

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i1.01>

## Determination of thermodynamic functions of interaction of chromium with silicon and aluminum

A.M. Akuov<sup>1</sup>, B.S. Kelamanov<sup>2\*</sup>, Ye.K. Samuratov<sup>1</sup>, D.A. Yessengaliyev<sup>2</sup>, M.G. Sultanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazphosphate LLP, Taraz, Kazakhstan

<sup>2</sup>Aktobe Regional University named after K.Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan

\*Corresponding author: [kelamanov-b@mail.ru](mailto:kelamanov-b@mail.ru)

**Abstract.** The article presents the results of calculating the thermodynamic functions (enthalpy, entropy and Gibbs energy) of chromium reduction reactions from its oxide with the participation of active metal reducing agents by applying the constants of substances and the values of the coefficients of the heat equation, considering the phase transformations involved in reactions such as silicon and aluminum, which occur in the production of refined ferrochrome grades. This calculation is performed by applying the substance constant to the transformed formula for calculating the dependence of the Gibbs energy on the temperature of the reactions of redox processes. As noted above, the results of this calculation are of fundamental importance in the melting processes of refined (medium- and low-carbon) ferrochrome grades with separate and joint (in the form of complex silicon and aluminum-containing alloys) using the above-mentioned elements. The calculations were carried out in the temperature range from 298 K to ~3000 K, since this interval covers the conditions of the redox processes. The range under consideration covers the entire temperature range of phase transformations of chromium ore and reducing agent (siliceous or silicon-aluminum). For these reactions, there are several temperature intervals due to the phase transformations of the initial reagents and the resulting products. After performing thermodynamic calculations, graphs of the dependence of the Gibbs energy change on temperature are constructed. Temperature intervals where phase transitions do not affect the reaction are revealed. Consequently, along with passive temperature intervals, there are active intervals in which a sharp increase in the negative value of the Gibbs energy was observed.

**Keywords:** refined ferrochrome, silicon, aluminum, reduction, Gibbs energy, equilibrium constant.

### 1. Введение

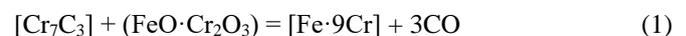
Отличительной особенностью рафинированных марок от высокоуглеродистого феррохрома, кроме ограничений по фосфору, сере и другим вредным примесям, является более низкое содержание углерода. Поэтому при производстве рафинированных марок феррохрома, за исключением отдельных процессов с использованием углерода, более широкое развитие и применение получили металлургические способы.

Металлотермическое восстановление хрома кремнием является основным процессом, протекающим в получении рафинированного феррохрома. Назначение рафинированных марок феррохрома - использование их в качестве легирующей добавки при производстве хромоникелевых и хромистых (суперферритных) сталей. Обладая уникальными запасами хромовой руды, Казахстан входит в число основных производителей рафинированного феррохрома, при этом занимая лидирующие позиции. Как отмечено, что данные марки феррохрома выплавляют металлургическим способом и практически полностью экспортируются. Существующая технологическая схема аналогична технологиям зарубежных стран и имеет одинаково нерешенные технологические задачи: относительно низкая степень извлечения ведущего элемента, неэффективное использование восстановителей, увеличение удельно-

го расхода сырья и электроэнергии. Основываясь на вышеуказанных нерешенных задачах, технология требует усовершенствования.

Как известно, на данное время существуют несколько способов выплавки рафинированных марок феррохрома, отличающихся между собой как по виду используемых восстановителей и шихтовых материалов, так и по аппаратно-технологическому оформлению, а именно [1]:

- рафинирование высокоуглеродистого феррохрома от углерода окислением последнего хромитовой рудой по реакции (1) [2]:



Этот способ нашел широкое применение в Германии. Принимая во внимание тип используемого восстановителя (углерод высокоуглеродистого феррохрома), следует ожидать, что процесс рафинирования от углерода необходимо вести в отдельном агрегате, т.к. хром и железо являются карбидообразующими элементами. Этим можно предсказать трудность получения низкоуглеродистых марок рафинированного феррохрома;

- рафинирование высокоуглеродистого феррохрома от углерода окислением газообразным кислородом воздуха или чистым кислородом в конвертере по химизму (2) [3]:



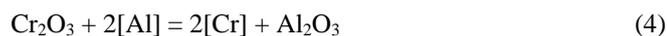
Этот способ разработан Центральным научно-исследовательским институтом черной металлургии (г. Москва) и долгое время был применен на Актюбинском заводе ферросплавов в производстве среднеуглеродистого феррохрома;

