ISSN 0002-306X. Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. 2008. Т. LXI, № 1.

<u> Հ</u>ՏԴ 621.762.2

ՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱ

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ա.Ա. ՖՐԱՆԳՈՒԼՅԱՆ, Տ.Գ. ԱՓՈՅԱՆ, Ա.Ն.ՂԱՉԱՐՅԱՆ

ՀԵՄԱՏԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԵՐԻ ԹՐԾՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱՏԱԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Դերիվատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրվել է հեմատիտային հանքաքարերի թրծման գործընթացը ածխածնի և սոդայի առկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ սոդայի առավելագույն ազդեցությունը ստացվում է 10%-ի դեպքում, որը նպաստում է վերականգնման գործընթացի արագացմանը և հնարավորություն է ստեղծում ձերբազատվել տարբեր տեսակի սիլիկատային և այլ միացություններից։ Ուսումնասիրվել են նաև սիլիկատաառաջացման ռեակցիաները, որոնք ընթանում են թրծման ժամանակ վերականգնման գործընթացին զուգահեռ։

Առանցքային բառեր. հեմատիտ, հանքաքար, նատրիումի կարբոնատ, բովախառնուրդ, թրծում, սիլիկատաառաջացում, դիֆուզիա, վերականգնում, երկաթի օքսիդ։

Ժամանակակից մետալուրգիական արտադրությանը ներկայացվող կարևորագույն պահանջներից է նորագույն տեխնոլոգիաների ներդրմամբ հանքահումքային ռեսուրսների համալիր օգտագործումը, որը կապահովի ոչ միայն հանքանյութերում գտնվող արժեքավոր բաղադրատարրերի կորզումը, այլն կստեղծի անթափոն արտադրություն և կլուծի բնապահպանական խնդիրներ։

Հայաստանի Հանրապետությունը, ունենալով գունավոր, հազվագյուտ և ազնիվ մետաղների պարունակությամբ հանքավայրեր, որոնց պաշարները անսպառ չեն, խիստ կարևորում է հանքանյութերի և խառնուրդների համալիր օգտագործումը անթափոն արտադրության ստեղծումով, այդ թվում նաև երկաթի կորզումը, որն անրաժեշտ է ոչ միայն պողպատի և ֆերոհամաձուլվածքների արտադրության, այլ նաև երկաթափոշու ստացման և կոմպոզիցիոն նյութերի արտադրության զարգացման համար։

Այս առումով կարևորագույն խնդիր է երկաթի հեմատիտային հանքաքարերի մշակումը և երկաթափոշու ստացումը։ Հարցի լուծման դժվարությունն այն է, որ հեմատիտը (Fe₂O₃) պարամագնիսական ֆազ է և հնարավոր չէ այն կորզել հանքաքարից՝ մագնիսական տարանջատման միջոցով։

Աշխատանքի նպատակն է՝ ուսումնասիրել ածխածնի և նատրիումի կարբոնատի մասնակցությամբ երկաթի հեմատիտային հանքաքարերի թրծման (վերականգնման) գործընթացը և սիլիկատաառաջացման ռեակցիաների ընթացքը, որոնց արդյունքում ստացվում են ֆերոմագնիսական ֆազեր, այդ թվում մագնետիտ (Fe₃O₄) և մաքուր երկաթ (երկաթի սպունգ)։

Նշված գործընթացի ուսումնասիրման համար կատարվել են համալիր դերիվատոգրաֆիական հետազոտություններ Q-1500D դերիվատոգրաֆի վրա, որի էլեկտրոնային ինքնագրող սարքը միանգամից գրանցում է ջերմաստիձանի (T), զանգվածի (TG), զանգվածի փոփոխման արագության (DTG) և հետազոտվող նմուշի ջերմունակության (DTA) կախվածությունը ժամանակից ու ջերմաստիձանից։

