

ISSN 2091-5527

№ 2/2026

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

C–O, C=C, P=O, P–O), формирование которых напрямую зависит от типа используемого активирующего агента.

Показано, что активация H_3PO_4 способствует образованию фосфорсодержащих групп, повышающих кислотность поверхности и ионообменную способность сорбентов. В случае применения $ZnCl_2$ формируется конденсированный ароматический углеродный каркас с сохранением кислородсодержащих функциональных групп, что обеспечивает развитие микро–мезопористой структуры. Активация KOH приводит к образованию высокоароматизированной гидрофобной углеродной матрицы с развитой пористостью.

Установлено, что различия в химической природе и структуре поверхности сорбентов определяют их сорбционные свойства и механизм взаимодействия с адсорбатами. В частности, наличие полярных функциональных групп способствует ионообменным процессам, тогда как развитая ароматическая структура и пористость обеспечивают эффективную адсорбцию органических веществ.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что целенаправленный выбор активирующего агента позволяет управлять структурой и свойствами композиционных сорбентов, что открывает широкие перспективы их применения в процессах очистки окружающей среды и промышленных сред.

ЛИТЕРАТУРА

16. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – Vol. 11. – P. 1966–2005.
17. Lua A.C., Yang T. Effects of activation temperature on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 274. – P. 594–601.
18. Jagtoyen M., Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36. – P. 1085–1097.
19. Mohan D., Pittman C.U. Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 137. – P. 762–811.
20. Guo J., Lua A.C. Textural and chemical properties of activated carbon prepared from oil palm stone with H_3PO_4 and KOH activation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – Vol. 32. – P. 111–117.
21. Sevilla M., Fuertes A.B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – P. 2281–2289.
22. Yang K., Peng J., Srinivasakannan C., Zhang L., Xia H., Duan X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – P. 6163–6169.

УДК669.332.242

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА КЛИНКЕРОМ

Очилдиев К.Т., Мухаметджанова Ш.А., Маткаримов С.Т., Исмаилов Ж.Б.,
Нуралиев О.У., Акрамов У.А., Чориев Х.И.

Ташкентский государственный технический университет

Аннотация. Исследованы термодинамические закономерности восстановления оксидов в системе «конвертерный шлак – клинкер». Показано, что процессы протекают с участием C, Fe и CO и становятся термодинамически вероятными при 1373–1473 К ($K > 1$). Установлено, что лимитирующей стадией является диффузия CO. Обоснована эффективность клинкера как восстановителя.

Ключевые слова: термодинамика, энергия Гиббса, конвертерный шлак, клинкер, восстановление, карботермические реакции, металлотермические процессы.

Введение. Клинкер, образующийся на завершающей стадии производства цинка, представляет собой техногенный материал сложного состава, включающий соединения меди, свинца, цинка и железа. При этом наибольший интерес с точки зрения протекания восстановительных процессов представляют остаточный углерод, сохранившийся после коксования, а также металлическое железо, сформировавшееся в ходе вельцевания. Указанные компоненты обладают высокой восстановительной способностью и определяют реакционную активность клинкера.

При высокотемпературном взаимодействии жидкого конвертерного шлака с клинкером реализуется комплекс окислительно-восстановительных процессов, в результате которых происходит восстановление магнетита и оксидных соединений меди. Основную роль в этих процессах играют металлическое железо и углерод клинкера, обеспечивающие переход оксидных фаз в более восстановленные формы, в том числе с образованием вюститита [1].

С учётом изложенного, в настоящем исследовании процессы, протекающие в системе «конвертерный шлак – клинкер», были

рассмотрены с позиции разделения на карботермические и металлотермические реакции восстановления, протекающие с участием углерода и металлического железа соответственно.

