

М.Э. САСУНЦЯН

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МОНОСИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА
ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ШЛАКОВ**

Методом высокотемпературного синтеза исследована возможность получения моносилицида железа путем совместного алюминотермического восстановления железо- и кремнийсодержащих производственных шлаков. Выбраны оптимальные условия высокотемпературного синтеза для обеспечения максимального выхода сплава. Определены параметры процесса горения (температура и скорость).

Ключевые слова: шлак, алюминотермия, восстановление, ферросилиций, железо, кремний.

Введение. Развитие экономической базы Армении непосредственно связано с рациональным использованием местных сырьевых материалов и, прежде всего, рудных месторождений. Становление ведущих отраслей народного хозяйства (машиностроения, строительства, транспорта, связи и др.) возможно только лишь при наличии материалов. Исходя из вышеизложенного, необходимо осуществить металлургический передел медно-молибденовых концентратов с извлечением меди и молибдена в виде чистых металлов, сопровождающийся получением ценных металлосодержащих шлаков. Это в первую очередь касается шлаков Алавердийского медеплавильного завода и Ереванского завода “Чистое железо”, содержащих значительное количество железа, кремния и других ценных металлов. На Алавердийском медеплавильном заводе ежегодно получают 34...35 *тыс. т* отвального шлака, содержащего 49,31 % FeO. С другой стороны, большой объем шлаков имеется на Ереванском заводе “Чистое железо” с содержанием 89,00% SiO₂.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости комплексной переработки этих шлаков с целью извлечения из них ценных составляющих, в первую очередь - железа и кремния, и получения моносилицида железа.

Постановка задачи и методы исследования. Моносилицид железа – это сплав, состоящий из железа и кремния. Он широко используется в производстве стали в процессах раскисления и легирования. Для комплексной переработки указанных шлаков с целью получения ферросилиция предлагается совместное алюминотермическое восстановление содержащихся в отходах оксидов железа и кремния методом высокотемпературного синтеза (ВС) [1].

Очевидные преимущества и перспективность метода ВС послужили основой для его широкого использования при получении различных тугоплавких неорганических веществ, компактных и литых материалов и изделий [1-3].

В отличие от традиционных методов, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) отличается неоспоримыми преимуществами: простота оборудования и отсутствие внешних энергозатрат; высокие температуры, создаваемые за счет самой химической реакции; малое время синтеза; возможность синтеза соединений высокой чистоты. Кроме того, этот метод минует самый важный производственный вопрос - использование чистых оксидов. Благодаря высоким температурам (2000...2500°C) без дополнительного источника теплоты, простоте технологических процессов (отсутствие сложного оборудования) и отсутствию газообразных выбросов данный метод становится более конкурентоспособным по сравнению с традиционными методами.

В промышленности ферросилиций с высоким содержанием кремния (45...75%) получают традиционными методами в дуговых электропечах [3,4]. Это дорогостоящее и энергоемкое производство, что обусловлено использованием внешних источников тепла (электрические печи или другие нагревательные устройства), а также неполнотой протекания процесса [5,6].

Целью данного исследования является разработка технологии получения моносилцида железа из дешевых производственных отходов в режиме высокотемпературного синтеза.

Эксперименты проводились в реакторе, представляющем собой металлическую емкость, состоящую из двух частей. Нижняя часть наполнена кварцевым песком, верхняя часть представляет собой коническую крышку, открытую сверху. На рис. 1 показан лабораторный реактор.



Рис. 1. Лабораторная СВС установка

Шихта помещается в яму кварцевого песка и закрывается конической крышкой. В центре образца заливается инициатор ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$). Горение осуществляется с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спи-

рали с верхнего торца образца. В этих условиях в поверхностных слоях смеси возбуждается химическая реакция и формируется волна горения, распространяющаяся с постоянной скоростью по всей длине образца, тем самым имеет место СВС. Горение протекает в течение 10...15 с при предельной температуре 2300...2500°C. После охлаждения продукты горения образуют металлическую и шлаковую фазы, причем металлическая фаза представляет собой сплошной кусок, который собирается на дне шлака и легко отделяется от него. После взвешивания металлическая и шлаковая фазы подвергались химическому (определялось содержание железа и кремния) и рентгенофазовому анализам.

Для измерения параметров процесса горения (температуры и скорости) использовалась термопарная методика с применением вольфрамрениевых термопар диаметром 0,2 мм. Управление экспериментом и запись сигналов термопар осуществлялись с помощью персонального компьютера, подключенного к установке.

