

Ս.Գ.ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ֆ.Հ.ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Ա.Մ.ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

ԱԼՅՈՒՄԻՆԱԹԵՐՄԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՖԵՐՈՍՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Հետազոտվել են ալյումինաջերմային եղանակով ֆերոմոլիբդենի ստացման կինետիկան և մեխանիզմը, հաշվարկվել են գործընթացի ժամանակ անջատված ջերմության քանակը, ջերմային կորուստները և կատարվել է բովախառնուրդի հաշվարկ: Ցույց է տրվում, որ վերականգնման ռեակցիայի ժամանակ անջատված ջերմության քանակը միանգամայն բավարար է գործընթացի լրիվ կայացման համար:

Առանցքային բառեր. ֆերոմոլիբդեն, օքսիդ, վերականգնում, բովախառնուրդ, ալյումինաթերմիա, ֆյուս, խարամ, մետաղ, կորզում:

Վերականգնման գործընթացում միաժամանակ տեղի է ունենում վերականգնիչի օքսիդացում, և գործընթացը համարվում է օքսիդա-վերականգնման ռեակցիայի մասնավոր դեպք:

Այս ռեակցիաները գրվում են հետևյալ ընդհանուր տեսքով.



որտեղ MeO -ն մետաղի օքսիդն է, BO -ն՝ վերականգնիչի:

(1) ռեակցիան կարելի է գրել հետևյալ կերպ.



Այս համակցությունը, սակայն, չի արտացոլում գործընթացի իրական մեխանիզմը. այն հարմար սխեմա է թերմոդինամիկական անալիզի համար:

Ըստ Հեսսի օրենքի՝

$$\Delta H_1 = \frac{1}{2}(\Delta H_2 - \Delta H_3)$$

օքսիդա-վերականգնման ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը որոշվում է վերականգնիչի օքսիդի առաջացման և ստացված մետաղի ջերմության տարբերությամբ.

$$\Delta G_1^0 = \frac{1}{2}(\Delta G_2^0 - \Delta G_3^0),$$

$$gK_1 = \frac{1}{2}(\lg K_2 - \lg K_3) = \frac{1}{2}[\lg P_{O_2(MeO)} - \lg P_{O_2(BO)}],$$

$$K_1 = \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} = \sqrt{\frac{P_{O_2(MeO)}}{P_{O_2(BO)}}},$$

որտեղ $P_{O_2(MeO)}$ -ն և $P_{O_2(BO)}$ -ն մետաղների օքսիդների և վերականգնիչի դիսոցման առաձգականությունն են:

Եթե ռեագենտները վերցված են ստանդարտ պայմաններում, ապա (1) ռեակցիայի ուղղությունը որոշվում է ΔG_1^0 մեծության նշանով, կախված ΔG_2^0 և ΔG_3^0 կամ $P_{O_2(BO)}$ և $P_{O_2(MeO)}$ հարաբերություններից, այսինքն՝ վերականգնիչի և մետաղի նորմալ խնամակցությամբ թթվածնի նկատմամբ:

Եթե վերականգնիչն օժտված է ավելի մեծ խնամակցությամբ թթվածնի նկատմամբ, քան մետաղը, այսինքն՝ $(-\Delta G_2^0) > (-\Delta G_3^0)$ կամ $P_{O_2(BO)} < P_{O_2(MeO)}$, ապա ռեակցիան ընթանում է մետաղի վերականգնման ուղղությամբ և վերականգնիչի օքսիդացմամբ ավելի կայուն օքսիդի: Ինչքան մեծ են $P_{O_2(BO)}$ -ն և $P_{O_2(MeO)}$ -ն, այնքան մեծ է հավասարակշռության հաստատունը, հետևաբար այնքան լրիվ է ընթանում վերականգնման գործընթացը:

Եթե B նյութն ունի ցածր խնամակցություն թթվածնի նկատմամբ, քան Me, այսինքն՝ $(-\Delta G_2^0) < (-\Delta G_3^0)$ կամ $P_{O_2(BO)} > P_{O_2(MeO)}$, իսկ $\Delta G_1^0 > 0$, ապա հնարավոր է միայն Me-ի օքսիդացում և BO օքսիդի վերականգնում:

Եթե երկու նյութերն էլ (Me և B) ունեն նմանատիպ խնամակցություն թթվածնի նկատմամբ ($P_{O_2(BO)} = P_{O_2(MeO)}$ և $\Delta G_1^0 = 0$), ապա համակարգը գտնվում է հավասարակշռության վիճակում:

Ռեակցիայի թերմոդինամիկ բնութագրման համար գործնական հաշվարկներում ΔG -ի փոխարեն օգտվում են իզոբար-իզոթերմիկ պոտենցիալների ստանդարտ մեծությունից՝ ΔG^0 :

ΔG^0 -ի ոչ մեծ արժեքի դեպքում հնարավոր է ինչպես ուղիղ, այնպես էլ հակառակ ռեակցիա, քանի որ, կախված պայմաններից, ΔG^0 -ն և ΔG -ն կարող են ունենալ նմանատիպ կամ տարբեր նշաններ:

Գործնականում, երբ ռեակցիան ունի ոչ մեծ ΔG^0 մեծություն, ցանկալի ուղղությամբ նրա իրականացման համար անհրաժեշտ է ստեղծել բարենպաստ պայմաններ (համապատասխան ջերմաստիճան, ճնշում և այլն):

Աշխատանքի նպատակն է՝ ուսումնասիրել այլումինաթերմիկ եղանակով ֆերոմոլիբդենի ստացման գործընթացի կինետիկան և մեխանիզմը:

Ֆերոհամաձուլվածքի ստացման գործընթացի առանձնահատկությունն այն է, որ օքսիդների վերականգնումը տեղի է ունենում Fe-ի և նրա օքսիդների առկայությամբ, ինչը բավականին հեշտացնում է վերականգնման գործընթացը: Դա բացատրվում է հետևյալ հանգամանքներով.

1. Fe-ի օքսիդները, մյուս օքսիդների հետ համեմատած, բավականին հեշտությամբ են վերականգնվում, որի հետևանքով համակարգում ստեղծվում են ավելի բարենպաստ էներգետիկ պայմաններ (փոքրանում է ΔG^0 -ի ընդհանուր մեծությունը):

2. Լուծելով վերականգնված էլեմենտը, Fe-ը իջեցնում է նրա ակտիվությունը, որը, հավասարակշռության հաստատունով պայմանավորված, տեղափոխում է ռեակցիայի հավասարակշռությունը դեպի վերականգնում: Երբեմն գործընթացն ուղեկցվում է իզոբար պոտենցիալի զգալի փոքրացմամբ, հետևաբար՝ օքսիդների վերականգնումը հեշտանում է:

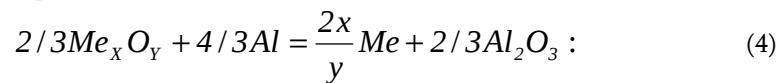
3. Լուծելով վերականգնված մետաղը, երկաթը նրան հանում է ռեակցիայի գոտուց և հենց դրանով խանգարում երկրորդային ռեակցիայի (օքսիդացման) ընթացքին, ինչպես նաև գոլորշիացմանը:

4. Երկաթը ցածրացնում է մետաղական ֆազի հալման ջերմաստիճանը և նպաստում գործընթացն ավելի ցածր ջերմաստիճան տեղափոխելուն:

5. Քայքայելով կարբիդը, Fe-ը նպաստում է Si-ի, Mn-ի և այլ կարբիդառաջացնող տարրերի վերականգնմանը համաձուլվածքների ածխաջերմային արտադրությունում:

Հետևաբար, ֆերոհամաձուլվածքների ստացման գործընթացում պետք է հաշվի առնել Fe-ի և նրա օքսիդների ազդեցությունը վերականգնիչ ռեակցիաներում:

Օքսիդների՝ Al -ով վերականգնման գործընթացը կարելի է ներկայացնել հետևյալ հավասարմամբ.