- восстановление хрома и попутно железа из хромитовой руды кремнием ферросилиция (способ Беккерта) по реакции (3) [4]:

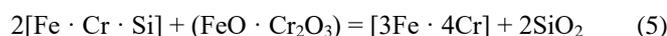


Этот способ в полном объеме не нашел применения вследствие получения феррохрома с пониженным содержанием хрома. Однако, этот процесс может использоваться при выплавке феррохрома с применением ферросилиция для довосстановления хрома из шлака перед выпуском из печи, а также, в зависимости от требований потребителей, может быть применен для выплавки низкоуглеродистого феррохрома с пониженным содержанием хрома;

- алюминотермическое восстановление оксида хрома. Существуют флюсовый и бесфлюсовый варианты выплавки [5]. Этот способ нашел широкое распространение в производстве особо низкоуглеродистых марок феррохрома и металлического хрома по реакции (4):

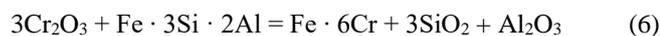


- рафинирование передельного ферросиликохрома от кремния окислением кремния кислородом (способ Джина), содержащимся в оксидах хромитовой руды по реакции (5) [3, 7, 9]:



Этот способ в настоящее время практикуется на ЧЭМК, Актюбинском и Серовском заводах ферросплавов и долгое время использовался на Запорожском заводе ферросплавов. По отработанности технологии, относительной дешевизне (по сравнению с алюминотермией) восстановителя, аппаратному оформлению (в рудно-термических печах с трансформатором мощностью 3.5-7 МВА) и доведенным содержанием хрома в металле (то есть феррохром не разубоживается кремнием, как в случае применения ферросилиция), данный способ нашел наиболее широкое распространение в промышленности;

- восстановление хромитовой руды ферросилико-алюминием (ФСА). Химизм восстановления выглядит следующим образом по реакции (6):



Данная технология получения рафинированных марок феррохрома является разработкой Химико-металлургического института им. Ж.Абишева (г. Караганды) [8-9].

Как было отмечено, выплавку рафинированного феррохрома производят в рафинировочных печах с трансформаторами мощностью 3.5-7 МВА [5] с наклонающейся ванной, по конструкции идентичных дуговым сталеплавильным печам. Существует также и другая разновидность этого процесса, осуществляемая методом смешивания в высокотемпературном реакторе (ковше) предварительно выплавленных в отдельных агрегатах рудно-известкового расплава и жидкого или твердого

(кускового) ферросиликохрома. Данный способ позволяет получить феррохром с содержанием углерода менее 0.06%, так как исключен контакт расплава с электродами, которые являются источниками поступления углерода в количестве 60-70%.

Анализ практики производства рафинированного феррохрома показывает, что печная и внепечная металлургия широко распространены и успешно применяются в промышленности. Каждый из отмеченных способов имеет как преимущества, так и недостатки. Но несмотря на успешную практикуемость и распространенность данных технологий, необходимо отметить, что технико-экономические показатели процессов еще остаются низкими. Возможно, это вызвано неэффективным использованием восстановителя или некачественным составом потребляемого шихтового материала.

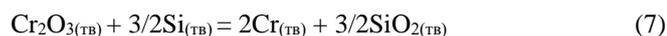
Актуальность задачи заключается в необходимости совершенствования технологии производства рафинированного феррохрома с вовлечением магнезиальных хромовых руд и предотвращения силикатного распада конечных шлаков.

В настоящее время при производстве рафинированного феррохрома наблюдается снижение качества используемой хромовой руды, характеризующегося повышенным содержанием пустой породы, в которой содержание оксида магния составляет ~17-20%, что при рудной электротермии неблагоприятно влияет на термодинамические свойства шлаков, приводя к потере металла со шлаком в виде корольков. Образующийся вязкий гетерогенный расплав приводит к частичному торможению диффузии кремния и кислорода через границу шлак-металл. Вследствие этого происходит постепенное «закремнивание» печи с высокими потерями оксида хрома в отвальном шлаке. Тем самым способствует ухудшению технико-экономических показателей процесса, это объясняется увеличением удельного расхода шихтовых материалов и электроэнергии, снижением степени извлечения ведущего элемента и ростом кратности шлака. Кроме этого, в силикотермии рафинированного феррохрома остро стоит вопрос подверженности конечных отвальных шлаков саморассыпанию. Мелкодисперсный расплавленный шлак наносит серьезный ущерб окружающей среде, занимая обширные территории [6-9].