Микроскопические измерения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа типа (SEM) VEGA TS 5130MM, Tescan, Czech Republic, Microanalysis Sistem INCA Energy 300, рентгенофазовое исследование – с помощью рентгенографа марки “ДРОН-3,0” с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра в следующем режиме: напряжение - 25 кВ, сила тока - 10 мА, скорость записи – 420 мм·ч⁻¹.

Результаты исследования. Согласно диаграмме состояния Fe-Si [6], железо с кремнием, в основном, могут образовывать три типа соединения: моносилицид - FeSi (33,3 % Si); η -фаза Fe_3Si_2 (25% Si); ϵ -фаза Fe_2Si_5 (55,68 % Si) (рис. 2). Наиболее устойчивым из этих соединений является FeSi. Остальные соединения при высоких температурах разлагаются, образуя Fe и Si.

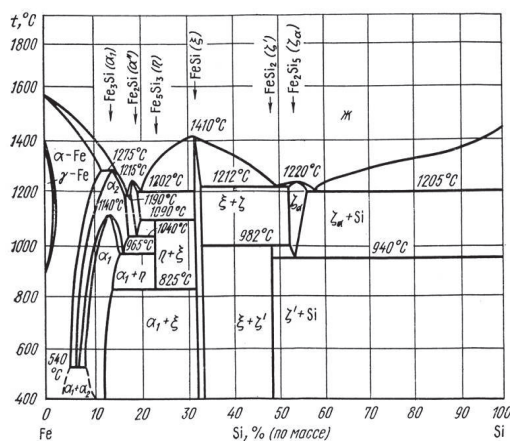


Рис. 2. Фазовая диаграмма Fe-Si

Данные минералогического анализа свидетельствуют, что основными минералами в отвальном шлаке Алавердийского медеплавильного завода являются фаялит ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ или $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) и магнетит (Fe_3O_4) [7].

Предварительные термодинамические расчеты показали, что наиболее вероятны реакции с образованием FeSi , из чего можно сделать вывод, что при высоких температурах более вероятно образование сплава моносилцида железа.

Для совместного алюминотермического восстановления оксидов железа и кремния приготовлена шихта определенного состава, которая, кроме медных и молибденовых шлаков, содержит также другие компоненты. В частности, для увеличения термичности процесса добавляется NaNO_3 , а для шлакообразования - CaO . Добавляется также CaF_2 для увеличения подвижности шихты. Предварительно исследован выход ферросилиция от количества восстановителя (Al), а также от количества CaO и NaNO_3 . Выявлено, что оптимальными условиями при проведении опытов получения силицидов железа является содержание 1,5 г молибденового шлака на 10 г конвертерного, CaO - в избытке 20%, NaNO_3 - 5% от теоретически необходимого количества и 5% CaF_2 от массы шихты.

В результате опытов был получен сплав следующего состава, %: 66,05% Fe, 31,91% Si, 0,04% Al и 2,0% молибдена (что соответствует моль/атомному соотношению 1,19:1,18) с суммарным выходом металла 92,0%.

Полученный сплав был подвергнут рентгенофазовому анализу. Как показывают данные анализа (рис.3), металлическая фаза состоит в основном из рефлексов FeSi ($2,00_{\text{x}}$; $1,82_{\text{x}}$; $1,19_{\text{x}}$ Å) и αFe ($2,03_{\text{x}}$; $1,17_{\text{z}}$; $1,43_{\text{z}}$ Å), что соответствует формуле ферросилиция FeSi . Удельный вес полученного ферросилиция составляет $5,6 \text{ г/см}^3$, а точка плавления - 1420°C , что соответствует формуле моносилцида (FeSi).