Փորձերը կատարվել են 0...15% սոդա և 4...5% գրաֆիտ պարունակող բովախառնուրդի վրա, 25...1200ºC ջերմաստիձանային միջակայքում։ Նկ.1.-ում ցույց է տրված 5% սոդա պարունակող նմուշի դերիվատոգրամ։ Ինչպես երևում է, նկ.1.-ից, DTA կորի վրա առաջին մինիմումն առաջանում է ~130°C-ի դեպքում և վերարտադրվում է սոդայի քանակությունից անկախ։ Գործընթացն ուղեկցվում է ջերմության կլանումով և նմուշի զանգվածի նվազումով։ Սա բացատրվում է ադսորբցված խոնավության հեռացումով։ Հաջորդ մինիմումը նույնպես բնորոշ է տարբեր բաղադրություն ունեցող բովախառնուրդներին և գրանցվում է DTA և DTG կորերի օգնությամբ՝ 576 \pm 7°C ջերմաստիձանում։ Գործընթացն ընթանում է 540...650°C միջակայքում և բացատրվում է վերականգնման առաջին փուլով՝ Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄։ Ջերմաստիձանի բարձրացումը մինչև 650...790°C ջերմաստիձաներ առաջ է բերում DTA կորի վրա նոր մինիմում՝ 750°C -ում, որը բացատրվում է խտանյութի մեջ եղած խառնուկների հետ սոդայի փոխազդեցությամբ՝

 $Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow,$

 $Na_2CO_3+Al_2O_3 \rightarrow Na_2 Al_2O_4+CO_2\uparrow$:

Միաժամանակ արագանում են վերականգնման երկրորդ փուլի ռեակցիաները՝ Fe₃O₄→FeO: Այն իրականացվում է ինչպես պինդ ֆազային դիֆուզիոն մեխանիզմի` $Fe_3O_4+C \rightarrow FeO+CO^{\uparrow}$, այնպես էլ գազային ֆազի մեխանիզմի համաձայն՝ $Fe_3O_4+CO \rightarrow FeO+CO_2^{\uparrow}$: Սոդայի 5%-ոց կոնցենտրացիան համապատասխանում է բաղադրատարրերի ստեխիոմետրիկ քանակությանը, որը լիովին բավարար է խտանյութի խառնուկների հետ փոխազդելու համար։ 790...900°C ջերմաստիձանային միջակայքում գրանցվում է ևս մեկ մինիմում, որը նույնպես վերաբերում է Fe₃O₄ \rightarrow FeO գործընթացին և ըստ երևույթին նաև FeO \rightarrow Fe գործընթացին։ Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ սոդալի պարունակության ա Δ ին զուգընթաց Fe $_3O_4 \rightarrow$ FeO $h \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ վերականգնման արագությունը մեծանում է։ Դա բացատրվում է սոդայի և խառնուկների փոխազդեցությամբ, որի արդյունքում երկաթի օքսիդը, անջատվելով միացություններից, լրացուցիչ մասնակցում է վերականգնման գործընթացին` մեծացնելով վերականգնման արագությունը։ FeO → Fe վերականգնման երրորդ փուլն ընթանում է 900...1000ºC-ում։ Դերիվատոգրամների վրա վերականգնման այս փույր բացատրվում է DTA և DTG կորերի էքստրեմումով (970ºC), իսկ TG կորերի վրա առաջանում է որոշակի արագությամբ զանգվածի փոփոխություն։ Մինչև 5% սոդայի պարունակության դեպքում նկատվում է վերականգնման վերջնական ջերմաստիձանի և տևողության կտրուկ նվազում։ 10% սոդա պարունակող բովախառնուրդի համար վերականգնման վերջնական ջերմաստիձանը 130...150ºC-ով ցածր է առանց սոդալի բովախառնուրդի վերականգնման ջերմաստիձանից։ Բացի դրանից, 20%-ով կրձատվում է վերականգնման ժամանակը։ 3% և ավելի սոդա պարունակող բովախառնուրդների մոտ DTA կորերի վրա 1100ºC-ում առաջացած վերջին մինիմումը բացատրվում է երկրորդային պինդ ֆազային ռեակցիաներով՝