В этой связи в последнее время при выплавке рафинированных марок феррохрома ведется поиск альтернативных видов металлических восстановителей [10]. Причина поиска связана с дороговизной восстановителя, ухудшением качества сырья и снижением технико-экономических показателей процесса плавки. Одним из решений проблемы может быть вовлечение в металлургию феррохрома комплексных кремнеалюминиевых восстановителей.

Сущность процесса получения рафинированного феррохрома заключается в достижении максимальной степени восстановления хрома из руды (шлакового расплава) и наибольшей степени рафинирования исходного восстановителя (кремнистого или кремнеалюминиевого) от кремния и алюминия.

В процессах металлургии при восстановлении хрома из руды в общем виде развиваются следующие реакции:



В действительности, процесс восстановления осуществляется по многочисленным взаимодействиям с образованием промежуточных и конечных соединений. По причине отсутствия надежных термодинамических данных для таких соединений, возможна, лишь приближенная оценка полноты протекающих процессов.

## 2. Методы и материалы

Для осуществления термодинамических расчетов реакций (1) и (2) использованы константы веществ, участвующих в реакциях: энтальпии ( $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $\Delta H_{\text{пр}}$ ), энтропии ( $S_{298}^0$ ,  $\Delta S_{\text{пр}}$ ) и значения коэффициентов уравнения теплоемкости ( $C_p$ ) с учетом фазовых превращений [11,12].

Важным термодинамическими характеристиками реакции, непосредственно связанные с направлением ее протекания и величиной константы равновесия, является: изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала)  $\Delta G^0$  для реакции при постоянных давлении и температуре. Как известно, изменение энергии Гиббса характеризует максимальную работу процесса и равно разности между соответствующим тепловым эффектом и «связанной» энергией системы.

Как правило, при выполнении расчета определяемых термодинамических величин при высоких температурах, вначале находят стандартные значения вышеупомянутых функций. Из литературы известны соотношения [13,14]:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод.}} - (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{реак}} \quad (9)$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298}^0)_{\text{прод.}} - (S_{298}^0)_{\text{реак}} \quad (10)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 \quad (11)$$

$$\Delta C_{p298}^0 = (\sum C_{p298}^0)_{\text{прод.}} - (\sum C_{p298}^0)_{\text{реак}} \quad (12)$$

Для реакций (1) и (2) значения термодинамических функций в стандартных условиях составляют:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298(1)}^0 &= -216440.00 \text{ Дж/моль;} \\ \Delta_r S_{298(1)}^0 &= 0.00 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298(1)}^0 &= -216440.00 \text{ Дж/моль;} \\ &35.76 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned} \quad \Delta C_{p298(1)}^0 = -$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298(2)}^0 &= -525640.00 \text{ Дж/моль;} \\ &39.76 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned} \quad \Delta_r S_{298(2)}^0 = -$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298(2)}^0 &= -513791.52 \text{ Дж/моль;} \\ &42.65 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned} \quad \Delta C_{p298(2)}^0 = -$$

В дальнейшем для расчета зависимости энергии Гиббса от температуры для точности, простоты и удобства применяли формулу, приведенную в работах [13,14]:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + X - \\ &T(\Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-2} + Y) = X + (\Delta a - Y) \cdot T - \\ &\Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot T^{-2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Величины «X» и «Y» находили по следующим формулам [4, 5]:

$$X = \Delta_r H_T^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c \cdot 298^{-1} \quad (16)$$

$$Y = \Delta_r S_{298}^0 - \Delta a \cdot \ln 298 - \Delta b \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot 298^{-2} \quad (17)$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  – алгебраические суммы коэффициентов температурном ряде теплоемкости реакции.

