]_\infty$, один щелочной ион, например Na^+ ,

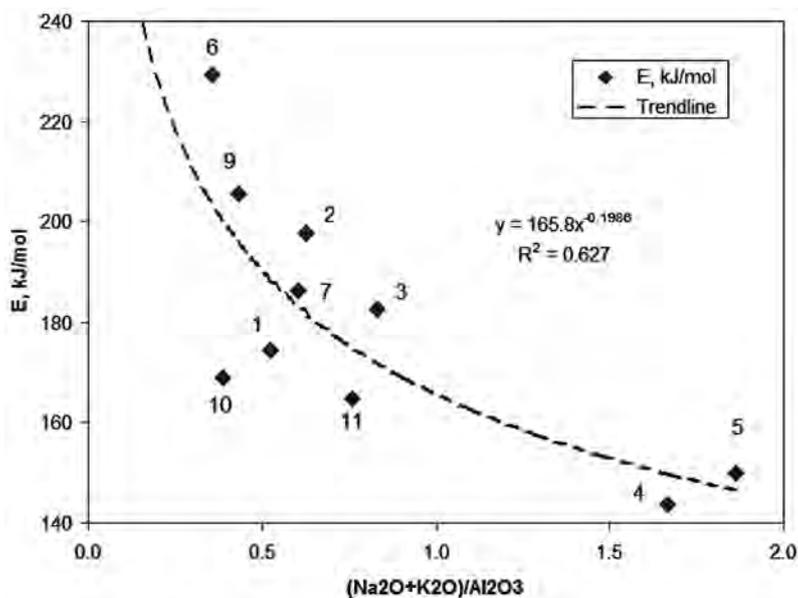


Рис. 4. Корреляционная взаимосвязь энергии вязкости модельных шлаков ферросиликомарганца (табл. 1) и щелочного модуля

*Goldschmidt V.M. Geometrische Verteilungs-gesetze // Videnskapsselskapets - Skrifter, Matematik - naturvidenskabelig Klasse, Christianis. № VII, 1926, 28.

может войти вместе с одним ионом Al^{3+} для нейтрализации полной структуры.

Щелочные двойные оксидные структуры характеризуются повышенным испарением [14]. Наиболее полно термодинамические свойства систем Na_2O-SiO_2 , в том числе и испаряемости, исследованы А. И. Зайцевым и др. [15]. Выполнено методом масс спектрометрии исследование закономерности испарения оксидов системы $K-Si-O$ для составов $K_2O \cdot 4SiO_2$ в интервале температур 1333–1583 К из углеродистых [16]. В составе пара найдены $K_{(газ)}$ и $O_{2(газ)}$. Аналогичные исследования выполнены для системы $Na-Si-O$. Температурные зависимости давления пара Na и K над растворами состава $Na_2O \cdot 4SiO_2$ (А) и $K_2O \cdot 4SiO_2$ (Б) описываются соответствующими уравнениями $lg P_A$ (мм рт. ст.) = $-16597/T + 10,58$ и $lg P_B$ (мм рт. ст.) = $-74,15/T + 4,79$. Энтальпия испарения $Na_2O \cdot 4SiO_2$ $\Delta H_o^\circ = 317$ кДж/моль, а испарения $K_2O \cdot 4SiO_2$ $\Delta H_o^\circ = 142$ кДж/моль.

Для системы $K_2O \cdot Na_2O \cdot 8SiO_2$ (В) $lg P_B$ (мм рт. ст.) = $-13137/T + 8,01$. Энтальпия испарения Na $\Delta H_o^\circ = 251$ кДж/моль и K $\Delta H_o^\circ = 136$ кДж/моль.

Исходя из полученных данных, можно объяснить более высокое содержание K_2O в сухих марганецсодержащих пылях, уловленных сухими газоочистками, меньшими значениями термодинамических величин испарения калия в сравнении с натрием для однотипных щелочных силикатных систем $K-Si-O$ и Na_2O-SiO_2 . Диаграмма была построена Ф. С. Крачек и др. [17], воспроизведена в справочниках силикатных систем [18] (рис. 5).