Այլումինիումը ուժեղ վերականգնիչ է: Այլումինաջերմային գործընթացները բարձր կարգի էկզոթերմիկ ռեակցիաներ են, հետևաբար՝ մեծ թվով օքսիդների վերականգնման ժամանակ ջերմության լրացուցիչ մուտք անհրաժեշտ չէ: Վերականգնման գործընթացը տարվում է հատուկ հնոցում (շախտայում):

Գործնականում ռեակցիայի արագությունը կարգավորվում է բովախառնուրդի դանդաղ ավելացմամբ՝ որպես դանդաղեցնողներ օգտագործելով Fe-ի տաշեղներ և ֆլյուսներ կամ նախնական վերականգնմամբ՝ մինչև ցածր օքսիդներ:

Որպես ֆերոմոլիբդենում գործընթացի ջերմաստիճանը կարգավորող վերականգնիչ օգտագործվել է Si-ի և Al-ի խառնուրդ:

Ոչ վառարանային մետաղաջերմային գործընթացի ընթացքը որոշվել է գործընթացի տեսակարար ջերմունակության մեծությամբ՝ δH .

$$\delta H = \frac{Q_{\Sigma}}{m_{\Sigma}}, \quad (5)$$

որտեղ Q_{Σ} -ն ոչ վառարանային գործընթացում անջատվող ջերմությունն է GQ / qg , m_{Σ} -ն՝ բովախառնուրդային նյութերի զանգվածը, կգ:

Ըստ Ժեմչուժնոյի, այլումինաջերմային գործընթացը ընթանում է ինքնաբերաբար՝ $\delta H \geq 2303 \text{ կՋ/կգ}$ (550 կկալ/կգ):

(4) ռեակցիայից հետևում է, որ վերջինիս արգասիքներում տեսակարար ջերմունակությունը ջերմության կոնցենտրացիայի չափորոշիչ է, և գործընթացի տեսակարար ջերմունակության ու ջերմաստիճանի միջև գոյություն ունի ուղղակի կախվածություն:

Մետաղաջերմային գործընթացներում ռեակցիայի ուղղության փոփոխմանը մետաղների օքսիդների վերականգնման ուղղությամբ կարելի է հասնել հետևյալ եղանակներով.

1. Մետաղական օքսիդների կամ վերականգնիչի ավելցուկի փոփոխմամբ, ինչը շատ դեպքերում կախված է համաձուլվածքներին ներկայացվող պահանջներից և խարամի հատկություններից:

2. Ֆյուսների տրամաբ, որոնց քանակը կախված է ամբողջ գործընթացի ջերմային հաշվեկշռից և վերականգնվող օքսիդի քիմիական հատկություններից:

3. Տարբեր միացությունների տրամաբ, որոնք ունեն վերականգնվող օքսիդներին մոտիկ քիմիական հատկություններ և կարող են նրան փոխարինել խարամում, սակայն չեն վերականգնվում տվյալ գործընթացի պայմաններում:

4. Էկզոթերմիկ ռեակցիայի հետևանքով առաջացած ջերմության արագ հեռացում: Վերականգնման ընթացքում ինչքան ցածր է ամբողջ համակարգի ջերմաստիճանը, այնքան համակարգի հավասարակշռությունը տեղափոխվում է դեպի էկզոթերմիկ գործընթացներ:

Կարևոր պահանջ է մանրացված բովախառնուրդային նյութերի խառնումը: Հալման հնոցի (շախտայի) չափերը նույնպես ազդում են մետաղի կորզման վրա:

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ մետաղի կորզման (ելքի) վրա ազդում են գործընթացի ջերմաստիճանի փոփոխությունը, արտաքին ճնշումը, բովախառնուրդային նյութերի մանրացման աստիճանը, համաձուլվածքի և խարամի կազմը: Ջերմաստիճանի բարձրացումը ռեակցիայի հավասարակշռությունը տեղափոխվում է էնդոթերմիկ ուղղությամբ, իսկ ջերմաստիճանի իջեցումը՝ էկզոթերմիկ ուղղությամբ:

Ջերմաստիճանի բարձրացումը մեծացնում է վերականգնվող մետաղի ելքը, սակայն չափից ավելի բարձրացումը հանգեցնում է վերականգնվող մետաղի կորստի մեծացմանը: Այդ իսկ պատճառով, անհրաժեշտ է ունենալ լավարկված ջերմաստիճանային ռեժիմ, որի ժամանակ ստացվում են բարձր տեխնիկա-տնտեսական ցուցանիշներ:

Խարամի կազմը որոշիչ ազդեցություն ունի մետաղի կորզման վրա, հատկապես այն դեպքում, երբ վերականգնիչի օքսիդը մնում է խարամում: Այս դեպքում անհրաժեշտ է վերականգնիչի օքսիդը կապել կայուն միացության հետ, ինչը փոքրացնում է նրա ակտիվ կոնցենտրացիան խարամում, և հավասարակշռությունը փոխվում է կորզվող մետաղի օքսիդի վերականգնման ուղղությամբ:

Մյուս կարևոր պայմանը խարամի հեղուկահոսունությունն է: Խարամի մածուցիկության փոքրացումն ապահովում է վերականգնման գործընթացի արագության մեծացում (փոխազդող նյութերի մասնիկների տեղափոխության մեծացման շնորհիվ) և հանգեցնում համաձուլվածքի կաթիլների լրիվ նստեցմանը, հետևաբար՝ վերականգնվող մետաղի լավ կորզմանը:

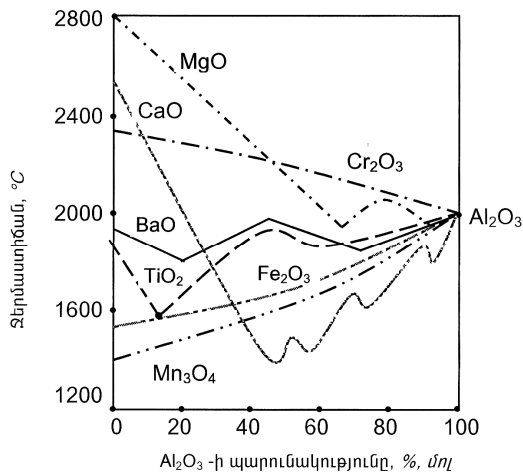
Տարբեր օքսիդների ազդեցությունը կավահողի հալման ջերմաստիճանի վրա ցույց է տրված նկ.1-ում:

Ֆյուսների լավարկված քանակից ավելի առկայությունը մեծացնում է խարամի բազմապատիկությունը, ինչը հանգեցնում է կորզվող մետաղի բացարձակ մեծացմանը, նույնիսկ խարամում նրա ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում: Բացի դրանից, տրվող ֆյուսի հալման համար անհրաժեշտ է լրացուցիչ ջերմության ծախս: Հետևաբար, անհրաժեշտ է տալ լավարկված քանակությամբ ֆյուս, որը կապահովի ամենափոքր ծախսեր:

Բովախառնուրդում MoO_3 -ի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց, վերականգնման գործընթացում տեսակարար ջերմային էֆեկտը մեծանում է: Այդուհանդերձային եղանակով ֆերոմոլիբդենի ստացման գործընթացում

անջատված ջերմությունն ամբողջությամբ ապահովում է գործընթացի իրականացումը ոչ վառարանային եղանակով:

Տեսակարար ջերմային էֆեկտի հաշվարկը կատարել ենք բարձր մաքրությամբ մոլիբդենի եռօքսիդի (MoO_3 -ի պարունակությունը՝ 99%) համար, 100կգ-ի հաշվով: Բովախառնուրդի հաշվարկը ցույց է տալիս, որ նշված քանակի համար անհրաժեշտ է 37,12 կգ ալյումինիում՝ 99% մաքրությամբ, 36,02 կգ երկաթափոշի՝ 99,8% մաքրությամբ և 30,0 կգ CaO ՝ որպես ֆլյուս: Բովախառնուրդի ընդհանուր քանակը 203,14 կգ է:



Նկ.1. Տարբեր օքսիդների ալելացման ազդեցությունը Al_2O_3 -ի հալման ջերմաստիճանի վրա

Ջերմության մուտքը, որը ստացվում է ալյումինիումի օքսիդացմամբ, արդյունք է հետևյալ ռեակցիայի.

$$\begin{aligned} 4/3Al + O_2 &= 2/3Al_2O_3, \\ \Delta H &= -262200 \text{ կալ}, \\ \frac{37,12 \cdot 0,99 \cdot 262200}{4/3 \cdot 27} &= 267654 \text{ կկալ:} \end{aligned}$$