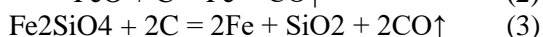
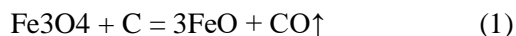
Методы и объекты исследования. Для количественного описания протекающих процессов использованы стандартные термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакциях. Значения данных параметров были определены по литературным источникам [2,3] и сведены в таблицу 1, которая послужила основой для последующего термодинамического анализа.

Таблица 1.

Стандартные термодинамические значения веществ при стандартных условиях (298 К)

Вещество	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔG_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/(моль·К)
Cu ₂ O	-173,2	-150,6	92,9
Fe ₃ O ₄	-822,2	-740,32	87,4
FeO	-265	-244	60,8
Fe ₂ SiO ₄	-1477,8	-1377,0	145,2
CO	-110,52	-137,14	197,54
CO ₂	-393,51	-394,38	213,67
Cu	0	0	33,1
Fe	0	0	27,15
C	0	0	5,74

Взаимодействие жидкого конвертерного шлака с углеродом и металлическим железом сопровождается протеканием ряда окислительно-восстановительных реакций, которые можно представить следующим образом:

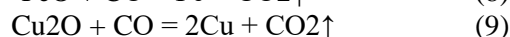
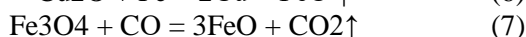
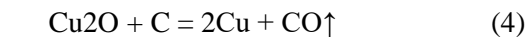


Хим. реакции

1. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}\uparrow$
2. $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}\uparrow$
3. $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{C} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}\uparrow$
4. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}\uparrow$
5. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$
6. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe} = 2\text{Cu} + \text{FeO}\uparrow$
7. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2\uparrow$
8. $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2\uparrow$
9. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2\uparrow$

На основе полученных математических зависимостей была проведена оценка влияния температуры на вероятность протекания восстановительных химических реакций в системе. Установлено, что при увеличении температуры с шагом 50 К изменяется термодинамическая возможность протекания каждого из рассматриваемых процессов.

Результаты расчётов, отражающие зависимость вероятности протекания реакций от температуры, представлены в таблице 2.



Для количественной оценки термодинамической возможности протекания указанных реакций были использованы стандартные термо-дина-мические данные, приведённые в таблице 1. На их основе, с применением закона Гесса, рассчитаны изменения энергии Гиббса для процессов восстановления, протекающих с участием углерода и металлического железа, при стандартных условиях [4].

Дальнейший анализ позволил установить зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для каждой из рассматриваемых реакций. Полученные математические выражения отражают влияние температуры на термодинамическую вероятность протекания процессов восстановления и могут быть представлены в следующем обобщённом виде:

$$\Delta G = A - B \cdot T$$

где, А и В - коэффициенты, определяемые на основе стандартных термодинамических параметров реакции, Т- абсолютная температура, К.

На основе полученных зависимостей были выведены индивидуальные уравнения для каждой реакции, позволяющие оценить условия их самопроизвольного протекания и определить температурные области, в которых восстановление оксидов металлов является термодинамически предпочтительным.

Уравнение энергии Гибса

$$\Delta G_{1T} = 211,61 - 0,22801 \cdot T$$

$$\Delta G_{2T} = 154,48 - 0,15815 \cdot T$$

$$\Delta G_{3T} = 351,36 - 0,33621 \cdot T$$

$$\Delta G_{4T} = 62,68 - 0,1651 \cdot T$$

$$\Delta G_{5T} = -237,8 - 0,12865 \cdot T$$

$$\Delta G_{6T} = -91,8 - 0,00695 \cdot T$$

$$\Delta G_{7T} = -276,79 - 0,11098 \cdot T$$

$$\Delta G_{8T} = -10,99 + 0,01747 \cdot T$$

$$\Delta G_{9T} = -109,79 + 0,01057 \cdot T$$

Анализ данных, представленных в таблице 2, показывает, что в температурном интервале 323–1573 К (50–1300 °С) с увеличением температуры термодинамическая вероятность протекания карботермических реакций восстановления возрастает, что связано со снижением значений энергии Гиббса для эндотермических процессов.