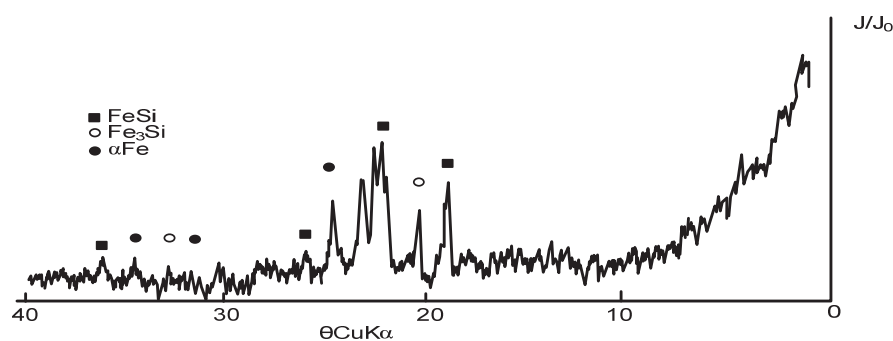


Рис. 3. Рентгенограмма металлической фазы

Результаты экспериментальных исследований показали, что путем совместного алюминотермического восстановления отвального шлака Алавердийского медеплавильного завода и молибденового шлака можно получить ценный железокремниевый сплав с суммарным выходом металла 92,0%.

Следует отметить, что содержание в сплаве 2% молибдена в данном случае имеет преимущество, так как полученный моносилицид может использоваться как восстановитель на указанных двух заводах, где производится ферромолибден. В данном случае возвращаются потери молибдена, содержащиеся в молибденовых отходах (примерно 2...3%).

Исследованы также некоторые вопросы, касающиеся механизма получения ферросилиция методом СВС, в результате чего выявлены промежуточные фазы, образующиеся в процессе получения силицидов железа. Экспериментально определены максимальная температура горения шихты и скорость распространения фронта горения. Исследования проводились при помощи температурных профилей, полученных в результате комплексного алюминотермического восстановления отходов.

Синтез силицидов железа проводился при помощи лабораторного прибора периодического действия. Определенное количество шихты помещалось в кварцевую трубку, находящуюся в кварцевой камере в свободном или спрессованном состоянии, где на определенном расстоянии друг от друга (22 мм) размещались 4 W-Re термопары. Полученные от термопар сигналы обрабатывались при помощи сигнального усилителя, усиленный сигнал поступал в цифровой преобразователь марки Ni-USB-625M, результаты поступали в компьютер и обрабатывались при помощи программы Lab View.

Исследованы температурные профили в зависимости от количества восстановителя (80, 100, 120%), большего и меньшего от теоретически необходимого количества. Здесь выделяются три следующих этапа: плавление алюминия, химическая реакция восстановления оксидов железа и кремния и взаимная диффузия восстановленного металлического железа и кремния.

На протяжении этих этапов происходят разнообразные экзо- и эндотермические явления, связанные с плавлением алюминия, синтезом сплава, т.е. с постепенным восстановлением и разрушением кристаллической решетки оксидов железа и кремния (рис. 4а). Тепловые явления особенно усиливаются при увеличении количества восстановителя (рис 4б и в). Во всех случаях реакция завершается сильным экзотермическим эффектом, что, по-видимому, связано с окончательным разрушением кристаллических решеток оксидов и образованием металлического ферросилиция.

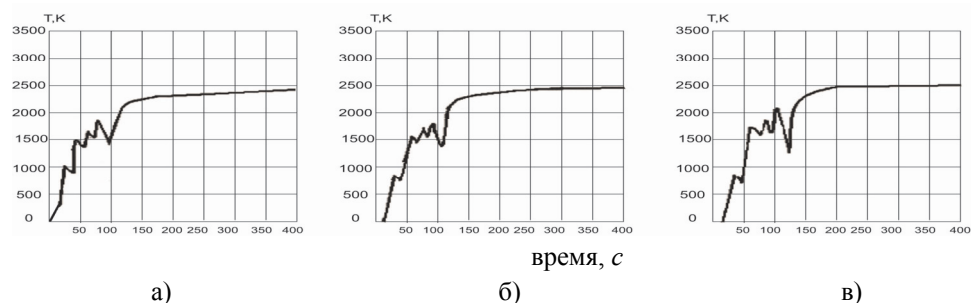


Рис. 4. Температурные профили, полученные алюминотермическим восстановлением производственных отходов в зависимости от количества восстановителя от стехиометрии: а - 80%, б – 100%, в – 120%

Исходя из сложного вида профилей, предлагается приближенный механизм получения силицидов железа. В начале процесса восстановления преобладает количество расплавленного железа, в результате чего получаются богатые железом фазы. Затем количество восстановленного силиция постепенно увеличивается, и, как следствие, повышается скорость диффузионных процессов. Вследствие восстановления SiO_2 жидкое железо и кремний образуют FeSi . В случае, когда все железо расходуется на получение FeSi и кремний остается в избытке, образуются краткосрочные фазы FeSi_2 , Fe_2Si_5 , которые не влияют на образование основной фазы. При взаимодействии этих фаз происходит упорядочение кристаллической решетки, в результате чего образуется более стабильный FeSi силицид. На рис. 4 а,б,в графически определены максимальная температура горения шихты (2500°C) и скорость горения фронта ($U_{\text{мин}}=22/88=0,25 \text{ мм/с}$, $U_{\text{макс}}=22/55=0,40 \text{ мм/с}$).