Здесь мы приводим порядок расчета зависимости энергии Гиббса реакции от температуры аналогично [14]:

1. Представим уравнение реакции со стехиометрическими коэффициентами:



2. Определим по закону Гесса тепловой эффект реакции при температуре  $T=298 \text{ K}$ :

$$\Delta_r H_{298}^0 = q \Delta_r H_{298}^0 AB - (\Delta_r H_{298}^0 A + m \Delta_r H_{298}^0 B)$$

3. Аналогично находим изменение энтропии реакции при температуре  $T=298 \text{ K}$ :

$$\Delta S_{298}^0 = q S_{298}^0 AB - (n S_{298}^0 A + m S_{298}^0 B)$$

4. Вычислим разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta C_p^0 = q \Delta C_p^0 AB - (n \Delta C_p^0 A + m \Delta C_p^0 B)$$

$$\text{т.е. } q \Delta C_p^0 AB = qa + qbT + qcT^2;$$

$$n \Delta C_p^0 A = na + nbT + ncT^2;$$

$$m \Delta C_p^0 B = ma + mbT + mcT^2;$$

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta c T^2$$

5. Рассчитаем величину «X» и «Y».

6. С учетом приведенных выше данных находим значение энергии Гиббса для конкретной интересующей нас температуры.

Следует отметить, что если вещества, участвующие в реакции в интересующем нас интервале температур, имеют фазовые превращения (полиморфные, плавление, кипение), то энтальпия и энтропия фазового перехода учитывается при расчете. При этом следует учесть, что в зависимости от того, в какой части уравнения расположено вещество, энтальпия и энтропия фазовых переходов имеют разные знаки. Например, энтальпия и энтропия фазовых переходов продуктов реакции имеет (+), а исходных веществ (-). А также положительные значения  $\Delta G^0$  указывают, следовательно, не на невозможность реакции, а лишь на незначительный или очень малый выход продуктов в стандартном состоянии. При отрицательном значении  $\Delta G^0$ , реакции могут протекать самопроизвольно.

Исследуемый температурный интервал для обеих реакций (1, 2) выбрали от 298 К до ~3000 К, так как основные окислительно-восстановительные процессы проходят в этом промежутке. Рассматриваемый диапазон охватывает весь температурный интервал фазовых превращений, хромовой руды и восстановителя (кремнистого или кремнеалюминиевого).

Для рассматриваемых реакций (1) и (2) имеются по 8 и 7 температурных интервалов, соответственно, обусловленных фазовыми превращениями исходных реагентов и образующихся продуктов.

### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведен график и в таблице 1 представлены уравнения температурной зависимости изменения энергии Гиббса реакции (1).

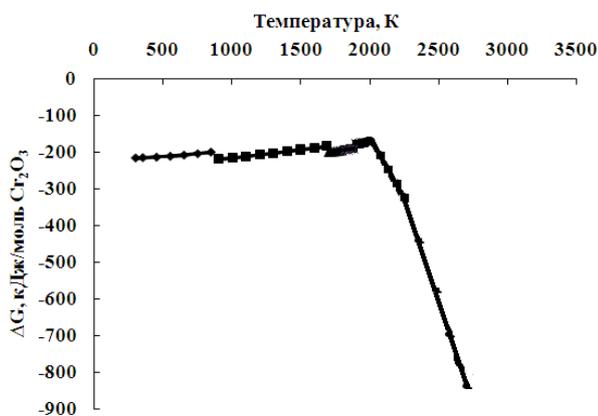


Рисунок 1. Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (1)

Таблица 1. Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (1)

№	Уравнение, Дж/моль Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Темп. интервал фазовых переходов, К
1.	$\Delta G_T = -226601 + 29.858T$	$\Delta T = 298.15-846$
2.	$\Delta G_T = -258942 + 43.585T$	$\Delta T = 846-1688$
3.	$\Delta G_T = -274956 + 44.653T$	$\Delta T = 1688-1800$
4.	$\Delta G_T = -278294 + 46.504T$	$\Delta T = 1800-1883$
5.	$\Delta G_T = -280871 + 54.434T$	$\Delta T = 1883-1953$
6.	$\Delta G_T = -280172 + 55.118T$	$\Delta T = 1953-2000$
7.	$\Delta G_T = -270230 - 13.161T$	$\Delta T = 2000-2173$
8.	$\Delta G_T = -274674 - 191.01T$	$\Delta T = 2173-2963$

Как видно из рисунка 1, фазовые превращения в интервале температур 846-2000 К сильно не влияют на протекание реакции, тем самым сохраняя отрицательное значение, обуславливая направление хода процесса слева направо, то есть в сторону образования продуктов реакции. Дальнейшие изменения в фазовых переходах при температурах выше 2000 К интенсифицирует данную реакцию и способствуют ее глубокому и полному прохождению реакции.

Результаты термодинамических расчетов реакции (2) приведены на рисунке 2 и в таблице 2.