Таблица 2.
Значения энергии Гиббса восстановительных реакций, протекающих с участием углерода, при различных температурах, кДж/моль

№	T, K	$\Delta G1T$	$\Delta G2T$	$\Delta G3T$	$\Delta G4T$	$\Delta G5T$	$\Delta G6T$	$\Delta G7T$	$\Delta G8T$	$\Delta G9T$
1	323	138,0	103,4	242,8	9,4	-279,4	-94,0	-312,6	-5,3	-106,4
2	373	126,6	95,5	226,0	1,1	-285,8	-94,4	-318,2	-4,5	-105,8
3	423	115,2	87,6	209,1	-7,2	-292,2	-94,7	-323,7	-3,6	-105,3
4	473	103,8	79,7	192,3	-15,4	-298,7	-95,1	-329,3	-2,7	-104,8
5	523	92,4	71,8	175,5	-23,7	-305,1	-95,4	-334,8	-1,9	-104,3
6	573	81,0	63,9	158,7	-31,9	-311,5	-95,8	-340,4	-1,0	-103,7
7	623	69,6	56,0	141,9	-40,2	-317,9	-96,1	-345,9	-0,1	-103,2
8	673	58,2	48,0	125,1	-48,4	-324,4	-96,5	-351,5	0,8	-102,7
9	723	46,8	40,1	108,3	-56,7	-330,8	-96,8	-357,0	1,6	-102,1
10	773	35,4	32,2	91,5	-64,9	-337,2	-97,2	-362,6	2,5	-101,6
11	823	24,0	24,3	74,7	-73,2	-343,7	-97,5	-368,1	3,4	-101,1
12	873	12,6	16,4	57,8	-81,5	-350,1	-97,9	-373,7	4,3	-100,6
13	923	1,2	8,5	41,0	-89,7	-356,5	-98,2	-379,2	5,1	-100,0
14	973	-10,2	0,6	24,2	-98,0	-363,0	-98,6	-384,8	6,0	-99,5
15	1023	-21,6	-7,3	7,4	-106,2	-369,4	-98,9	-390,3	6,9	-99,0
16	1073	-33,0	-15,2	-9,4	-114,5	-375,8	-99,3	-395,9	7,8	-98,4
17	1123	-44,4	-23,1	-26,2	-122,7	-382,3	-99,6	-401,4	8,6	-97,9
18	1173	-55,8	-31,0	-43,0	-131,0	-388,7	-100,0	-407,0	9,5	-97,4
19	1223	-67,2	-38,9	-59,8	-139,2	-395,1	-100,3	-412,5	10,4	-96,9
20	1273	-78,6	-46,8	-76,6	-147,5	-401,6	-100,6	-418,1	11,2	-96,3
21	1323	-90,0	-54,8	-93,4	-155,7	-408,0	-101,0	-423,6	12,1	-95,8
22	1373	-101,4	-62,7	-110,3	-164,0	-414,4	-101,3	-429,2	13,0	-95,3
23	1423	-112,8	-70,6	-127,1	-172,3	-420,9	-101,7	-434,7	13,9	-94,7
24	1473	-124,2	-78,5	-143,9	-180,5	-427,3	-102,0	-440,3	14,7	-94,2
25	1523	-135,6	-86,4	-160,7	-188,8	-433,7	-102,4	-445,8	15,6	-93,7
26	1573	-147,0	-94,3	-177,5	-197,0	-440,2	-102,7	-451,4	16,5	-93,2

Установлено, что восстановление оксидов металлов начинается при различных температурах в зависимости от их термодинамической устойчивости [5]. Так, восстановление магнетита углеродом становится возможным при температурах порядка 973 К, вюстита при ~1023 К, а фаялита при ~1073 К. Восстановление оксида меди (Cu_2O) протекает при значительно более низких температурах (~423 К), что свидетельствует о его меньшей термодинамической устойчивости.