В пределах концентрационной области частной диаграммы $SiO_2 - K_2O \cdot SiO_2 - Na_2O \cdot SiO_2$ тройных химических соединений не обнаружено. На диаграмме оконтурена изотермой 923°C не-

большая область твердых растворов $K_2O \cdot SiO_2$ и $Na_2O \cdot SiO_2$, примыкающая к стороне треугольника $SiO_2 - K_2O \cdot SiO_2$. Область твердых растворов щелочных силикатов на основе $Na_2O \cdot 2SiO_2$ на стороне диаграммы $SiO_2 - Na_2O \cdot SiO_2$.

Выводы

1. Обобщены и проанализированы данные о современном состоянии решения проблемной задачи производства ферросиликомарганца с вовлечением в шихту пылекоксовых окатышей как вторичного материала, повышающего полезное извлечение марганца, но привносящего и повышающего содержание в составе шлаков оксидов щелочных металлов, отрицательно влияющих на эксплуатационную стойкость углеродистой футеровки печи.

2. Математической обработкой экспериментальных данных марганецсодержащих силикатных шлаковых систем получены уравнения зависимости натурального логарифма вязкости от температуры и вычислены значения энергии активации вязкого течения печного шлака выплавки ферросиликомарганца и модельных шлаковых систем с различным содержанием оксидов щелочных металлов и глинозема.

3. Для шлаков выплавки ферросиликомарганца без применения пылекоксовых окатышей и модельных марганецсодержащих силикатных шлаковых систем с различным содержанием оксидов щелочных металлов и глинозема получена зависимость энергии активации вязкого течения шлаков от щелочно-глиноземного модуля, и эта связь описывается уравнением:

$$E_\eta \text{ (кДж/моль)} = 165,8 \cdot \left(\frac{\%Na_2O + \%K_2O}{\%Al_2O_3} \right)^{-0,199}$$

4. Для исследованных шлаков ферросиликомарганца подтверждена применимость правила Мейера-Нелдела о линейной зависимости натурального логарифма предэкспоненциального множителя (уравнение Я. И. Френкеля) от энергии активации вязкого течения шлаков.

5. Результаты исследования применимы для совершенствования технологии использования пылекоксовых окатышей при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца и перedefельного малофосфористого марганцевого шлака.

Библиографический список / References

1. Гасик М. И. Марганец / М. И. Гасик. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
Gasik M.I. Marganets. Moscow, Metallurgiya, 1992, 608 p.
2. Исследование распределения оксидов K_2O и Na_2O между продуктами плавки при получении ферросиликомарганца и ферромарганца

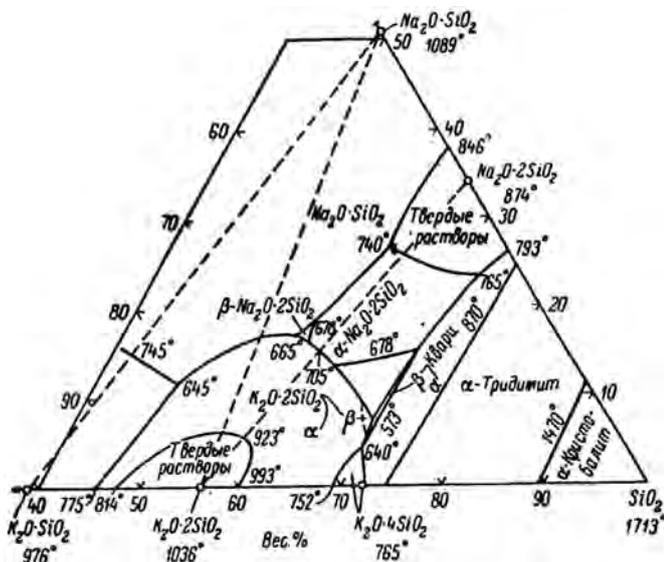


Рис. 5. Диаграмма равновесного состояния системы $Na_2O \cdot SiO_2 - K_2O \cdot SiO_2 - SiO_2$ (по Крачеку)

в рудовосстановительных печах / С. П. Шуваев, М. И. Гасик, В. В. Подвысоцкий, В. И. Батраков // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2005. – № 6. – С. 20–24.

Shuvaev S. P., Gasik M. I., Podvysotskiy V. V., Batrakov V. I. *Issledovanie raspredeleniya oksidov K_2O i Na_2O mezhdu produktami plavki pri poluchenii ferrosilikomargantsa i ferromargantsa v rudovosstanovitel'nykh pechakh*. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost', 2005, no. 6, pp. 20–24.

