

Է.Գ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ

**ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԹԵՂՈՒՏԻ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՑԻՆ
ԽՏԱՆՑՈՒԹՅ ՖԵՐՈՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ
ՀԻՄՆԱՎՈՐՈՒՄԸ**

Կատարվել է տարբեր վերականգնող նյութերով թեղուտի մոլիբդենիտային խտանյութի վերականգնմամբ ֆերոմոլիբդենի ստացման արդյունաբերական գործընթացի հիմնավորում: Ցույց է տրվել, որ մոլիբդենի օքսիդների վերականգնումն ածխածնով ուղեկցվում է անցանկալի կարբիդների՝ Mo_2C և MoC_{1-x} առաջացմամբ: Ֆերոմոլիբդենի մեջ ածխածնի պարունակության սահմանափակ լինելու պատճառով (0,05...0,5% C) այն ստացվում է մետաղաջերմային մեթոդով: Արտադրության մեջ ֆերոմոլիբդենը ստանում են մոլիբդենի խտանյութից (50...55% Mo), անվառարան, սիլիկաալյումինաջերմային վերականգնմամբ՝ վերին հարուցման եղանակով, 60...65% Si և 10...12% Al պարունակող ֆերոսիլիալյումինի (FeSiAl), ալյումինի փոշու, երկաթի հանքաքարի, պողպատի խարտվածքի և կրաքարի օգտագործմամբ: Գործընթացն ընթանում է միայն մոլիբդենի, երկաթի և այլ տարրերի օքսիդների՝ սիլիցիումի և ալյումինի հետ վերականգնողական ռեակցիաների արդյունքում անջատվող ջերմության շնորհիվ:

Թերմոդինամիկական տեսակետից ածխաջերմային մեթոդով մոլիբդենի օքսիդների վերականգնման ռեակցիան ունի էնթալպիայի և էնտրոպիայի դրական արժեք (CO -ի առաջացման շնորհիվ) և Գիբսի էներգիայի փոփոխության ընդհանուր արժեքը (ΔG_T^0), մնալով բացասական, բացարձակ մեծությամբ դառնում է ավելի փոքր: Այդ պատճառով ածխաջերմային մեթոդով վերականգնումը պահանջում է արտաքինից էներգիայի ծախս: Ընդհակառակը, ալյումինաջերմային և սիլիկաջերմային մեթոդներով վերականգնելիս ռեակցիաները խիստ բացասական են, քանի որ այդ ռեակցիաները չափազանց ջերմանջատիչ են, և այս դեպքում էնտրոպիայի գործոնը չի ազդում Գիբսի էներգիայի փոփոխության բացասական արժեքի վրա (ΔG_T^0) (ռեակցիային մասնակցող բոլոր բաղադրիչները գտնվում են պինդ վիճակում): Հետևաբար՝ վերականգնման ռեակցիաներն ընթանում են սեփական ռեակցիաների ջերմանջատման հաշվին և չեն պահանջում արտաքինից էներգիայի ծախս, ինչն այս մեթոդի կարևոր առավելությունն է:

Առանցքային բառեր. ջերմադինամիկական վերլուծություն, ֆերոմոլիբդեն, սիլիկաալյումինաջերմային մեթոդ, մոլիբդենի և երկաթի օքսիդներ, մետաղի ձուլակտոր, խարամ:

Ներածություն. Կատարվել է երկաթի և մոլիբդենի օքսիդների՝ տարբեր վերականգնող նյութերով վերականգնման ջերմադինամիկական վերլուծություն՝ ֆերոմոլիբդենի արդյունաբերական արտադրության հիմնավորման նպատակով:

Ֆերոմոլիբդենը հանդիսանում է որպես լիգատուրա (լեգիրող տարր) լեգիրված պողպատների արտադրության համար, որն ավելացվելով հեղուկ պողպատին՝ նրան տալիս է մի շարք ցանկալի հատկություններ, հատկապես՝ բարձր ամրություն, պլաստիկություն, ջերմակայունություն և այլն: Մոլիբդենը բարձրացնում է նաև պողպատի կոռոզիակայունությունը: Այն հանդիսանում է ամբողջությամբ վերամշակվող մետաղ: Մոլիբդենի ջարդոնի մոտավորապես 60% օգտագործվում է չժանգոտվող և կոնստրուկցիոն պողպատների արտադրության, մնացածը՝ լեգիրված գործիքային և արագահատ պողպատների, հատուկ տեխնիկայում օգտագործվող համաձուլվածքների, թուջերի ու քիմիական նյութերի արտադրության համար [1, 2]: Այդ իսկ պատճառով Թեղուտի մոլիբդենիտային խտանյութի վերականգնման գործընթացի ջերմադինամիկական հիմնավորումը և թանկարժեք ֆերոմոլիբդենի ստացումը խիստ արդիական խնդիրներ են՝ պահանջարկված և հեռնկարային: Նկ. 1-ում պատկերված է արդյունաբերական պայմաններում բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով ստացված և մեխանիկական եղանակով մանրացված ֆերոմոլիբդենի մակրոկառուցվածքը, որն ունի բեկորաձև տեսք:



Նկ. 1. Ֆերոմոլիբդենի մակրոկառուցվածքը (x50)

Համաձայն ԳՕՍՏ 4759-89-ի՝ ստացված ֆերոմոլիբդենն իր քիմիական բաղադրությամբ պետք է համապատասխանի աղ. 1-ում բերված պահանջներին [3]:

Ֆերոմոլիբդենի ստացման գործընթացի ջերմադինամիկական վերլուծությունը: Կատարվել է Թեղուտի մոլիբդենիտային խտանյութից արտադրական պայմաններում բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով ֆերոմոլիբդենի ստացման տեխնոլոգիական գործընթացի ջերմադինամիկական հիմնավորումը, որի նպատակով վերականգնիչի ընտրության համար կատարվել են ջերմադինամիկական հաշվարկներ:

Համաձայն [1, 2] գրականության տվյալների՝ հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում ինքնատարածվող սինթեզի ընթացքի համար անհրաժեշտ է Գիբսի էներգիայի՝ (ΔG°)-ի փոքրացում:

Ֆերոմոլիբդենի քիմիական բաղադրությունը՝ ըստ ԳՕՍՍ 4759-89-ի [3]

Մականիշը	Mo, ոչ պակաս, %	W	Si	C	P	S	Cu
		ոչ ավելի, %					
ΦMo60(HK)	60	0,3	0,5	0,05	0,05	0,10	0,05
ΦMo60	60	0,3	0,8	0,05	0,05	0,10	0,05
ΦMo58(HK)	58	0,5	0,5	0,08	0,05	0,10	0,08
ΦMo58	58	0,5	1,0	0,08	0,05	0,12	0,08
ΦMo55	55	0,8	1,5	0,10	0,10	0,15	1,0
ΦMo50	50	-	3,0	0,50	0,10	0,50	2,0

Գիբսի էներգիայի արժեքի փոփոխությունը հնարավորություն է տալիս որոշել մոլիբդենի օքսիդի վերականգնման ռեակցիայի ընթացքի հավանականությունը: ΔG_T° -ի արժեքը որոշվել է հետևյալ բանաձևով [1, 2].

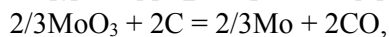
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ,$$

որտեղ H_T° -ն վերականգնման ռեակցիայի էնտալպիայի փոփոխության անկումն է, իսկ S_T° -ն՝ էնտրոպիայի փոփոխության անկումը:

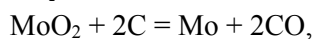
Ներքևում բերված են մոլիբդենի օքսիդների վերականգնման ռեակցիաները տարբեր վերականգնիչների մասնակցությամբ:

Հետազոտության արդյունքները: Հիմք ընդունելով ջերմադինամիկական ռեակցիաների ընթացքը, կատարվել է հետազոտության արդյունքների վերլուծություն:

Մոլիբդենն ունի համեմատաբար ոչ մեծ քիմիական խնամակցություն թթվածնի նկատմամբ: Այդ իսկ պատճառով այն կարող է վերականգնվել ածխածնով՝ բերված ռեակցիաների վրա ոչ մեծ էներգետիկ ծախսերի առկայության դեպքում.



$$\Delta G_T^\circ = 209210 - 309,97 T, \text{ Զ/մոլ},$$

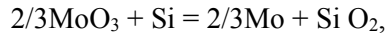


$$\Delta G_T^\circ = 335236 - 355,17 T, \text{ Զ/մոլ}:$$

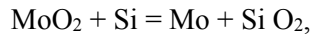
Միաժամանակ, մոլիբդենի օքսիդների վերականգնումն ածխածնով ուղեկցվում է Mo_2C և MoC_{1-x} կարբիդների առաջացումով: Բերված $2\text{Mo}_{(r)} + \text{C}_{(r)} = \text{Mo}_2\text{C}_{(r)}$ ռեակցիայի համար Գիբսի էներգիայի փոփոխությունը նկարագրվում է $\Delta G_T^\circ = -47530 - 9,46 T, \text{ Զ/մոլ}$ արտահայտությամբ:

Հետևաբար, մոլիբդենի օքսիդների ածխաջերմային վերականգնումը հանգեցնում է ածխածնային ֆերոմոլիբդենի ստացմանը: Ֆերոմոլիբդենում ածխածնի քանակության սահմանափակման նպատակով ($C=0,05\dots0,5\%$) այն ստանում են մետաղաջերմային (սիլակալումինաջերմային) եղանակով [4]:

MoO_3 և MoO_2 փոխազդեցությունը սիլիցիումի հետ տեղի է ունենում ըստ հետևյալ ռեակցիաների.

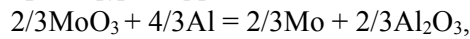


$$\Delta G_T^0 = 2/3469870 + 65,6 T, \text{ Զ/մոլ},$$

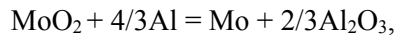


$$\Delta G_T^0 = -334040 + 19,5 T, \text{ Զ/մոլ}:$$

MoO₃-ը և MoO₂-ը ակտիվորեն փոխազդում են նաև ալյումինի հետ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիաների.



$$\Delta G_T^0 = -683660 + 51,16 T, \text{ Զ/մոլ},$$



$$\Delta G_T^0 = -519140 + 5,15 T, \text{ Զ/մոլ}:$$

Արդյունաբերական պայմաններում ֆերոմոլիբդենը հալում են անվառարան պայմաններում սիլիկաալյումինաջերմային մեթոդով: 50...55% Mo պարունակող բովված մոլիբդենային խտանյութի մեջ վերնից տեղադրվում է բռնկիչը: Օգտագործվում է նաև ֆերոսիլիկաալյումինային մեթոդը (ՖՄՄ), որը պարունակում է 60...65% Si և 10...12% Al, ինչպես նաև ալյումինի մանրուք, երկաթի հանքաքար, պողպատյա տաշեղներ և կիր: Գործընթացն իրականացվում է որոշակի ծավալով բովախառնուրդում, որը նախօրոք լցվում է հրակայուն աղյուսով շարված հորանի մեջ: Հալված մետաղի հեռացման նպատակով հորանը տեղադրվում է որոշակի գոգավորությամբ ավազե հատակի վրա, որտեղ և լցվում է հալված մետաղը:

Գործընթացը տեղի է ունենում շնորհիվ այն ջերմության, որն անջատվում է ալյումինով և սիլիցիումով մոլիբդենի, երկաթի և այլ տարրերի օքսիդների վերականգնման ժամանակ: Վերականգնման ռեակցիաների ավարտից հետո տրվում է որոշակի ժամանակ՝ հեղուկ մետաղի հոսքի և այն գոգավոր փոսի մեջ լցվելու նպատակով, իսկ խարամը հեռացվում և լցվում է խարամավաննայի մեջ: Որպեսզի կանխարգելվի խարամի կոնտակտային շերտի հոսքը, որը գտնվում է մետաղի վրա և պարունակում է մեծ քանակությամբ մետաղական ներխառնուկներ, ձուլածոյի վրա խարամի շերտի հաստությունը թողնվում է ~ 200 մմ: Լրիվ պնդանալուց հետո ձուլվածքը վերնի խարամի հետ միասին հանվում է ավազե տակդիրից, սառեցվում է ջրով և մաքրվում: Ֆերոմոլիբդենի առաջացած թափոնները վերահալում են մետաղաջերմային խարամի հետ կամ էլեկտրաաղեղային վառարանում: Թափոնների քանակությունը ստացվում է ավելի մեծ, եթե մետաղաջերմային հալումը կատարվում է ցածրացված ջերմաստիճաններում (ԳՕՍՍ 4759-89) [5]:

Ֆերոմոլիբդենի ստացման անվառարան գործընթացը բաղկացած է երկու փուլից: Առաջին փուլի տևողությունը 10...20 րոպե է, որի ընթացքում տեղի են ունենում ինքնատարածվող ռեակցիաներ, որոնք ուղեկցվում են գազերի և բոցի անջատումով: Երկրորդ փուլում, որի տևողությունը 30...40 րոպե է, տեղի է ունենում ռեակցիայի արգասիքների՝ մետաղական հալույթի և խարամի տարանջատում: Առաջին փուլի տևողությունը կարգավորվում է բովախառնուրդի տեսա-

կարար ջերմանջատման (*կՋ/կգ* բովախառնուրդի համար) արժեքի փոփոխմամբ: Ջերմությունը, որն անջատվում է բովախառնուրդի ամբողջ ծավալից, հիմնականում օգտագործվում է հալված մետաղի և խարամի տաքացման վրա: Այն ակտիվացնում է ամբողջ գործընթացը, որի արդյունքում տեղի է ունենում ռեակցիայի արագության բաշխվածություն բովախառնուրդի բաղադրիչների փոխազդեցության միջև: Առաջին փուլի հալույթի ջերմաստիճանից են կախված երկրորդ փուլի և հալույթի վերջնական արդյունքները, քանի որ երկրորդ փուլում ջերմությունը, որն անջատվում է առաջին փուլի արդյունքում, օգտագործվում է շրջակա միջավայրին փոխանցված ջերմության քանակը կոմպենսացնելու համար, որը կատարվում է առաջին փուլում գերտաքացված հալույթի էնտալպիայի հաշվին:

Հետազոտության համար որպես ելանյութ ընտրվել են Հայաստանի Հանրապետության Թեղուտի հանքահարստացուցիչ ֆաբրիկայում արտադրվող մոլիբդենիտային (աղ. 2) [6, 7] և վերջինիս մեխանաքիմիական ակտիվացման արդյունքում ստացված խտանյութերը (աղ. 3) [8, 9]:

Աղյուսակ 2

Թեղուտի մոլիբդենային խտանյութի քիմիական բաղադրությունը, %

MoS ₂	Mo	Cu	S	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Zn	CaO	MgO
74,25	49,5	0,85	14,63	1,7	2,9	3,5	0,02	0,002	2,0	1,0
74,25	48...51	0,5...1,2	13...15,26	1,4...2,0	2,0...3,8	3...4	0,02	2,0	1,0	1,0

Աղյուսակ 3

Թեղուտի մոլիբդենային խտանյութի քիմիական բաղադրությունը մեխանաքիմիական ակտիվացումից հետո, %

Քիմիական բաղադրությունը, %										
MoO ₃	Mo	Cu	S	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Zn	CaO	MgO
70,64	47,09	0,85	35,6	1,7	2,9	3,5	0,02	0,002	2,0	1,0
70,64	46...48,18	0,5...1,2	35...36	1,4...2,0	2,0...3,8	3...4	0,02	0,002	2,0	1,0

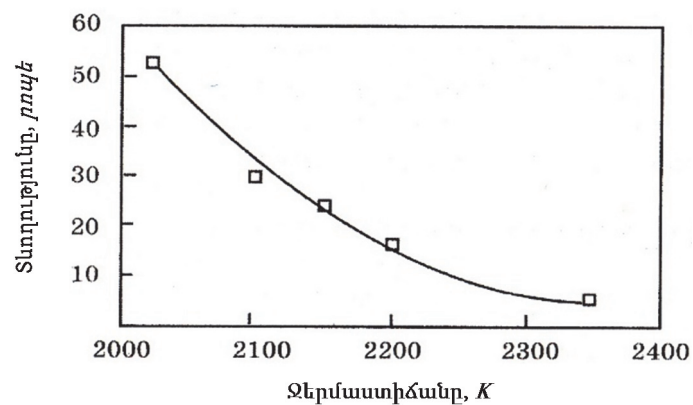
Որպես վերականգնիչ օգտագործվել է АПС-1А մականիշի ալյումինի փոշին: Երկաթով լեգիրման համար որպես ելանյութ վերցվել են ցածր ածխածնային պողպատի տաշեղներ կամ ջարդոն, իսկ որպես հարուցիչ՝ Ti-ի և C-ի խառնուրդը և քիմիապես մաքուր NaNO₃: Խարամագոյացման գործընթացին նպաստելու նպատակով ավելացվել է 100%-ոց CaO:

Ալյումինի փոշին (ГОСТ 10096-76) ստացվել է А6 (99,6% Al) մականիշից ոչ ցածր առաջնային ալյումինի մեխանիկական մանրացման ճանապարհով: Այն ունի գորշ գույն, իսկ ֆիզիկաքիմիական հատկությունները բերված են աղ. 4-ում:

ԱՄԸ-1Ա (ГОСТ 10096-76) մակնիշի ալյումինային փոշու ֆիզիկաքիմիական հատկությունները

Մակ- նիշը	Ալյու- մին, %	Ալյու- մինի օքսիդը, %	Ոչ ավել, %			Լցման խտուր- յունը, գր/սմ ³	Հատիկաչափական կազմը, %	
			Fe	յուղ	խոնա- վություն		ցանցն ըստ ГОСТ 3581-73	ցանցում մնացորդը, ոչ ավել
ԱՄԸ-Ա	մնացածը	6...8	0,20	0,25	0,1	≥0,9	0,315...0,5	0,150...0,3

Արդյունաբերական պայմաններում Թեղուտի մոլիբդենիտային խտանյութի վրա կատարված փորձերի արդյունքում առաջին փուլի տևողությունը որոշվել է առաջացած հալույթի ջերմաստիճանով, որի փոփոխությունը ցույց է տրված նկ. 2-ում:



Նկ. 2. Ֆերոմոլիբդենի հալույթի առաջին փուլի տևողության կախվածությունը գործընթացի առավելագույն ջերմաստիճանից

Մետաղաջերմային եղանակով հալույթի ցածրջերմաստիճանային ստացումը մեծացնում է ֆերոմոլիբդենի մեջ ածխածնի պարունակությունը, որը հալույթի մեջ է անցնում բովախառնուրդի մետաղներից: Բովախառնուրդի տեսակարար ջերմանջատման բարձրացման համար նրա մեջ ավելացվում է որոշակի քանակի ֆերոսիլիկաալյումին կամ ալյումինի մանրուք՝ հետևյալ հաշվարկով. 1 կգ սիլիցիումը ստեխիոմետրիկ քանակով համարժեք է 1,286 կգ ալյումինին: MoO_3 -ի հետ փոխազդեցության մեջ մտնելու դեպքում 1 կգ սիլիցիումն անջատում է 14780 կՋ ջերմաքանակ, իսկ 1 կգ ալյումինը՝ 17271 կՋ, որը 17%-ով ավելի է:

Մեխանաքիմիական եղանակով ակտիվացված Թեղուտի մոլիբդենիտային խտանյութից արդյունաբերական պայմաններում անվառարան եղանակով, ֆերոմոլիբդենի ստացման գործընթացի ջերմային և ջերմաստիճանային ռեժիմների

գնահատման համար, հաշվարկվել է նյութական և ջերմային հաշվեկշիռը (աղ. 5): Օգտվելով ստացված տվյալներից և ջերմաստիճանային չափումների արդյունքներից՝ հաշվարկվել է ջերմության քանակի մուտքի և ելքի լավագույն հարաբերակցությունը, որը հնարավորություն է տալիս՝ ստանալու լավագույն բաղադրությամբ հալված ֆերոնոլիթեն:

Աղյուսակ 5

Մեխանաքիմիական եղանակով ակտիվացրած Թեղուտի մոլիբդենիտային խտանյութի նյութական և ջերմային հաշվեկշիռը

Բովախառնուրդի կոմպոնենտների փոխազդեցությունները	Ջերմային երևույթի համար, %
$2/3\text{MoO}_3 + \text{Si} = 2/3\text{Mo} + \text{Si O}_2$	51,67
$2/3\text{MoO}_3 + 4/3\text{Al} = 2/3\text{Mo} + 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	36,17
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 4\text{Fe} + \text{Si O}_2$	1,17
$2\text{FeO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + \text{Si O}_2$	6,59
$\text{Fe} + \text{Mo} + \text{Si} = 2[\text{Fe}, \text{Mo}] \text{Si}$	0,40
$\text{FeO} + \text{Si O}_2 = \text{Fe Si O}_3$	0,87
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si O}_2 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$	3,81
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_3$	2,57

Ջերմային հաշվեկշիռը կազմելու համար հաշվի են առնվել էկզոթերմիկ ռեակցիայի ընթացում անջատված ջերմաքանակը, որը բարձրացնում է բովախառնուրդի ջերմաստիճանը և միացությունների ջերմային դիսոցիման ժամանակ էնդոթերմիկ ռեակցիայի վրա ծախսված ջերմաքանակը, որը ցածրացնում է բովախառնուրդի ջերմաստիճանը (աղ. 6):