Можно предполагать, что образованные по реакциям (1) и (2) SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, могут взаимодействовать между собой и формировать алюмосиликатные соединения типа андалузита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) и муллита (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), при этом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отводит из зоны реакции SiO<sub>2</sub> и снижает его активность.

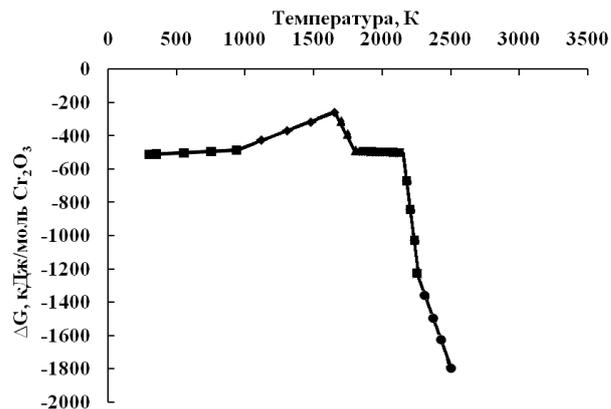
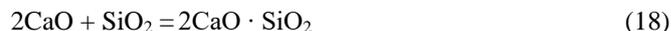


Рисунок 2. Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (2)

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (2)

№	Уравнение, Дж/моль Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Темп. интервал фазовых переходов, К
1.	$\Delta G_T = -524257 + 40.478T$	$\Delta T = 298.15-933$
2.	$\Delta G_T = -525906 + 161.180T$	$\Delta T = 933-1650$
3.	$\Delta G_T = -467389 - 15.107T$	$\Delta T = 1650-1800$
4.	$\Delta G_T = -445485 - 26.965T$	$\Delta T = 1800-2126$
5.	$\Delta G_T = -421735 - 371.57T$	$\Delta T = 2126-2173$
6.	$\Delta G_T = -395200 - 561.43T$	$\Delta T = 2173-2500$
7.	$\Delta G_T = -471551 - 240.75T$	$\Delta T = 2500-3000$

Восстановительную способность кремния усиливается благодаря восстановлению его алюминием из SiO<sub>2</sub>. А также в присутствии CaO, кремнезем связывается в прочные силикаты кальция – CaO·SiO<sub>2</sub> и 2CaO·SiO<sub>2</sub>, что способствует полноте степени восстановления хрома, смещая равновесие реакций вправо и увеличивая вероятность реакций:



с образованием ассоциатов типа 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> и CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>.

Появление в фазовом составе шлака вышеперечисленных соединений, с температурой плавления ниже, чем у чистых оксидов, которые влияют на физические свойства (межфазное натяжение, вязкость) и температуру шлака, повышая его технологичность могут существенно способствовать улучшению осаждения запутавшихся корольков феррохрома. Выделяющееся тепло экзотермических реакций способствует образованию жидкоподвижного шлака.

Как уже упоминалось выше, что при использовании высокомагнезиальных хромовых руд с содержанием MgO ~20% происходит накопление первичных и вновь образованных магнезиальных рудных хромшпинелидов в нижних слоях шлака, контактирующих с металлом, который затормаживает диффузию элемента-восстановителя и кислорода, замедляя процесс восстановления. Участие в восстановительных процессах кремнеалюминиевых сплавов способствует взаимодействию магнезиальной хромовой шпинели с алюминием и его оксидом по реакциям:





Как видно из реакций (15) и (16), происходят непосредственное восстановление хрома алюминием и разрушение хромомagneзиальной шпинели оксидом алюминия с формированием устойчивых глинозёмсодержащих шпинелей, которые способствуют повышению скорости и полноте прохождения восстановительных процессов.

#### 4. Выводы

Исходя из рассчитанных величин и приведенной на рисунке 2 зависимости можно прийти к выводу, что в интервалах температур 298.15-933 К, 933-1650 К и 1650-2126 К фазовые переходы не оказывают сильного влияния на протекание реакции. В дальнейших фазовых переходах в интервале температур 2126-2500 К наблюдается резкое увеличение отрицательного значения энергии Гиббса, что будет способствовать интенсивному и полному протеканию реакции.