3. Ткач Г. Д. Разработка и исследование технологии выплавки силикомарганца с использованием пегматита в закрытых электропечах большой мощности: дисс. ... канд. техн. наук / Г. Д. Ткач. – Днепропетровск, ДМетИ: 1976. – 205 с.

Tkach G. D. *Razrabotka i issledovanie tekhnologii vuplavki silikomargantsa s ispol'zovaniem pegmatita v zakrytykh elektropechakh bol'shoy moshchnosti*: diss. kand. tekhn. nauk. Dnepropetrovsk, DMetI, 1976, 205 p.

4. Садовский Н. Г. Исследование влияния Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 на вязкость и плавкость бесфосфористого марганцевого шлака / Н. Г. Садовский, Е. М. Стригачев, М. И. Гасик // *Металлургия и коксохимия*. – 1978. – С. 41–45. Sadovskiy N. G., Strigachev E. M., Gasik M. I. *Issledovanie vliyaniya Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 na vyazkost' i plavkost' besfosforistogo margantseвого shlaka*. Metallurgiya i koksokhimiya. 1978, pp. 41–45.

5. Гасик М. И. Физико-химические особенности углеродистой электроплавки марганцевых концентратов при получении безфосфористого шлака / М. И. Гасик, Н. Г. Садовский // *Восстановительные процессы в производстве ферросплавов*. – М.: Наука, 1977. – С. 203–206.

Gasik M. I., Sadovskiy N. G. *Fiziko-himicheskie osobennosti uglerodistoy ehlektroplavki margancevykh koncentratov pri poluchenii bezfosforistogo shlaka*. Vosstanovitel'nye processy v proizvodstve ferrosplavov. Moscow, Nauka Publ., 1977, pp. 203–206.

6. Шуваев С. В. Исследование влияния обогащенных оксидами K_2O и Na_2O шлаков ферросиликомарганца на стойкость углеродистой футеровки ферросплавных печей / С. П. Шуваев, А. П. Кравченко, М. И. Гасик // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2005. – № 1. – С. 17 – 19.

Shuvaev S. V., Kravchenko A. P., Gasik M. I. *Issledovanie vliyaniya obogashchennykh oksidami K_2O i Na_2O shlakov ferrosilikomargantsa na stoykost' uglerodistoy futerovki ferro-splavnykh pechey*. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost', 2005, no. 1, pp. 17–19.

7. Ткач Г. Д. Влияние окислов щелочных металлов на вязкость шлака при выплавке силикомарганца / Г. Д. Ткач, А. Г. Кучер, М. И. Гасик //

Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1976. – № 10. – С. 68–70.

Tkach G. D., Kucher A. G., Gasik M. I. *Vliyanie oksidov shchelochnykh metallov na vyazkost' shlaka pri vuplavke silikomargantsa*. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. 1976, no. 10, pp. 68–70.

8. Гасик М. И. Исследование процесса выплавки силикомарганца с использованием в шихту пегматита / М. И. Гасик, А. Г. Кучер, Г. Д. Ткач // *Восстановительные процессы в производстве ферросплавов*. – М.: Наука, 1977. – С. 192–195.

Gasik M. I., Kucher A. G., Tkach G. D. *Issledovanie protsessy vuplavki silikomargantsa s ispol'zovaniem v shikhtu pegmatita*. Vosstanovitel'nye processy v proizvodstve ferrosplavov. Moscow, Nauka, 1977, pp. 192–195.

9. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.

Frenkel' Ya. I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey*. Leningrad, Nauka, 1975, 592 p.

10. Мальшев В. П. Вязкость расплавов цветных металлов в отображении концепции хаотизированных частиц / В. П. Мальшев, А. М. Нурмагамбетова, Е. А. Оспанов // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Abstracts. V. – Susdal, 2007. – P. 294–295.

Malyshev V. P., Nurmagambetova A. M., Ospanov E. A. *Vyazkost' rasplavov tsvetnykh metallov v otobrazhenii kon-tseptsii khaotizirovannykh chastits*. XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Abstracts. V. Susdal, 2007, pp. 294–295.