Металлотермические реакции с участием железа, а также восстановление оксидов с участием оксида углерода (CO), характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса уже при стандартных или близких к ним условиях, что указывает на их высокую термодинамическую вероятность [6].

Сравнительный анализ реакций восстановления в системе «конвертерный шлак – клинкер» представлен в виде диаграммы Эллингема (рисунок 1), позволяющей наглядно оценить температурные области их протекания.

Анализ графика, представленного на рисунке 1, показывает, что наиболее интенсивно протекают реакции восстановления с участием металлического железа и оксида углерода (CO), содержащихся в клинкере. При этом для

реализации металлотермических процессов достаточно температуры жидкого конвертерного шлака.

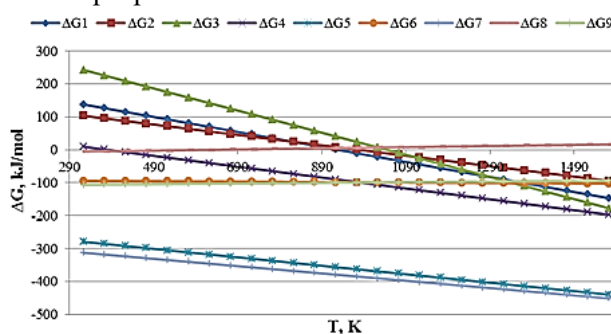


Рис.1. Общая диаграмма Эллингема восстановительных реакций, протекающих в системе «конвертерный шлак – клинкер»

Несмотря на высокую скорость реакций с участием CO , их протекание возможно только после образования оксида углерода в системе. Это происходит в результате взаимодействия твёрдого углерода клинкера с компонентами шлака, при этом реакция (4) выступает в качестве инициирующей стадии образования CO . На основе значений энергии Гиббса, приведённых в таблице 2, были рассчитаны константы химического равновесия для рассматриваемых реакций при различных температурах. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Значения констант равновесия реакций восстановления с участием восстановителей клинкера при различных температурах

№	T, K	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
1	323	0,950	0,962	0,914	0,997	1,110	1,036	1,124	1,002	1,040
2	373	0,960	0,970	0,930	1,000	1,097	1,031	1,108	1,001	1,035
3	423	0,968	0,975	0,942	1,002	1,087	1,027	1,096	1,001	1,030
4	473	0,974	0,980	0,952	1,004	1,079	1,024	1,087	1,001	1,027
5	523	0,979	0,984	0,960	1,005	1,073	1,022	1,080	1,000	1,024
6	573	0,983	0,987	0,967	1,007	1,068	1,020	1,074	1,000	1,022
7	623	0,987	0,989	0,973	1,008	1,063	1,019	1,069	1,000	1,020
8	673	0,990	0,991	0,978	1,009	1,060	1,017	1,065	1,000	1,019
9	723	0,992	0,993	0,982	1,009	1,057	1,016	1,061	1,000	1,017
10	773	0,995	0,995	0,986	1,010	1,054	1,015	1,058	1,000	1,016
11	823	0,996	0,996	0,989	1,011	1,052	1,014	1,055	1,000	1,015
12	873	0,998	0,998	0,992	1,011	1,049	1,014	1,053	0,999	1,014
13	923	1,000	0,999	0,995	1,012	1,048	1,013	1,051	0,999	1,013
14	973	1,001	1,000	0,997	1,012	1,046	1,012	1,049	0,999	1,012
15	1023	1,003	1,001	0,999	1,013	1,044	1,012	1,047	0,999	1,012
16	1073	1,004	1,002	1,001	1,013	1,043	1,011	1,045	0,999	1,011
17	1123	1,005	1,002	1,003	1,013	1,042	1,011	1,044	0,999	1,011
18	1173	1,006	1,003	1,004	1,014	1,041	1,010	1,043	0,999	1,010
19	1223	1,007	1,004	1,006	1,014	1,040	1,010	1,041	0,999	1,010
20	1273	1,007	1,004	1,007	1,014	1,039	1,010	1,040	0,999	1,009
21	1323	1,008	1,005	1,009	1,014	1,038	1,009	1,039	0,999	1,009
22	1373	1,009	1,006	1,010	1,014	1,037	1,009	1,038	0,999	1,008
23	1423	1,010	1,006	1,011	1,015	1,036	1,009	1,037	0,999	1,008
24	1473	1,010	1,006	1,012	1,015	1,036	1,008	1,037	0,999	1,008
25	1523	1,011	1,007	1,013	1,015	1,035	1,008	1,036	0,999	1,007
26	1573	1,011	1,007	1,014	1,015	1,034	1,008	1,035	0,999	1,007