Как показывают результаты расчетов, процесс металлургического восстановления хрома носит экзотермический характер. Участвующие в восстановлении хрома из руды кремний и алюминий во всем исследованном интервале температур имеют отрицательные значения изменения энергии Гиббса, что в свою очередь подтверждает высокую вероятность протекания реакций в заданных условиях и в сторону образования продуктов реакции. Результаты термодинамической оценки прохождения вышеупомянутых реакций теоретически подтверждают позитивное влияние совместного участия кремния и алюминия в восстановительных процессах при выплавке рафинированных сортов феррохрома. При этом в результате восстановительных процессов, образованные по реакциям (1) и (2)  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют разные температуры плавления. Высокую температуру плавления имеет  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T \sim 2050^\circ\text{C}$ ) и относительно меньшую температуру плавления у  $\text{SiO}_2$  ( $T \sim 1710^\circ\text{C}$ ), а растворы или соединения оксидов – (алюмосиликаты), образующиеся в процессах восстановления, как правило, имеют более низкую температуру плавления, чем исходные вещества, тем самым способствуют образованию жидких и маловязких продуктов восстановления.

Рассчитанные данные по изменению энергии Гиббса в интервале температур 298-3000 К, указывают на целесообразность применения комплексных сплавов на

основе алюминия и кремния в качестве восстановителей при выплавке рафинированных марок феррохрома.

Авторы надеются, что проведенные термодинамические расчеты по восстановлению хрома с участием кремния и алюминия металлургическим способом будет содействовать дальнейшему, более широкому применению термодинамического метода при анализе равновесий в металлургических системах.

#### References / Литература

- [1] Akuov, A.M., Samuratov, Ye.K., Kelamanov, B.S. (2020). Development of an alternative technology for the production of refined ferrochrome. *Metalurgija (Croatian Metallurgical Society)*, 4(59), 529-532.
- [2] Karsanov, G.V. (1954). Ferroalloy smelter. *M.: Metallurgizdat*
- [3] Lyakishev, N.P., Gasik, M.I. (1999). Chromium metallurgy. *M.: Eliz*
- [4] Edmund, T. (1965). La fabrication du ferro-chrome suraffine avec utilisation du ferro-silicium. *J. four electr. et inds. Electrochim*, (70), 219-221
- [5] Lyakishev, N.P., Pliner, Yu.L., Ignatenko, G.F. (1978). Aluminothermy. *M.: Metallurgiya*
- [6] Ryss, M.A. (1985). Production of ferroalloys. *M.: Metallurgiya*
- [7] Shestakov, S.S., Volkov, V.S., Vertij, I.G. (1980). Smelting of low-carbon ferrochrome from magnesia chromite ores. *Stal'*, (12), 1075-1076
- [8] Bajsanov, S.O., Tolymbekov, M.Zh., Almagambetov, M.S. (2008). Method of smelting refined ferrochrome. *Predpatent §19055 RK*
- [9] Akuov, A.M. (2010). Development of technology for smelting refined ferrochrome using a complex alloy AHS (aluminum-chromium-silicon) (Candidate dissertation). *Karaganda: HMI*
- [10] Akuov, A.M., Tolymbekov, M.Zh. & Izbembetov, D.D. (2008). On thermodynamics of ferrochrome metallurgy. *Trudy mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Nauka i obrazovanie – vedushchij faktor strategii «Kazahstan-2030»», Karaganda*
- [11] Glushko, V.P. (1982). Thermodynamic properties of individual substances (Spravochnoe izdanie). *M.: Nauka*
- [12] Ruzinov, L.P., Gulyanickij, B.S. (1975). Equilibrium transformations of metallurgical reactions. *M.: Metallurgiya*
- [13] Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N. & Hodakovskij, I.L. (1971). Handbook of Thermodynamic quantities. *M.: Atomizdat*
- [14] Kasenov, B.K., Aldabergenov, M.K. & Pashinkin, A.S. (1994). Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy. *Almaty: Rauan*

## Хромның кремний және алюминиймен әрекеттесуінің термодинамикалық функцияларын анықтау

А.М. Акуов<sup>1</sup>, Б.С. Келаманов<sup>2\*</sup>, Е.К. Самуратов<sup>1</sup>, Д.А. Есенғалиев<sup>2</sup>, М.Ғ. Сұлтанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Казфосфат» ЖШС, Тараз, Қазақстан

<sup>2</sup>Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [kelamanov-b@mail.ru](mailto:kelamanov-b@mail.ru)