$Na_2SiO_3+Na_2Al_2O_4 \rightarrow 2Na_2O \quad Al_2O_3 \quad SiO_2,$

3CaO
$$Al_2O_3+2Al_2O_3 \rightarrow (CaO Al_2O_3)$$
:

Մոդայի հիմնական նշանակությունն այն է, որ բովախառնուրդի թրծման ընթացքում այն, փոխազդեցության մեջ մտնելով խտանյութի մեջ եղած խառնուրդների հետ, առաջացնում է ջրում լուծելի և անլուծելի միացություններ, որոնք հեշտությամբ հեռացվում են թաց մագնիսական տարանջատման ժամանակ։ Այս տեսակետից շատ կարևոր է սիլիկատաառաջացման պինդ ֆազային ռեակցիաների հետազոտումը։



Նկ.1. 5% Na₂CO₃ պարունակող բովախառնուրդի դերիվատոգրամ՝ 1, 1'- նմուշի ջերմաստիձանի փոփոխման ընթացքն է տաքացման (1) և սառեցման (1((ժամանակ; 2, 3, 4 – ը նմուշի տաքացման ժամանակ համապատասխանաբար դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի (DTA), զանգվածի փոփոխության (TG) և զանգվածի փոփոխության արագության (DTG) կախվածություններն են ջերմաստիձանից, իսկ 2', 3', 4'-ը նույն կախվածություններն են նմուշի սառեցման ժամանակ

Պինդ վիձակում ընթացող ռեակցիաների մեխանիզմը առայժմ ամբողջությամբ ուսումնասիրված չէ։ Նշենք, որ սահմանափակող օղակը անկասկած դիֆուզիոն գործընթացն է, որն ըստ Ֆիկի հավասարման [2] ՝

$$J=D\nabla C_{i}, \qquad C_{i}=D\Delta C, \qquad (1)$$

(2)

իսկ ջերմային կախումը ըստ Արրենյուսի հավասարման [3]`
$$D(T)=D_0 \exp(-E/RT),$$

որտեղ J-ն հոսքի խտության վեկտորն է, մոլ.սմ⁻².վ⁻¹, D-ն՝ դիֆուզիայի գործակիցը, ∇ , Δ-ն՝ համապատասխանաբար Համիլտոնի և Լապլասի օպերատորները, C_i-ն՝ կոնցենտրացիայի փոփոխությունը միավոր ժամանակում, C-ն՝ կոնցենտրացիան, E-ն՝ դիֆուզիայի ակտիվացման էներգիան, իսկ D₀-ն հաստատուն է։ Մակերևութային դիֆուզիան սովորաբար ընթանում է 3...4 կարգով ավելի մեծ արագությամբ, քան ծավալայինը, որն ազդում է C, D₀ և E մեծությունների վրա։ Ռեակցիայի արագությունը նույնպես գրվում է Արրենյուսի հավասարումով՝

$$K=A \exp[-W/RT], \qquad (3)$$

որտեղ K-ն հաստատուն է, A-ն՝ ստերիկ գործոնը, W-ն՝ ակտիվացման էներգիան։ Ընդհանուր առմամբ, սիլիկատաառաջացման պինդ ֆազային ռեակցիաների արգասիքը AB նյութն է, որը կազմավորվում է A-ի (սոդայի) և B-ի (խառնուրդների) փոխազդեցության հետևանքով։ Այս դեպքում A-ն դիֆուզվում է B-ի մեջ AB շերտի միջով աննշան փոքր արագությամբ, քան A-ի և B-ի միջև քիմիական ռեակցիայի արագությունն է։ Հետևապես դիֆուզիան լիովին բնութագրում է գործընթացի կինետիկան։

Ընդունենք, որ A և B մասնիկները ռեակցիայի սկզբնական պահին ունեն V₀ և V ծավալներ և ռեակցիան սկսվելուց որոշ ժամանակ անց նրանց համապատասխանում են S₀ և S մակերևույթները։ Այս դեպքում նրանց զանգվածները համապատասխանաբար կկազմեն PV₀ և PV։ Եթե ընդունենք, որ dx ժամանակում ռեակցիան գնում է B մասնիկի մեջ dx խորությամբ, որը համապատասխանում է PV -ի, ապա կստանանք՝

$$PdV = PSdx$$
, $V_0 - V = \int_0^x Sdx$:

B-ի վերափոխման աստիձանը միավոր բաժիններով կարող է արտահայտվել $\lambda = (V_0 - V)/V_0$ կամ `

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{d\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)}{d\tau} = \frac{S}{V_0} \cdot \frac{dx}{d\tau}, \qquad \frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{S_0}{V_0} \cdot \frac{S}{S_0} \cdot \frac{dx}{d\tau}, \qquad (4)$$

 ${S_0\over V_0}$ հարաբերությունը կարելի է արտահայտել հետևյալ կերպ` $S_0=1$

$$\frac{S_0}{V_0} = \frac{1}{\phi\delta}$$

որտեղ ϕ -ը ձևի գործակիցն է (գնդի համար հավասար է 1/3, խորանարդի համար՝ 1/6 և այլն), իսկ δ -ն՝ շերտի նվազագույն հաստությունը։ $\frac{S}{S_0}$ հարաբերությունը B-ի վերափոխման աստիձանի ֆունկցիա է։ Այդ ֆունկցիայի բացահայտ տեսքը տարբեր է և կախված է մասնիկի ձևից։ Այսպես, գնդի համար

$$\frac{S}{S_0} = \sqrt[3]{(1-\lambda)^2} = \frac{r^2}{r_0^2}, \qquad \lambda = 1 - \left(\frac{r_0 - x}{r_0}\right)^3, \tag{5}$$

որտեղ r-ը արգասիքի մասնիկի ընթացիկ շառավիղն է։

Ենթադրելով, որ B մասնիկներն ունեն սֆերիկ ձև և սիլիկատաառաջացման գործընթացը նկարագրելու համար օգտագործելով Յանդերի հավասարումը կստանանք ՝

$$\tau = K \left(1 - \sqrt[3]{1 - \lambda} \right)^2, \tag{6}$$

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{r}_0^2}{2\mathbf{K}_1}, \qquad \mathbf{K}_1 = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon} \mathbf{C}_1, \tag{7}$$

որտեղ K-ն հաստատուն է՝ կախված արգասիքի հատկություններից և գործընթացի պայմաններից, Kı-ը հաստատուն է, որը բնութագրում է գործընթացի դիֆուզիոն ռեժիմը, տ-ն՝ մասնիկի սկզբնական շառավիղն է, D-ն՝ դիֆուզիայի գործակիցը A → AB միջակայքում, \mathcal{E} =pn/M` համեմատականության գործակից է, P-ն՝ տեսակարար կշիռը, M-ը՝ AB-ի մոլեկուլային կշիռը, ո-ը՝ ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ գործակիցը։

$$C_1 = rac{M(x)}{4\pi D} \cdot rac{x}{r_0(r_0 - x)}$$
 - նյութի կոնցենտրացիան է A-AB բաժանման սահմանի վրա,

որտեղ M(x)-ը A նյութի քանակն է, որը միավոր ժամանակի ընթացքում դիֆուզվում է AB շերտի միջով որոշակի x խորությամբ։

(6) հավասարման համապատասխան ձևափոխումից և ինտեգրումից հետո կստանանք՝

$$d\lambda \left(\frac{1 - \sqrt[3]{1 - \lambda}}{\sqrt[3]{(1 - \lambda)^2}}\right) = \frac{3K_1}{r_0^2} d\tau, \qquad (8)$$

$$\sqrt[3]{1 - \lambda + \frac{1}{2}} \sqrt[3]{(1 - \lambda)^2} = \frac{K_1}{r_0^2} \tau - C, \qquad (9)$$

որտեղ C-ն ինտեգրման հաստատուն է։ Սկզբնական պայմաններում, երբ λ =0 և r=0, այն հավասար է 3/2։