Анализ значений, приведённых в таблице 3, а также их графическое представление в виде гистограмм (рис. 2), показывает, что при начальной температуре жидкого конвертерного шлака 1473 К (1200 °С) значения констант химического равновесия для всех рассмотренных восстановительных реакций превышают единицу ($K > 1$).

Это свидетельствует о термодинамической предпочтительности протекания процессов восстановления и их высокой интенсивности в данных температурных условиях.

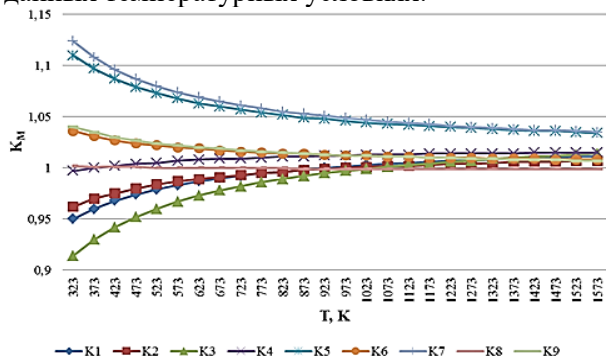


Рис.2. Изменение константы химического равновесия в зависимости от температуры при восстановлении оксидов углеродом

Среди реакций восстановления оксидов в системе «конвертерный шлак – клинкер» наиболее медленно протекающими

(лимитирующими) являются реакции (6), (8) и (9), что объясняется затруднённой диффузией оксида углерода (CO) в расплав шлака.

Поскольку основными процессами являются восстановление магнетита, фаялита и оксидов меди с участием твёрдого углерода и металлического железа, повышение температуры приводит к ускорению кинетики реакций. На основании анализа установлено, что температурный интервал 1373–1473 К (1100–1200 °С), соответствующий температуре переработки жидкого конвертерного шлака, является оптимальным для протекания комплексных восстановительных процессов.

Обсуждение результатов. Проведённый термодинамический анализ системы «конвертерный шлак – клинкер» показал, что восстановительные процессы оксидов металлов протекают по сложному многостадийному механизму, включающему карботермические, металлотермические и газофазные реакции.

Установлено, что наиболее термодинамически выгодными являются реакции с участием металлического железа и оксида углерода (CO), характеризующиеся отрицательными значениями энергии Гиббса уже при стандартных и умеренно повышенных температурах. При этом карботермические процессы восстановления Fe_3O_4 , FeO и Cu_2O

- Очилдиев К.Т., Мухаметджанова Ш.А., Маткаримов С.Т., Исмаилов Ж.Б., Нуралиев О.У., Акрамов У.А., Чориев Х.И.** Термодинамический анализ процессов восстановления оксидов металлов конвертерного шлака клинкером 172
- Марданова Ю.У., Камалова Д.И., Абед Н.С.** Исследование структуры полупроводниковых композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата методом ИК-спектроскопии..... 176
- Jalilov Sh.N., Karomatov S., Safarov A.R.** Mochevino-formaldegid smolasini kraxmal, melamin va PVX asosida modifikatsiyalab olingan yelimlovchi-bog'lovchilarning fizik-kimyoviy tahlil usullarini o'rganish..... 179

