

Վ.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Գ.Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ժ.Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա.Հ. ԶԻՏԱՆՅԱՆ, Մ.Է. ՍԱՍՈՒՆՑՅԱՆ

ՖԵՐՈՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱԿԱՆ ԳՈՐԾԱՐԱՆՆԵՐԻ ԹԱՓՈՆԱԽԱՐԱՄՆԵՐԻՑ

Քննարկվում է պղնձաձուլական գործարանի թափոնակույտային խարամների և մոլիբդենային արտադրության թափոնների համատեղ այլումինաթերմային վերականգնման գործընթացը ֆերոսիլիցիումի ստացման նպատակով: Ցույց է տրված, որ թափոնակույտային և մոլիբդենային խարամների որոշակի հարաբերության, ինչպես նաև վերականգնիչի, CaO-ի և NaNO₃-ի լավարկված պայմաններում ստացվում է ֆերոսիլիցիում (FeSi) արժեքավոր համաձուլվածքը: Ռենտգենաֆազային և քիմիական վերլուծության տվյալներով հաստատվել են ստացված արդյունքները:

Առանցքային բառեր. այլումինաթերմիա, վերականգնում, թափոն, ֆերոսիլիցիում, համաձուլվածք, մոլիբդեն:

Հանքահումքային հարստության լիակատար և անթափոն օգտագործումը հանրապետության գիտատեխնիկական ծրագրերի գերակա ուղղություններից է: Տեխնոլոգիական նշանակությունից բացի այս խնդիրը լուծում է նաև թափոնների օգտագործման հետ կապված բնապահպանական հարցեր: Դա առաջին հերթին վերաբերում է մեր հանրապետությունում գործող արտադրությունների թափոններից երկաթի և սիլիցիումի կորզմանը:

Ֆերոսիլիցիումը երկաթից և սիլիցիումից բաղկացած համաձուլվածք է, որում սիլիցիումի քանակը կարող է տատանվել 10...90%՝ կախված համաձուլվածքի տեսակից: Այն լայնորեն կիրառվում է պողպատի արտադրության մեջ՝ թթվածնագտման և լեգիրման գործընթացներում, իսկ որոշ դեպքերում՝ պողպատի կառուցվածքի բարելավման նպատակով:

Գունավոր մետաղների մետալուրգիայում ֆերոսիլիցիումը կիրառվում է մի շարք հատուկ նշանակության համաձուլվածքների արտադրությունում (ֆերոմոլիբդեն, ֆերոտիտան և այլն): Սիլիցիումի բարձր պարունակությամբ ֆերոսիլիցիումը (45...75%) ստացվում է 7500...16500 կՎտ հզորությամբ աղեղնային էլեկտրավառաններում, որոնք պատված են ածխածնային հրակայուն աղյուսով, որպես ելանյութ օգտագործելով կվարցիտ, կոքս և երկաթի տաշեղներ: Պետք է նշել, որ ֆերոսիլիցիումի արտադրությունը ամենաէներգատար և թանկ մետալուրգիական արտադրություններից մեկն է: 1 տ 75% ֆերոսիլիցիումի արտադրության վրա ծախսվում է 8500 կՎ/ժ էլեկտրաէներգիա: 1 տ պատրաստի արտադրանքի արժեքը 1000...1200 ԱՄՆ դոլար է: Այսօր մեր հանրապետությունում ֆերոհամաձուլվածքներ արտադրող երկու խոշոր գործարանները՝ «Մաքուր Երկաթ» և «Արմենիան Մոլիբդեն Փրոդաքշն», որպես վերականգնիչ օգտագործում են ֆերոսիլիցիում, որը ներկրվում է դրսից: Հաշվի առնելով տեղափոխման դժվարությունները և ֆերոսիլիցիումի բարձր ինքնարժեքը, նպատակ է դրվում այն ստանալ էժան հումքից և այլընտրանքային արդյունավետ տեխնոլոգիայով: Որպես էժան հումք կարելի է օգտագործել «Մաքուր Երկաթ» գործարանի մոլիբդենային և Ալավերդու պղնձաձուլական գործարանի