11. Meyer W. Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten ϵ und Mengenkonstanten α in der Lietwerts – Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern / W. Meyer, H. Neldel // *Z. für technische Physik*. – 1937. – 18. – P. 588–593.

Meyer W., Neldel H. *Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten ϵ und Mengenkonstanten α in der Lietwerts - Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern*. Z. für technische Physik. 1937, 18, pp. 588–593.

12. Gasik M. M. Multi-variation analysis and optimization of electrical conductivity of MnO-CaO-SiO₂ slags / M. M. Gasik, M. I. Gasik // *Proceeding of 12 th International ferroalloys congress (INFACON – XII)*. – Helsinki, Finland, 6–9 June 2010. – P. 537–545.

Gasik M. M., Gasik M. I. *Multi-variation analysis and optimization of electrical conductivity of MnO-CaO-SiO₂ slags*. Proceeding of 12 th International ferroalloys congress (INFACON – XII). Helsinki, Finland, 6–9 June 2010, pp. 537–545.

13. Эйтель В. Физическая химия силикатов: пер. с англ. / В. Эйтель. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1063 с.

Eytel' V. Fizicheskaya khimiya silikatov. Moscow, Izda-tel'stvo inostrannoy literatury, 1962, 1063 p.

14. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов / Е. К. Казенас. – М.: Наука, 2004. – 551 с.

Kazenas E. K. Termodinamika isparennya dvoynnykh oksidov. Moscow, Nauka, 2004, 551 p.

15. Зайцев А. И. Термодинамические свойства системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ / А. И. Зайцев // Известия РАН. Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 6. – С. 647–662.

Zaytsev A. I. Termodinamicheskie svoystva sistemy $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Izvestiya RAN. Neorganicheskie materialy. 2000, vol. 36, no. 6, pp. 647-662.

16. Семенов Г. А. Массоспектрометрические исследования испарения оксидов / Г. А. Семенов, В. А. Столярова. – Л.: Наука, 1990. – 300 с.

Semenov G. A., Stolyarova V. A. Massospektrometricheskie issledovaniya isparennya oksidov. Leningrad, Nauka, 1990, 300 p.

17. Kracek F. C. Journ. Phys. Chem., 36 – № 8, 1932 – p. 25–29.

18. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 3. Тройные системы / Н. А. Торопов, В. П. Борзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова. – М.; Л.: Наука, 1972. – 545 с.

Toropov N. A., Borzakovskiy V. P., Lapin V. V., Kurtseva N. N., Boykova A. I. Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem: spravochnik. Issue 3. Troynye sistemy. Moscow, Leningrad, Nauka, 1972, 545 p.

Purpose. Physico-chemical modeling and analysis of variations of the activation energy of viscous flow for manganese-containing slag systems of ferrosilicomanganese smelting vs. alumina and alkalis concentration of the optimal slag composition and the process temperature.

Methodology. Application of the method of activation energy determination by processing of the experimental viscosity via Arrhenius equation for different slag compositions and temperatures, especially for the ratios of alumina and alkalis concentrations.

Findings. Earlier experimental data of the slags dynamic viscosity were processed in the coordinates of natural logarithm and inverse absolute temperature to demonstrate linearity of the Arrhenius equation. The pre-factor of the Arrhenius equation is shown to be dependent of the activation energy values. The activation energy is shown to be mainly correlating with only two parameters, namely alumina content and the mass ratio of alkalis to alumina.

Originality. For the first time for these slag compositions it is shown that their viscosity depends on temperature and composition according to Meyer-Neldel rule, which postulates a linear dependence of pre-factor logarithm of the activation energy. Also, it is shown that alumina content and the ratio $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ are main factors affecting the activation energy values.

Practical value. The results on activation energy dependence vs. slag compositions have an important value for technology of smelting of ferrosilicomanganese, especially for the case of continuous variability of real raw materials and slags. By monitoring and adjusting alumina and alkalis content in the slag, it is possible to change activation energy of viscous flow and therefore achieve proper changes in slag viscosity in a desired temperature range.

Key words: ferrosilicomanganese, slag, chemical composition, activation energy, Meyer-Neldel rule, alumina, alkalis.

Рекомендована к публикации
д. т. н. М. И. Гасиком

Поступила 29.09.2017