**Андатпа.** Мақалада феррохромның тазартылған маркаларын балқыту кезінде металдық тотықсыздандырғыш құрамындағы кремний мен алюминийдің реакцияларға қатысатын фазалық түрлендірулерді ескере отырып, заттар константасын және жылу сыйымдылығы теңдеуінің коэффициенттерінің мәндерін қолдану арқылы хром тотығынан тотықсыздандыру реакцияларының термодинамикалық функцияларын (энтальпия, энтропия және Гиббс энергиясы) есептеу нәтижелері келтірілген. Бұл есептеу Гиббс энергиясының температураға тәуелді реакциялары кезінде өтетін

тотығу-тотықсыздану процестерінің түрлендірілген формуласына заттардың тепе-теңдік константаларын қолдану арқылы жүзеге асырылады. Есептеулердің нәтижелері жоғарыда аталған элементтерді бөлек және бірлесіп (құрамы жағынан күрделі-кешенді кремний және алюминий құрамдас қорытпа түрінде) пайдалану кезінде феррохромның тазартылған (орташа және төмен көміртекті) маркаларын балқыту процестері іргелі мәнге ие. Есептеулер 298 К-ден ~3000 К-ге дейінгі температура аралығында жүргізілді, өйткені осы аралықта тотығу-тотықсыздану процестерінің шарттарын қамтиды. Қарастырылып отырған диапазон хром кені мен тотықсыздандырғыштың (кремнийлі немесе кремни алюминилі) фазалық түрленуінің барлық температуралық аралығын қамтиды. Осы реакциялар үшін бастапқы заттар мен түзілетін өнімдердің фазалық өзгеруіне байланысты бірнеше температуралық интервалдар бар. Термодинамикалық есептеулер жүргізілгеннен кейін Гиббс энергиясының температураға тәуелді графиктері тұрғызылды. Фазалық ауысулар реакция ағымына әсер етпейтін температура аралықтары анықталды. Демек, пассивті температура интервалдарымен қатар теріс күрт өсуі байқалған белсенді температура интервалдары бар Гиббс энергиясының мәндері анықталды.

**Негізгі сөздер:** тазартылған феррохрома, кремний, алюминий, тотықсыздану, Гиббс энергиясы, тепе-теңдік константасы.

## Определение термодинамических функций взаимодействия хрома с кремнием и алюминием

А.М. Акуов<sup>1</sup>, Б.С. Келаманов<sup>2\*</sup>, Е.К. Самуратов<sup>1</sup>, Д.А. Есенғалиев<sup>2</sup>, М.Г. Султанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ТОО «Казфосфат», Тараз, Казахстан

<sup>2</sup>Актюбинский региональный университет им.К.Жубанова, Актюбе, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [kelamanov-b@mail.ru](mailto:kelamanov-b@mail.ru)

**Аннотация.** В статье представлены результаты расчета термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) реакций восстановления хрома из его оксида при участии активных металлических восстановителей путем применения константы веществ и значений коэффициентов уравнения теплоемкости с учетом фазовых превращений, участвующих в реакциях, таких как кремний и алюминий, которые протекают в получении рафинированных марок феррохрома. Данный расчет выполнен наложением константы веществ в преобразованную формулу расчета зависимости энергии Гиббса от температуры прохождения реакций окислительно-восстановительных процессов. Как выше отмечено, что результаты данного расчета имеют фундаментальное значение в процессах плавки рафинированных (средне- и низкоуглеродистого) марок феррохрома при раздельном и совместном (в виде сложных по составу - комплексных кремний и алюминийсодержащих сплавов) использовании вышеотмеченных элементов. Расчеты проведены в интервале температур от 298 К до ~3000 К, так как данный интервал охватывает условий протекания окислительно-восстановительных процессов. Рассматриваемый диапазон охватывает весь температурный интервал фазовых превращений хромовой руды и восстановителя (кремнистого или кремнеалюминиевого). Для этих реакций и имеются по несколько температурных интервалов, обусловленных фазовыми превращениями исходных реагентов и образующихся продуктов. После выполнения термодинамических расчетов, построены графики зависимости изменения энергии Гиббса от температуры. Выявлены интервалы температур, где фазовые переходы не влияют на протекание реакции. Следовательно, наряду с пассивными температурными интервалами имеются активные интервалы, в которых наблюдалось резкое увеличение отрицательного значения энергии Гиббса.

**Ключевые слова:** рафинированный феррохром, кремний, алюминий, восстановление, энергия Гиббса, константа равновесия.

Received: 14 August 2023

Accepted: 15 February 2024

Available online: 29 February 2024