թափոնները: Այդ հարցի տնտեսական մեծ արդյունավետությունը երևում է նշված խարամների քիմիական վերլուծության տվյալներից (աղ.1):

Աղյուսակ 1

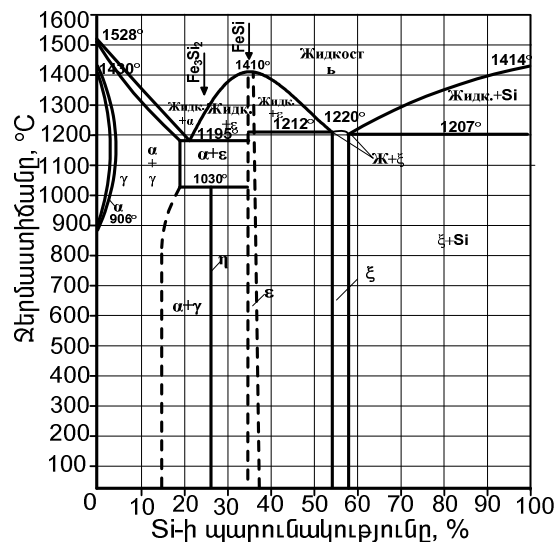
Խարամների քիմիական վերլուծության տվյալները

Խարամի տեսակը	Պարունակությունը, %										
	Cu	S	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	Zn	Pb	Au	Ag	Mo
Թափոնակույտային	0,75	1,85	30,11	1,67	49,31	11,54	0,45	0,52	0,23 գ/տ	6,75 գ/տ	-
Մոլիբդենային	-	-	89,00	-	0,30	10,70	-	-	-	-	0.3

Ինչպես երևում է աղյուսակի տվյալներից, թափոնակույտային խարամները հարուստ են երկաթով և սիլիցիումով, իսկ մոլիբդենային խարամները՝ սիլիցիումով:

Աշխատանքի նպատակն է՝ հետազոտել հանրապետության համար չափազանց կարևոր ֆերոսիլիցիումի ստացման գործընթացը՝ Ալավերդու պղնձաձուլական գործարանի թափոնակույտային և «Մաքուր երկաթ» գործարանի մոլիբդենային խարամների համատեղ ալյումինաթերմային վերականգնման եղանակով:

Ինչպես երևում է Fe-Si վիճակի դիագրամից (նկ. 1), Fe-ը Si-ի հետ կարող է առաջացնել երեք տիպի միացություններ. մոնոսիլիցիդ FeSi (33,3% Si); (- ֆազ Fe₃Si₂ (25% Si); ε՝ ֆազ Fe₂Si₅ (55,68% Si): Այս միացություններից ամենակայունը FeSi-ն է: Մյուսները բարձր ջերմաստիճանում քայքայվում են՝ առաջացնելով Fe և Si:



Նկ.1. Fe-Si վիճակի դիագրամը

Դիագրամից երևում է նաև, որ FeSi համակարգն ունի երեք էվտեկտիկա առաջինը 20% Si-ի պարունակությամբ, 1195(C հալման ջերմաստիճանով, երկրորդը՝ 51% Si-ի պարունակությամբ, 1212(C հալման ջերմաստիճանով և երրորդը՝ 59% Si-ի պարունակությամբ, 1207(C հալման ջերմաստիճանով: Ֆերոսիլիցիումի ստանդարտ բաղադրությամբ համաձուլվածքների հալման ջերմաստիճանը չի գերազանցում 1330(C: Ելնելով համաձուլվածքի հալման ջերմաստիճանից՝ կարելի է որոշել նրա բաղադրությունը. այսպես, 43...50% Si պարունակող համաձուլվածքը հալվում է 1220...1380(C-ում, 70...78% Si պարունակող համաձուլվածքը՝ 1300...1330°C-ում:

Կախված Fe-ի և Si-ի քանակներից՝ փոխվում է նաև համաձուլվածքի տեսակարար կշիռը, ինչը կիրառվում է համաձուլվածքում Si-ի քանակն արագ որոշելու համար (աղ. 2):