6. Проблемные обзоры

- Нормаматов А.М., Эркаев А.У., Эркаева Н.А., Шамаксудова Д.С. Бобокулов А.Н.** Сув тозалаш иншооти чўкиндисини комплекс қайта ишлаш 181
- Абед Н.С., Негматов С.С., Сергиенко В.П., Бухаров С.Н., Косимов Ш.Б., Туляганова В.С., Шамсиева С.С., Эшқобилов О.Х., Джабаров Б.Т.** Влияние электропроводящих и полупроводниковых наполнителей на электризацию полимерных покрытий при трении с хлопком-сырцом 185
- Mamirov A.M., Olimov L.O.** Granullangan kremniy nanozarralarini qarshilik vositasi bilan qizdirib biriktirish orqali kremniy sirtida metallokompozit omik kontaktlar hosil qilish muammolari va yechimlari 188
- To'xtayev S.A., Amonov M.R., Axmedov M.M.** Neft-gaz sanoatida qo'llanilgan kompressor moylarini sorbentlar asosida tozalash 191
- Рахимова М.Ш., Томилин Д.В.** Разработка коллекции женских жакетов сложных форм с учётом физико-механических свойств тканей 194
- Ахмедов Р.Т.** Композиционные материалы в создании функциональных и декоративных меховых изделий 199
- Ахмадалиев Ш.Ш.** Композицион материалларни деформациялашда кучланган-деформацияланган холат экспериментал тадқиқот усулларининг таҳлили 202
- Очилдиев К.Т., Мухаметджанова Ш.А., Маткаримов С.Т., Исмаилов Ж.Б., Нуралиев О.У., Акрамов У.А., Чориев Х.И.** Механизм взаимодействия конвертерного шлака и клинкера при восстановлении оксидов металлов 204
- Ходжаева Д.Н., Рузиева Б.Ю., Негматов С.С., Абед Н.С.** Исследования состояния и анализ полимерных связующих применяемых в производстве древесно-пластиковых плитных материалов 206
- Rahmonova M.S., Eshqobilov O.X.** Lok-bo'yoq materiallar va ularning tarkibidagi to'ldiruvchilarni xossalriga ta'siri 209
- Дадаходжаев А.Т., Рахматов У.Н., Абдуллаева Д.К., Собитов О.С., Мусабаев Д.Т.** Ресурсоберегающая технология получения микроудобрения -гептагидрата сульфата цинка 211
- Юсупов А.А., Райимкулов С.Х., Сайфуллаев Ж.Ж.** Методы формовки труб большого диаметра и перспективы расширения производственных мощностей трубного производства Узбекистана 212
- Абдалимов Д.О., Тураходжаев Н.Дж., Чоршанбиев Ш.М., Таджиев Н.Х., Тўраев А.Н., Парпиев Р.А.** Бронза қотишмасидан заргарлик буюмларини куйиш усуллари, нуқсонлар ва уларни бартараф этиш 215
- Jalilov Sh.N., Karomatov S., Safarov A.R.** Mochevino-formaldegid smolasini kraxmal, PVX, EPXG va melamin asosida modifikatsiyalab olingan yelimlovchi bog'lovchi kompozitsiyaning TGA/DTA hamda SEM tahlilini o'rganish 218

7. Вести из лаборатории

- Косимова М.Н.** Опыттно-производственные испытания разработанных композиций при крашении хлопко-вискозных тканей 221
- Негматов С.С., Анварова З.А., Султанов С.У.** Разработка технологического процесса и режимов получения ненаполненных композиций из ацетат целлюлозных композиций 221
- Samadova L.Sh., Yakubov M.M., Yakubov O.M., Maksudxodjayeva M.S.** Mineral va texnogen xomashyoning qiyin boyitiluvchanligini eritish usuli orqali to'liq ochish imkoniyati 223