Աղյուսակ 6

Էկզոթերմիկ ռեակցիաներից անջատված ջերմաքանակի մուտքը

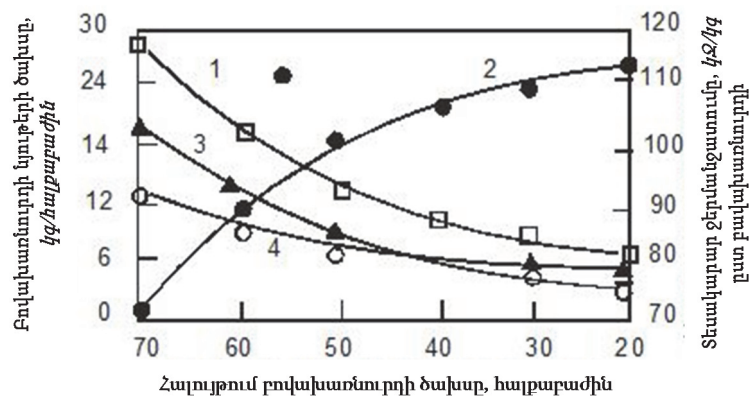
Ռեակցիայի տեսակը	Ջերմության մուտքը, %
CaCO_3 քայքայում	-0,29
FeSi դիսոցում	-3,22
$\text{FeO} \cdot \text{MoO}_3$ դիսոցում	-0,26
$\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$ դիսոցում	-1,37
$\text{MgO} \cdot \text{MoO}_3$ դիսոցում	-0,09
Գործընթացից գումարային ջերմության մուտքը	98,62
Բովախառնուրդի ֆիզիկական ջերմությունը	1,38
Ավելացված արդյունաբ ջերմությունը 156317746 կՋ	100

Աղ. 7-ում բերված է ջերմության ծախսի հաշվեկշիռը՝ ըստ հողվածների, %:

Ջերմային հաշվեկշռի ծախսի հոդվածները

Ծախսի հոդվածները	Ջերմային բալանսը, %
Մետաղի էնտալպիան	17,76
Մետաղի էնտալպիան	0,53
Մետաղի էնտալպիան	61,06
Թափոնների հալումը	0
Ջերմության կոդմնակի ծախսերը	20,66
Ջերմության գումարային ծախսը 15631739 կՋ	100,00
Անհամապատասխանությունը	0

Բովախառնուրդի զանգվածի փոքրացումը (հալքաբաժինը 100 կգ բովախառնուրդում), որը պահանջվող ջերմաստիճանի պահպանման նպատակով (հալվածքի ստացման առաջին փուլի վերջում 2250 K) ծախսվում է մեկանգամյա հալույթի համար, պահանջում է բովախառնուրդի տեսակարար ջերմանջատման բարձրացում, հաշվի առնելով նաև մոլիբդենի ցածրակ խտանյութերը (40% Mo): Նշվածը հնարավոր է ՖՄԱ-բաղադրակազմի փոփոխմամբ ալյումինի մանրուքներով (նկ. 3): Բարձրացված զանգվածով հալույթի իրականացումը հնարավորություն է տալիս ֆերոմոլիբդենի արտադրության ժամանակ փոքրացնել ալյումինային մանրուքի տեսակարար ծախսը:



Նկ. 3. Մեկանգամյա հալույթի բովախառնուրդի (1), ՖՄԱ բովախառնուրդի (2), ալյումինի մանրվածքի (3) և պողպատյա տաշեղների (4) ծախսի ազդեցությունը բովախառնուրդի տեսակարար ջերմանջատման վրա, որը պահանջվում է հալույթի ստացման առաջին փուլի դեպքում՝ 2250 K ջերմաստիճանում

Ցածրորակ մոլիբդենի խտանյութ օգտագործելիս, հալման օպտիմալ ջերմաստիճանային ռեժիմը պահպանելու համար, հաշվարկվել է բովախառնուրդում ալյումինի և սիլիցիումի ծախսը: Քանի որ ցածրորակ հումքի վերամշակումը պա-