Աղյուսակ 2

Համաձուլվածքի խտության և նրանում առկա սիլիցիումի պարունակության կապը

Si-ի պարունակ. %	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Համաձուլվածքի տեսակարար կշիռը, գ/սմ ³	5,61	5,15	4,75	4,37	4,00	3,76	5,31	3,27	3,03	2,78	2,55

Միներալոգիական վերլուծության տվյալները հաստատում են, որ Ալավերդու թափոնակույտային խարամներում հիմնական միներալներն են ֆայալիտը (FeSiO_3 կամ $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)՝ ~ 70(39)% և մագնետիտը՝ 19(6-8)%-ից (երկաթի ընդհանուր քանակը 37,8 գ է, իսկ Si-ի քանակը՝ 55,73 գ: Այս խարամները հետագայում կարող են օգտագործվել որպես արժեքավոր հումք ֆերոսիլիցիումի արտադրության համար:

Ֆերոսիլիցիումի ստացման ժամանակակից եղանակ է համարվում այլումինա-թերմային վերականգնման եղանակը, որը թույլ է տալիս շրջանցել ամենակարևոր արտադրական հարցը՝ գերբարձր պարունակությամբ խտանյութերի կիրառումը: Այս եղանակով բարձր ջերմաստիճանների պայմաններում վերականգնվում և հալվում են միայն համաձուլվածքը կազմող մետաղները (այս դեպքում՝ երկաթը և սիլիցիումը), իսկ մնացած խառնուրդները մասնակցում են սիլիկատագոյացման գործընթացներին [1...3]:

Երկաթի և սիլիցիումի օքսիդների՝ այլումինով վերականգնման ռեակցիան խիստ ջերմանջատիչ է, ինչը թույլ է տալիս այդ մետաղները վերականգնել առանց էլեկտրաէներգիայի ծախսի, այսինքն՝ անվառարան (հորանային տիպի չտաքացվող վառարանում): Բարձր ջերմաստիճանների (2000...2500°C) ապահովումն առանց լրացուցիչ ջերմության աղբյուրի, տեխնոլոգիական գործընթացների պարզությունը (բարդ սարքավորումների բացակայությունը) և գազային արտանետումների բացակայությունն այս եղանակը դարձնում են մրցունակ՝ ավանդական եղանակների հետ համեմատած:

Մինչ այլումինաթերմային գործընթացի փորձագիտական հետազոտությունը կատարվել է թերմոդինամիկական հաշվարկ (նկ.2):

Բերված են Գիբսի էներգիաների փոփոխության արժեքները՝ կախված ջերմաստիճանից՝ ֆայալիտի և մագնետիտի այլումինաթերմային վերականգնման ռեակցիաների համար՝ 2000...2500 K ջերմաստիճանային տիրույթում: Հաշվարկներում հաշվի են առնվել նաև ֆազային փոխարկումները՝ էնթալպիայի և էնտրոպիայի արժեքներում: Ըստ դիագրամի

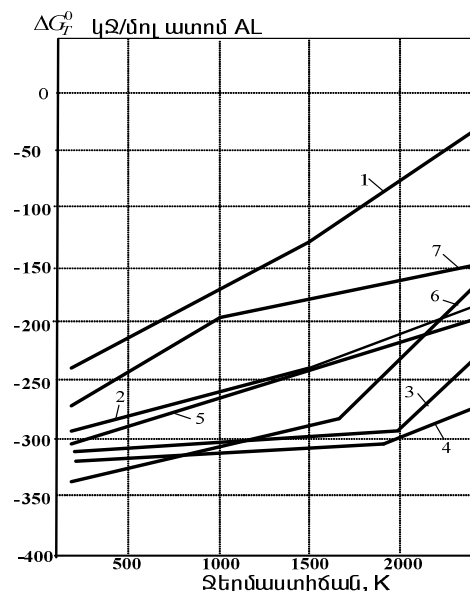
տվյալների՝ երկաթի և սիլիցիումի օքսիդների այլումինաթերմային վերականգնման արդյունքում կարող են առաջանալ FeSi, FeSi₂ և Fe₂Si₃, այդ պատճառով թերմոդինամիկական հաշվարկները կատարվել են այն ռեակցիաների համար, որոնք ուղեկցվում են այդ նյութերի ստացումով:

Ինչպես երևում է նկարից, նշված բոլոր ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն ընթացող են և ունեն ΔG_T^0 -ի բավականին ցածր բացասական արժեքներ (-50...-350 կՋ/մոլ), սակայն առավել հավանական են 2, 3, և 4 ռեակցիաները, որոնք ընթանում են FeSi-ի առաջացմամբ: Դա թույլ է տալիս եզրակացնել, որ բարձր ջերմաստիճաններում հավանական է FeSi համաձուլվածքի ստացումը:

Փորձարարական աշխատանքների համար որպես վերականգնիչ օգտագործվել են այլումինի փոշի՝ հետևյալ բաղադրությամբ՝ 98,5%Al, 0,5% Fe, 0,25%Si, և երկաթի տաշեղներ, ինչպես նաև քիմիապես մաքուր CaO, նատրիումի նիտրատ և CaF₂: Ըստ աղյուսակային տվյալների (աղ.1) 100 գ թափոնակույտային խարամում երկաթը կազմում է 37,8 գ, իսկ նույն քանակի մոլիբդենային խտանյութում և թափոնակույտային խարամում Si-ը կազմում է 55,73 գ: Առավելագույն կորզման աստիճանի դեպքում համաձուլվածքը կպարունակի 40,4% Fe և 59,6% Si:

Բովախառնուրդի կազմում ընդգրկվել են նաև երկաթի տաշեղներ: Այս գործընթացի էությունն այն է, որ սիլիցիումի երկօքսիդը վերականգնվում է այլումինով՝ երկաթի առկայությամբ: Վերականգնված սիլիցիումն անընդհատ լուծվում է երկաթի մեջ և հեռանում ռեակցիոն տիրույթից՝ ռեակցիայի հավասարակշռությունը տեղաշարժելով դեպի սիլիցիումի վերականգնում:

Բովախառնուրդի սկզբնական բաղադրությունը հետևյալն է. թափոնակույտային խարամ՝ 100 գ, մոլիբդենային խարամ՝ 100 գ, երկաթի տաշեղներ՝ 17 գ, այլումինի փոշի՝ 60 գ:

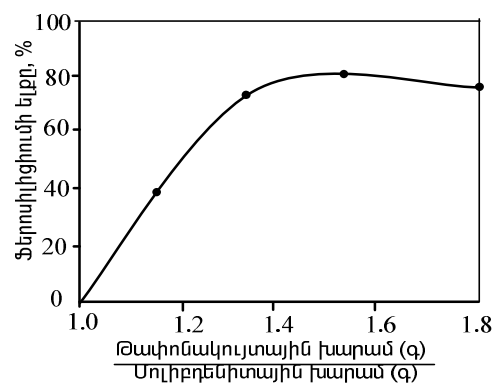


Նկ. 2. Գիբսի էներգիայի փոփոխությունը՝ կախված ջերմաստիճանից, հետևյալ ռեակցիաների համար

- 1) $\frac{1}{2}\text{FeOSiO}_2 + \text{Al} = \frac{1}{2}\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{Si} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 2) $\frac{1}{2}\text{FeOSiO}_2 + \text{Al} = \frac{1}{2}\text{FeSi} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 3) $\frac{3}{8}\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Al} = \frac{3}{8}\text{FeSi} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{8}\text{Fe}$,
- 4) $\frac{3}{20}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{9}{20}\text{SiO}_2 + \text{Al} = \frac{9}{20}\text{FeSi} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 5) $\frac{3}{8}\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Al} = \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{Si} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 6) $\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{4}\text{SiO}_2 + \text{Al} = \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{Si} + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 7) $\frac{1}{2}\text{FeOSiO}_2 + \text{Al} + \frac{1}{4}\text{Fe} = \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{Si}_2 + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$:

Փորձերը կատարվել են հետևյալ ձևով. բովախառնուրդը հավասարաչափ խառնելուց հետո տեղավորվել է ավազի վանայում արված փոսի մեջ, նմուշի կենտրոնում կոնական անցք է արվել և լցվել հարուցիչ՝ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$ փոշեխառնուրդ: Այրումը կատարվել է շիկացած մետաղալարի օգնությամբ: Այս պայմաններում խառնուրդի մակերեսային շերտում գրգռվում է քիմիական ռեակցիա և ձևավորվում այրման ալիք, որը հաստատուն արագությամբ տարածվում է ողջ նմուշի երկարությամբ՝ առաջացնելով ինքնատարածվող բարձրաջերմաստիճան սինթեզ: Այրումը տևում է 10...12 րոպե, առավելագույն ջերմաստիճանը՝ 2300...2500 K: Այրման արդյունքում ստացված արգասիքները սառելուց հետո մետաղական և խարամային ֆազերն են ներկայացնում: Ընդ որում՝ մետաղական զանգվածը մեծ հոծ գունդ է, որը հավաքվում է խարամի հատակին և հեշտությամբ պոկվում դրանից: Մետաղական զանգվածը և խարամը կշռելուց հետո ենթարկվել են քիմիական և ռենտգենաֆազային վերլուծության:

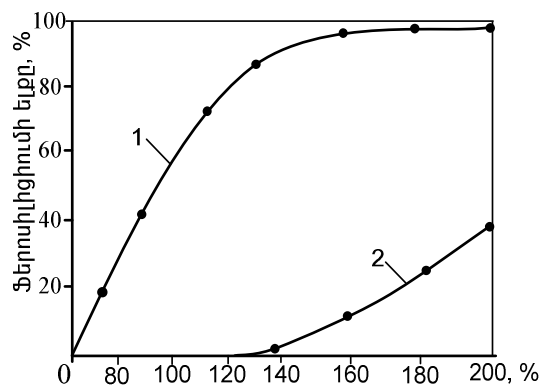
Առաջին խմբաքանակի աշխատանքներում ուսումնասիրվել է ֆերոսիլիցիումի ելքի կախումը թափոնակույտային և մոլիբդենային խարամների հարաբերությունից:



Նկ.3. Ֆերոսիլիցիումի ելքը՝ կախված խարամների հարաբերությունից

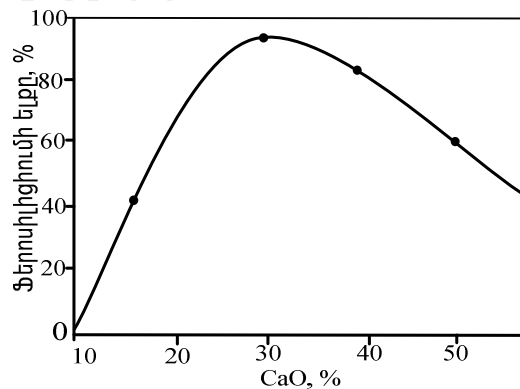
Ինչպես երևում է նկար 3-ից, ֆերոսիլիցիումի կորզման աստիճանն առավելագույն արժեքին (85.5%) հասնում է 1:5 հարաբերության դեպքում:

Ուսումնասիրվել է նաև ֆերոսիլիցիումի ելքի կախումը վերականգնիչի քանակից: Ինչպես երևում է նկար 4-ից, Al-ի՝ տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից (65 գ) 130 % ավելցուկի դեպքում ֆերոսիլիցիումի կորզման աստիճանն առավելագույնն է և կազմում է 92%: Վերականգնիչի քանակի հետագա ավելացումը հանգեցնում է մետաղի ելքի մեծացման, սակայն այս դեպքում աճում է այլումինի քանակը համաձուլվածքում և տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից 120 % ավելցուկի դեպքում հասնում առավելագույն արժեքին՝ մինչև 40%: Այդ պայմաններում ստացվում է հետևյալ բաղադրությամբ ֆերոսիլիկոալյումինում՝ (Fe-Si-Al). 40%Al, 10%Si, 50%Fe: Այսպիսի համաձուլվածքը մեծ կիրառություն ունի հատկապես պողպատի թթվածնագտման գործընթացում:



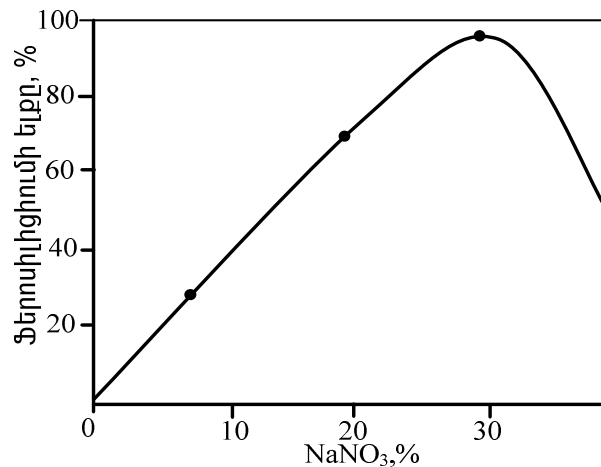
Նկ. 4. Վերականգնիչի քանակն ըստ տեսականորեն անհրաժեշտ քանակի, %՝ խառամների 1:5 հարաբերության պայմաններում (1): Ստացված մետաղական ֆազում այլումինի քանակը (2)

Ուսումնասիրվել է նաև մետաղի ելքի կախումը CaO-ի լավարկված քանակից (նկ. 5): Այս դեպքում ֆերոսիլիցիումի ելքն իր առավելագույն արժեքին է հասնում CaO-ի 30%՝ ըստ բովախառնուրդի ավելցուկի, որն ապահովում է 96% մետաղի ելք: CaO-ի հետագա ավելացման դեպքում մետաղի ելքը նվազում է:



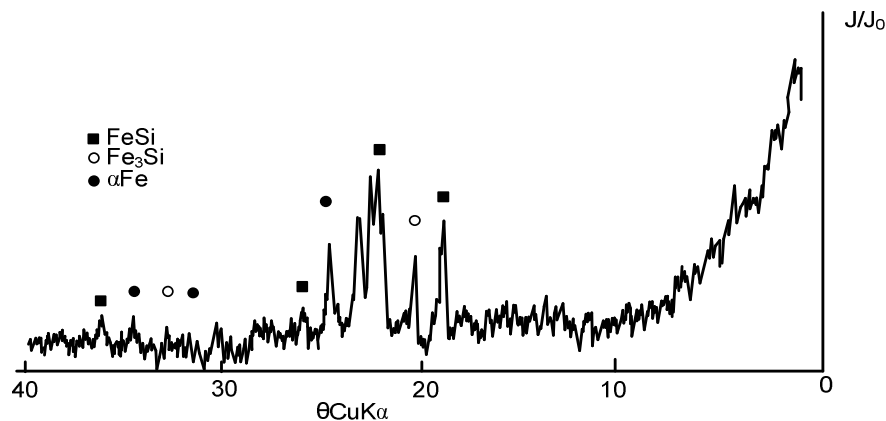
Նկ.5. Ֆերոսիլիցիումի ելքի կախումը CaO-ի քանակից՝ խառամների 1:5 հարաբերության և Al-ի 65գ պայմաններում: CaO-ի %-ը որոշվում է ըստ բովախառնուրդի կշռի

Ուսումնասիրվել է ֆերոսիլիցիումի ելքի կախումը NaNO_3 -ի քանակից (նկ.6): Վերջինս մեծացնում է բովախառնուրդի թերմիկությունը, ինչը հանգեցնում է մետաղի կորզման աստիճանի մեծացման: Մինչև 30% (ըստ բովախառնուրդի կշռի), NaNO_3 -ի ավելացնելիս ֆերոսիլիցիումի կորզման աստիճանը հասնում է իր առավելագույն արժեքին՝ 98,6%: NaNO_3 -ի ավելի մեծ քանակների դեպքում ֆերոսիլիցիումի ելքը նվազում է՝ կապված մետաղի ցայտումների հետ:



Նկ.6. Ֆերոսիլիցիումի ելքի կախումը NaNO_3 -ի քանակից՝ խարամների 1:5 հարաբերության և Al-ի 65գ պայմաններում