Таким образом, регулируя количество восстановителя и режимы структурообразования, можно получить тот или иной стехиометрический силицид. Одновременно решены вопросы, касающиеся механизма получения силицидов железа методом алюминотермического восстановления оксидов железа и кремния в режиме ВС.

Выводы. Исследован процесс получения ферросилиция путем совместного алюминотермического восстановления производственных шлаков действующих металлургических заводов методом высокотемпературного синтеза. Показано, что при соотношении отвального и молибденового шлаков – 3:1 при избытке Al и CaO – 20% от теоретически необходимого количества и содержании NaNO_3 5% от массы шихты получается сплав следующего состава, %: 62,41 Fe , 37,35 Si и 0,04% Al , суммарный выход металла 92,0%. Данные рентгенофазового анализа показали, что металлическая фаза состоит в основ-

ном из рефлексов FeSi. Удельный вес полученного ферросилиция - $5,6 \text{ г/см}^3$, а точка плавления - 1420°C , что соответствует формуле моносилицида (FeSi).

Предложен приближенный механизм получения ферросилиция из промышленных отходов методом высокотемпературного синтеза. Показана принципиальная возможность получения качественного ферросилиция из промышленных отходов методом ВС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках Армяно-Белорусского совместного научного проекта № АБ16 - 48.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П.** // ДАН СССР.- 1980.- Т. 255, №1.- С.120.
2. **Юхвид В.И.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / Под ред. А.Е. Сычева.- Черногловка: Территория, 2001.- 252 с.
3. **Рысс М.А.** Производство ферросплавов.- М.: Металлургия, 1975.- 435 с.
4. **Дуррер Р., Фолькерт Г.** Металлургия ферросплавов. -М.: Металлургия, 1976.- 479 с.
5. **Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И.** // Тезисы докладов Второй Всероссийской школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых.- Черногловка, 2004.- С.26.
6. **Пленер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А.** Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. - М.: Металлургия, 1963.- 175 с.
7. **Martirosyan V., Sasuntsyan M.** Complex mineralogical investigation of copper and molybdenum slags in the acting metallurgical plants of Armenia // Yale Journal of Science and Education.- Yale University Press, January-June 2016.- Vol. 10, № 1(18). -P. 413-420 (ISSN: 0044:0093).

Национальный политехнический университет Армении. Материал поступил в редакцию 05.03.2018.

Մ.Է. ՍԱՍՆԻՑՅԱՆ

**ԵՐԿԱԹԻ ՄՈՆՈՍԻԼԻԿԻԴԻ ԲԱՐՁՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻՑ**

Բարձրջերմաստիճանյին սինթեզի (ԲՄ) եղանակով ուսումնասիրվել է երկաթի մոնոսիլիցիդի ստացման գործընթացի հնարավորությունը՝ արտադրական խարամների համատեղ ալյումինաթերմային վերականգնման եղանակով: Ընտրվել են բարձրջերմաստիճանային սինթեզի օպտիմալ պայմանները, որոնք ապահովում են երկաթի մոնոսիլիցիդի ստացումը առավելագույն ելքով: Որոշվել են այրման գործընթացի վրա ազդող գործոնները (ջերմաստիճանը և արագությունը):

Առանցքային բառեր. խարամ, ալյումինաթերմիա, վերականգնում, ֆերոսիլիցիում, երկաթ, սիլիցիում:

M.E. SASUNTSYAN

**HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF IRON MONOFERROSILICIDE
FROM PRODUCTION WASTES**

By the method of high-temperature synthesis, the possibility of obtaining iron monosilicide by combined aluminothermal reduction of iron and silicon-containing production slags is investigated. The optimal conditions of high – temperature synthesis are selected to ensure the maximum yield of the alloy. The burning process parameters (temperature and speed) are defined.

Keywords: slag, aluminothermy, reduction, ferrosilicium, iron, silicon.