Համատեղ լուծելով (5), (7), և (9) հավասարումները, կստանանք՝

$$\tau = \left[K \left(1 + \frac{r}{r_0} \right)^2 \right]:$$
 (10)

(6) և (10) հավասարումները տալիս են սիլիկատաառաջացման պինդ ֆազային ռեակցիաների դիֆուզիոն գործընթացների ձևական նկարագրությունը, որոնք բնութագրվում են ակտիվացման նվազ էներգիայով։ Փորձնական եղանակով $\lambda = f(r, \tau)$ ֆունկցիայի որոշման փորձերը, և հետևապես, (6) և (10) հավասարումների գործնական օգտագործումը ցանկալի արդյունքներ չեն տալիս, որովհետև մոդելային փորձերը (Na₂CO₃ սիլիկատներ) չեն վերարտադրում իրական գործընթացը։ Սակայն Na₂CO₃-SiO₂ և Na₂CO₃-Al₂O₃ խառնուրդների համար, որոնք ենթարկվել են սինթեզի 750°C ջերմաստիձանում, նշված հավասարումների ձշտությունը հաստատվում է արգասիքների վերափոխման փոքր աստիձանի համար։ Այսպես, երբ Na₂CO₃:SiO₂=1:1 (ֆրակցիա - 0,50 *մ*մ) և τ =0,5...1,0 *մամ*, ըստ փորձի λ _ψ=0,13...0,25, ըստ հաշվարկի λ_h=0,10...0,23, այն դեպքում, երբ λ_φ≥0,5, ապա λ_h-ի նշանակությունը անհամատեղելի է։ Համենայն դեպս, (10) բանաձևը հետաքրքրություն է ներկայացնում և հետագա ուսումնասիրման անրաժեշտություն ունի։

700...1100°C ջերմաստիձանային միջակայքում վերականգնված բովախառնուրդի արգասիքների միներալոգիական անալիզը ցույց է տալիս, որ ընթացող սիլիկատաառաջացման պինդ ֆազային ռեակցիաների հետևանքով առաջանում են հետևյալ տիպի միացությունները՝ Na₂SiO₃, Na₂Al₂O₄, CaO ·2Al₂O₃, Ca₂SiO₄, Mg₂SiO₄, 2MnOSiO₂, Al₂TiO₅, CaCr₂O₄, 2Na₂O ·Al₂O₃ ·SiO₂, 3CaO ·Na₂O ·3Al₂O₃, Na₂MgSiO₄, որոնք հաստատում են երկակի (սկզբնական 700...800°C) և եռակի (900...1100°C) երկրորդային ռեակցիաների համակարգերը, որոնց հետևանքով կազմավորվում են սիլիկատներ, ալյումինատներ, ալյումասիլիկատներ և այլ բարդ կոմպլեքսներ՝

$$\begin{split} &Na_2CO_3+SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+CO_2, \\ &Na_2CO_3+Al_2O_3 \rightarrow Na_2Al_2O_4+CO_2, \\ &Na_2SiO_3+Na_2Al_2O_4 \rightarrow 2Na_2O\bar{E}Al_2O_3\bar{E}SiO_2, \\ &Ca_2SiO_4+Mg_2SiO_4 \rightarrow Ca_2MgSiO_4, \\ &FeS+Na_2O+C \rightarrow Fe+Na_2S+CO, \\ &FeO\bar{E}SiO_2+Na_2CO_3 \rightarrow FeO+Na_2SiO_3+CO_2, \\ &FeO\bar{E}Al_2O_3+Na_2O+C \rightarrow Fe+Na_2Al_2O_4+CO: \end{split}$$

Ինչպես ցույց է տալիս ռենտգենաֆազային վերլուծությունը, հատիկավորված բովախառնուրդների վերականգնման գործընթացում 1000...1050ºC ջերմաստիՃանում տեղի է ունենում պինդ ֆազային ռեակցիաների վերածածկում (առաջնային և երկրորդային)։

Նկ.2-ում ցույց է տրված ելանյութային խտանյութի (1), վերականգնված սպունգի (2) և երկաթափոշու (3) ռենտգենագրամները։