Ալյումինաթերմային վերականգնման գործընթացում բովախառնուրդի հեղուկահոսունությունը մեծացնելու նպատակով ավելացվում է նաև CaF_2 ՝ բովախառնուրդի 5%-ի չափով: Այսպիսով բովախառնուրդի լավարկված պայմաններն են խարամների 1:5 հարաբերությունը, ալյումինի փոշի, CaO -ի և NaNO_3 -ի 30% և CaF_2 -ի 5% (ըստ բովախառնուրդի կշռի) քանակները (բովախառնուրդի մանրացման աստիճանը՝ 85%, ֆրակցիան $-0,063$ մմ չափերի): Այդ պայմաններում ստացվում է ֆերոսիլիցիում՝ 40% Si և 60% Fe քիմիական բաղադրությամբ, առանց ալյումինի հետքերի: Ստացված ֆերոսիլիցիումը ենթարկվել է նաև ռենտգենաֆազային վերլուծության: Ինչպես երևում է ռենտգենագրերից (նկ. 7), մետաղական ֆազը բաղկացած է հետևյալ ռեֆլեքսներից. FeSi (2,00; 1,82; 1,19՝ ժ), և (Fe (2,03; 1,17; 1,43՝ ժ): Այն համապատասխանում է ֆերոսիլիցիումին՝ Fe-Si բանաձևով:



Նկ. 7. Պղնձաձուլական գործարանի թափոնակույտային և մոլիբդենային խարամներից ստացված մետաղական ֆազի ռենտգենագիրը

Ստացված ֆերոսիլիցիումի տեսակարար կշիռը կազմել է 5,6 g/m^3 , որն իրոք համապատասխանում է մոնոսիլիցիդի (FeSi) բաղադրությանը, իսկ հալման ջերմաստիճանը կազմել է 1330°C:

Այսպիսով, վերլուծության արդյունքները հաստատում են [4], որ փորձնականորեն հնարավոր է պղնձաձուլական գործարանի թափոնակույտային և մոլիբդենային խարամների համատեղ այրումինաթերմային վերականգնման եղանակով, որոշակի պայմաններում ստանալ արժեքավոր ֆերոսիլիցիում՝ միաժամանակ լուծելով բնապահպանական հարցեր:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А.** Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур.- М., 1963. - 173 с.
2. **Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е., Алексеев Е.М.** Производство ферросплавов // Электromеталлургия.- М., 1957.- 436 с.
3. Технология вторичных цветных металлов / Под ред. д.т.н. **И.Ф. Худякова**. - М.: Металлургия, 1981. - С. 276.
4. **Մ արտիրոսյան Վ., Սասաունցյան Մ., Ղուկասյան Ժ., Շմավոնյան Մ., Աղամյան Տ.** Արտոնագիր N 1836 A2. - 15.09.2006:
5. ՀՊՃՀ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 31.08.2007:

В.А. МАРТИРОСЯН, Г.О. ТОРОСЯН, Ж.Г. ГУКАСЯН, А.Г. ЧИТАНЯН,
М.Э. САСУНЦЯН

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОСИЛИЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ

Рассматривается процесс совместного алюминотермического восстановления отходов медеплавильных и молибденовых заводов с целью получения ферросилиция. Показано, что при определенных соотношениях отходов медных и молибденовых заводов, а также оптимальных условиях количеств CaO и NaNO_3 получается ценный сплав ферросилиция (FeSi). Данные рентгенофазового и химического анализа подтверждают полученные результаты.

Ключевые слова: алюминотермия, восстановление, отходы, ферросилиций, сплав, молибден.

V.H. MARTIROSYAN, G.H. TOROSYAN, Zh.H. GHOOKASYAN,
A.H. CHITANYAN, M.E. SASUNTSYAN

OBTAINING FERROSILICIUM FROM METALLURGICAL PLANT WASTES

Joint aluminium-thermal reductions of copper melting and molybdenum plant wastes for obtaining ferrosilicium are discussed. It is shown that under certain relationships of copper and molybdenum plant wastes as well as optimal quantity of CaO and NaNO_3 , a valuable alloy of ferrosilicium (FeSi) is obtained. Data of X-ray and chemical analyses confirm the results obtained.

Keywords: aluminium therapy, reduction, wastes, ferrosilicium, alloy, molybdenum.