MoO_3 -ի դիսոլյուզիայի ռեակցիայից ստացված ջերմության ելքը՝

$$\begin{aligned} 2/3MoO_3 &\rightarrow 2/3Mo + O_2, \\ \Delta H &= +117670 \text{ կալ}, \\ \frac{99 \cdot 0,99 \cdot 117670}{2/3 \cdot 144} &= 120134 \text{ կկալ:} \end{aligned}$$

Մոտավոր ջերմային էֆեկտը՝

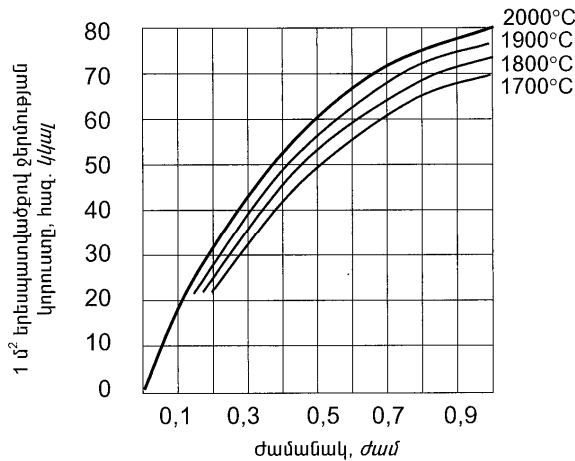
$$-267654 + 120134 = -147520 \text{ կկալ:}$$

Այս դեպքում տեսակարար ջերմային էֆեկտն ըստ բովախառնուրդի կկազմի՝

$$147520 : 203 \approx 727 \text{ կկալ/կգ:}$$

Հալման գործընթացի ջերմային կորստի մեծությունը կախված է հալվող նյութի ծավալից: Մեծ քանակությամբ նյութի հալման ժամանակ փոքրանում են հալման ժամանակամիջոցը և ջերմային կորուստները: 1 $ս^2$ երեսպատվածքով ջերմության կորուստը, կախված գործընթացի ժամանակահատվածից, ցույց է տրված նկ.2-ում:

Դիագրամից երևում է, որ ջերմահաղորդականությամբ պայմանավորված ջերմության կորուստը կտրուկ փոքրանում է գործընթացի տևողության փոքրացմանը համապատասխան:



Նկ.2. Ջերմության կորուստը ջերմահաղորդականությամբ այլումինաջերմային գործընթացում

Կատարված հետազոտությունների հիման վրա հաշվարկվել են այլումինաջերմային եղանակով մաքուր ֆերոմոլիբդենի ստացման ժամանակ անջատված ջերմության քանակը, որը միանգամայն բավարար է գործընթացի լրիվ իրականացման համար, ջերմային կորուստները և բովախառնուրդի ծախսը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Рысс М.А.** Производство ферросплавов.- М.: Металлургия, 1968.- С. 5 - 22.
 2. **Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е., Алексеев Е.М.** Производство ферросплавов.-М.: Гос. научн.-техн. изд.-во лит.-ры по черной и цветной металлургии, 1957. - С. 266 - 273.
- ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 07.10. 2003:

Ս.Գ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ, Փ.Ա. ՀԱԿԱՐՅԱՆ, Ա.Մ. ՕԳԱՆԵՍՅԱՆ КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОМОЛИБДЕНА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Проведено исследование кинетики и механизма получения ферромolibдена алюминотермическим способом. Рассчитано количество выделенного в течение процесса тепла, определены тепловые потери и произведен расчет шихты. Показано, что в период восстановления реакции количество выделенного тепла полностью удовлетворяет требованиям количества тепла, необходимого для всего процесса.

S.G. AGHBALYAN, F.A. ZAKARYAN, A.M. HOVHANNISYAN KINETICS AND MECHANISM TO OBTAIN FERROMOLYBDENUM BY ALUMINIUM-THERMAL METHOD

The investigation of kinetics and the mechanism of obtaining ferromolybdenum by aluminum-thermal method is introduced. The amount of the released heat is calculated, the heat losses are defined and the charge calculation is carried out. It is shown that in the period of the reaction reduction, the amount of the released heat completely meets the requirements for the heat amount necessary for the whole process.