Ռենտգենագրաֆիական անալիզները կատարվել են ДРОН-2,0 դիֆրակտոմետրի վրա` պղնձի $K_{\alpha+\beta}$ ճառագայթումով, հետևյալ ռեժիմներով` պատրաստուկի լուսակայման ժամանակ պտտման արագությունը իր հարթության մեջ եղել է ո=30 *պտ/рոպե*, Գեյգերի հաշվիչի պտտման արագությունը -1⁰/*рոպե*, նկարահանման ռեժիմը` V=6 *կՎ*, J=10 *մԱ*, ճեղքի բացվածքը` 0,5 *մմ*. Ուժգնությունը գնահատվել է 100 բալանոց սանդղակով։

հնչպես երևում է ռենտգենագրամից, խտանյութի մեջ չեն հայտնաբերվել մեծ քանակությամբ խառնուրդներ (նմուշ 1)։ Հիմնական ֆազերն են՝ մագնետիտը (α=2,862 Å) և հեմատիտը (Nd)։ Մպունգի մեջ (նմուշ 2) բացի հիմնական α - Fe ֆազից, ցայտուն երևում են շպինելներ և սիլիկատեր (Na₂SiO₃), ալյումինատներ (Na₂O·Al₂O₃), և ալյումինասիլիկատներ՝ նեֆելինների տեսքով α - Na(AlSiO₄)։ Գոյություն ունի նաև ազատ վիձակում որոշակի քանակի Na₂O, որին համապատասխանում է d/n=2,55 Å և d/n=1,805 Å ։ Երկաթափոշու մեջ (նմուշ 3) բացի α - Fe, որի α =2,862 Å, ոչ մի այլ մաքսիմում չի հայտնաբերվել, որը հաստատում է ստացված երկաթափոշու մաքրության աստիձանը։



Նկ. 2. Խտանյութի (1), վերականգնված սպունգի (2) և երկաթափոշու (3) ռենտգենագրամներ

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

- Мальян Д.Э., Агбалян С.Г. и др. Дериватографическое исследование газотранспортных реакций в порошковых смесях железа с хлоридом аммония // Порошковая металлургия. - Киев, 1992.-N 9.-С. 78-83.
- 2. **Анциферов В.Н.** и др. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах.-М.: Металлургия, 1988.-151с.
- **3**. **Гуров К.П., Карташкин Б.А.** Взаимная диффузия в многофазных металлических системах.-М.: Наука, 1981.- С.320-332.

ՀՊՃՀ։ Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 20.05.2006։

С.Г. АГБАЛЯН, А.А. ФРАНГУЛЯН, Т.Г. АПОЯН, А.Н. КАЗАРЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТЖИГА ГЕМАТИТОВЫХ РУД И СИЛИКАТООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

С помощью дериватографического метода исследованы процессы отжига гематитовых руд при наличии углерода и соды. Показано, что наиболее сильное влияние соды на процесс восстановления происходит при ее 10%-ом содержании, что способствует ускорению восстановительного процесса и дает возможность освободиться от разных силикатных и других соединений. Исследованы также реакции силикатообразования, которые имеют место во время отжига параллельно с процессом восстановления.

Ключевые слова: гематит, руда, карбонат натрия, смесь, отжиг, силикатообразование, диффузия, восстановление, оксид железа.

S.G. AGHBALYAN, A.A. FRANGULYAN, T.G. APOYAN, A.N. KHAZARYAN

INVESTIGATION OF THE ANNEALING PROCESS OF HAEMITITE ORES AND SILICATE FORMATING REACTIONS

By means of derivative-graphical methods the process of annealing haematite ores with carbon and soda are examined. It is shown that the strongest influence of soda on the process of reduction takes place at 10% amount of the latter promoting the acceleration of the reduction and is given an opportunity to rack off different silicate and other impurities. The reactions of silicate formation happening during annealing process simultaneously with the reduction process have also been studied. *Keywords:* haematite, ore, sodium carbonate, compound, annealing, silicate formation, diffusion, reduction, iron oxide.