հանջում է այլումինի մանրուքների մեծ ծախս, այդ պատճառով արդյունաբերական պայմաններում ֆերոմոլիբդենի հալումը կատարվում է էլեկտրական վառարանում: Ծրագրի օգտագործումը, որը նախատեսված է մոլիբդենի ցածր պարունակությամբ խտանյութերից օպտիմալ լիցքավորման բաղադրությամբ տվյալ ջերմաստիճանում հալվածք ստանալու համար, հնարավորություն է տալիս կայունացնել անվառարան հալման գործընթացը և բարելավել ֆերոմոլիբդենի արտադրության արդյունավետությունը:

Եզրակացություն: Այսպիսով, արտադրական պայմաններում բովված մոլիբդենային խտանյութերից, որոնք պարունակում են 50...55% մոլիբդեն, ֆերոմոլիբդենի ստացման համար նպատակահարմար է կիրառել անվառարան սիլիկաայլումինաջերմային մեթոդը՝ վերին հարուցիչով:

Մոլիբդենի ցածրորակ խտանյութերից, որոնք պարունակում են 27...40% մոլիբդեն, արտադրական պայմաններում հալումը բնութագրվում է բովախառնուրդի կոմպոնենտների փոխազդեցության ձգձգմամբ, գործընթացի ջերմաստիճանի իջեցմամբ, խարամում մոլիբդենի բարձր պարունակությամբ (0,8...1,5%) և թափոնների մեծ քանակությամբ: Բովախառնուրդի տեսակարար ջերմանջատումը բարձրացնելու համար նրա բաղադրության մեջ ավելացվում է հաշվարկված քանակությամբ ֆերոսիլիկաայլումին կամ այլումինի մանրուք հետևյալ հաշվարկով. 1 կգ սիլիցիումը ստեխիոմետրիկ քանակությամբ համարժեք է 1,286 կգ այլումինին:

Ջերմադինամիկայի տեսանկյունից մոլիբդենի օքսիդների կարբոջերմային մեթոդով վերականգնման ռեակցիաներն ունեն դրական ազդեցություն էնտալպիայի և էնտրոպիայի վրա, որն արդյունք է CO-ի առաջացման: Արդյունքում Գիբսի էներգիայի փոփոխման արժեքը (ΔG_T^0) դառնում է ավելի քիչ բացասական, և ածխածնով վերականգնումն ընթանում է ոչ մեծ էներգետիկ ծախսերով:

Եվ հակառակը, այլումինաջերմային և սիլիկաջերմային մեթոդներով վերականգնելիս ռեակցիաներն ունեն խիստ արտահայտված բացասական արժեքներ, քանի որ այդ ռեակցիաները խիստ էկզոթերմիկ են, և այստեղ էնտրոպիայի գործոնը չի ազդում Գիբսի էներգիայի փոփոխման (ΔG_T^0) բացասական արժեքների վրա (բոլոր փոխազդող նյութերը և ստացվող արգասիքները գտնվում են պինդ վիճակում): Այդ պատճառով վերականգնման ռեակցիաներն ընթանում են տվյալ ռեակցիայի էկզոթերմիկության հաշվին և չեն պահանջում արտաքինից էներգետիկ ծախսեր, որը և հանդիսանում է տվյալ մեթոդի առավելությունը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Уйкс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65-и элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов.- М.: Металлургия, 1965.— 350 с.
2. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесий металлургических реакций.- М.: Металлургия, 1970.- 528 с.
3. ГОСТ4759-89. Технология получения ферромолибдена внепечным силикоалюмотермическим способом.- М.: Изд-во стандартов, 1989.

4. Проблемы технологического горения. Т.1: Кинетика и термодинамика, механизм и теория горения / **Отв. ред. А.Г. Мержанов**; АН СССР. Отделение орд. Ленина Института химфизики. - Черногловка, 1981.- 134 с.
5. Self-Propagating Higt-Temperature Synthesis of ferrites International / **P.V. Avakyan, V.G. Andreev, et al** // Journal of Self-Propagating Higt-Temperature Sunthesis. – USA, 2002. – Vol. 11, N3. - P. 299-306.
6. **Мартirosян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э., Закарян Э.Г.** Минералогическое исследование шлаков металлургических заводов Армении // IV Международная конференция по химии и химической технологии, 14–18 сентября 2015г.- Ереван (Армения), 2015.- С. 127-130.
7. **Мартirosян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э., Закарян Э.Г.** Получение ферросилиция из шлаков действующих металлургических заводов Армении // IV Международная конференция "Современные проблемы химической физики", 5-9 октября 2015г.- Ереван (Армения), 2015.- С. 185-186.
8. **Мартirosян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э., Закарян Э.Г.** Поведение шлаков металлургических заводов при механохимической активации // Вестник НПУА: Металлургия, материаловедение, недропользование.- Ереван, 2015.- №1.- С. 30-40. ISSN- 1829-3395.
9. **Мартirosян В.А., Лисовская Ю.О., Сасунцян М.Э., Закарян Э.Г.** Поведение шлаков металлургических заводов при механохимической активации // IV Международная конференция по химии и химической технологии, 14–18 сентября 2015г.- Ереван (Армения), 2015.- С. 130-133.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 30.03.2022:

Э.Г. ЗАКАРЯН

ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОМОЛИБДЕНА ИЗ ТЕХУТСКОГО МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Проведены исследования процесса получения в промышленных условиях ферромолибдена из техутского молибденитового концентрата с использованием разных восстановительных материалов. Показано, что процесс восстановления оксида молибдена углеродом сопровождается образованием нежелательных карбидов Mo_2C и MoC_{1-x} . Из-за ограничения содержания углерода в ферромолибдене ($\leq 0,05 \dots 0,5\%$ C) его получают металлотермическим способом. В производстве ферромолибден выплавляют внепечным силикоалюминотермическим методом с верхним запалом из обожженного молибденового концентрата (50...55% Mo) и с применением ферросиликоалюминия, содержащего 60...65% Si и 10...12% Al, алюминиевой крупки, железной руды, стальной стружки и извести. Процесс протекает только за счет тепла, выделяющегося в результате реакций восстановления оксидов молибдена, железа и других элементов кремнием и алюминием.

С точки зрения термодинамики, реакции восстановления оксидов молибдена карботермическим методом имеют положительное значение энтальпии и энтропии (за счет образования CO), в результате чего значение изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) становится менее отрицательным, и восстановление углеродом протекает при небольших энергетических затратах. И наоборот, при восстановлении алюминотермическим и силикотермическим методами реакции имеют слишком отрицательное значение, так как они сильно экзотермичные, и здесь энтропийный фактор не влияет на отрицательную величину изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) (все реагирующие вещества и полученные продукты находятся в твердом состоянии). Поэтому реакции восстановления протекают за счет экзотермичности собственных реакций и не требуют энергетических расходов извне, что и является преимуществом данного метода.

Ключевые слова: термодинамический анализ, ферромolibден, силикоалюминотермический метод, оксиды молибдена и железа, металлический слиток, шлак.

E.G. ZAKARYAN

SUBSTANTIATING THE PROCESS OF PRODUCTION OF FERROMOLYBDENUM FROM TEGHUT MOLYBDENITE CONCENTRATE UNDER PRODUCTION CONDITIONS

Studies of the production process of ferromolybdenum under industrial conditions from Teghut molybdenite concentrate by using different reducing materials are carried out. Molybdenum can be reduced by carbon at low energy costs. However, the reduction of molybdenum oxides with carbon is accompanied by the formation of undesirable carbides Mo₂C and MoC_x. Due to the limitation of the carbon content in ferromolybdenum ($\leq 0.05 \dots 0.5\%$ C), it is obtained by the metallothermic method. In production, ferromolybdenum is smelted by the out-of-furnace silicoaluminothermic method with an upper fuse from fired molybdenum concentrate (50.% Mo) and the use of ferro-silicon-aluminum (FSA) containing 60...65% Si and 10...12% Al, aluminum grains, iron ore, steel shavings and lime. The process takes place only due to the heat released by the reduction reactions of molybdenum, iron and other elements oxides with silicon and aluminum.

From the standpoint of thermodynamics, the reduction reaction of molybdenum oxides by the carbothermic method has a positive value of enthalpy and entropy (due to the formation of CO), the total value of the change in Gibbs energy (ΔG_T^0) remains negative and becomes smaller in absolute terms. That is why carbohydride recovery requires external energy expenditure. On the contrary, when reducing by the aluminothermic and silicothermic methods, the reactions are too negative, since these reactions are highly exothermic, and here the entropy factor does not affect the negative value of the change in Gibbs energy (ΔG_T^0) (all reactants and the resulting products are in solid form), therefore the reactions are recovered due to the exothermicity of their own reactions and do not require external energy costs, which is the potential advantage of this method.

Keywords: thermodynamic analysis, ferromolybdenum, silicon-aluminum-thermal method, oxides of molybdenum, iron, metal ingot, slag.