

УДК 669.14.15-198

**С. М. Григорьев, А. С. Петрищев\***

Запорожский национальный университет, Запорожье

\*Запорожский национальный технический университет, Запорожье

### **СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ**

*Исследованы и сопоставлены между собой упругости паров оксидных соединений молибдена, вольфрама и хрома. Выполнен сравнительный анализ физико-химических условий сублимации  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и состава парогазовой фазы над оксидами. Установлена зависимость скорости сублимации обожженного молибденового и шеелитового концентратов, а также хромовой руды от температуры. Проведены анализ и сравнение полученных результатов применительно к оптимизации процессов металлизации рудных материалов и концентратов с целью использования полученного продукта как легирующей добавки на плавку.*

**Ключевые слова:** упругость паров, сублимация, оксиды, угар, степень усвоения, легирующие материалы.

*Досліджено та порівняно між собою пружність пару оксидних з'єднань молибдену, вольфраму та хрому. Виконан порівняльний аналіз фізико-хімічних умов сублимації  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та складу парогазової фази над оксидами. Встановлена залежність швидкості сублимації обпаленого молибденового та шеелітового концентратів, а також хромової руди від температури. Наведено аналіз та порівняння отриманих результатів відповідно до оптимізації процесів металізації рудних матеріалів та концентратів з метою використання отриманого продукту як легуючу добавку на плавку.*

**Ключові слова:** пружність парів, сублимація, оксиди, угар, ступінь засвоювання, легуючі матеріали.

*Are investigated and compared among themselves pressure of steams oxide compound of molybdenum, tungsten and chromium. The comparative analysis of physical and chemical conditions of sublimation of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and composition steam and gas phases over is made. Dependence of speed of sublimation burnt molybdenum concentrate, scheelite concentrate and chromic ore from temperature is installed. The analysis and comparison of the gained results with reference to optimisation of processes of metallization of ore materials and concentrates for the purpose of use of the gained product as alloying addition on fusion is carried out.*

**Keywords:** pressure of steams, sublimation, oxides, a charcoal fumes, the extent of assimilation alloying materials.

Положение, которое сложилось с образующимися отходами и их последующей переработкой, характеризуется низкой степенью использования ценных дефицитных редких и тугоплавких элементов, а также отсутствием на практике надежных технологий их утилизации из техногенных отходов. Высокая летучесть высших оксидных соединений тугоплавких легирующих элементов при повышении температуры приводит к существенным потерям ценных легирующих элементов при выплавке стали в результате угара, что значительно затрудняет их утилизацию из техногенных отходов производства специальных, в частности, быстрорежущих сталей и снижает эффективность производства металлопродукции [1, 2]. На многих металлургических предприятиях остро стоит проблема уменьшения убытков в результате угара [3-5]. Накопленный опыт свидетельствует о высокой эффективности применения восстановительных процессов при переработке молибден-, вольфрам- и хромосодержащего рудного сырья для последующего использования полученного продукта в качестве лигатуры [6-9]. Особенно эта проблема обострилась в последние годы в связи со стремительным ростом цен на тугоплавкие легирующие материалы на мировом рынке потребления [10-12].

Цель работы заключалась в разработке мероприятий, существенно снижающих потери молибдена, вольфрама и хрома при переработке рудного сырья и использовании полученных продуктов в качестве легирующих добавок в сталеплавильном производстве, а конкретные задачи настоящих исследований заключались в углубленном изучении физико-химических свойств обожженного молибденового концентрата (КМо), шеелитового концентрата (КШИ) и хромовой руды как исходных материалов для получения легированных компонентов на плавку.

Химический состав исследуемых материалов приведен в табл. 1-3.

Летучесть КМо, КШИ и хромовой руды исследовали в изотермическом режиме в течение 1 ч. Путем уменьшения массы в сравнении с исходными навесками определяли скорость испарения по методике, представленной в работе [13].

Микроструктуру образцов КМо и хромовой руды исследовали на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И с системой рентгеновского микроанализа по методике, описанной в работе [14]. Ускоряющее напряжение составляет 10-25 кВ, ток электронного зонда – 58-86 мкА, рабочее расстояние до исследуемой поверхности – 11,6-11,7 мм. Полученное изображение во вторичных и отраженных электронах позволило исследовать макро- и микроструктуру исследуемых образцов. Концентрацию элементов и их интенсивность определяли по энергетической дисперсии, приведенной в таблицах RMA анализа (в массовых долях).

Угар легирующих элементов при выплавке стали может переходить в шлак путем окисления атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Если уменьшение потерь ценных легирующих элементов из шлаков происходит в рамках действующих технологий, то потери в результате сублимации являются безвозвратными.

Реакции испарения  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  эндотермичны и сопровождаются существенной убылью изобарного потенциала с повышением температуры. При этом наименьшие значения свободной энергии Гиббса имеет реакция сублимации триоксида молибдена и меняет знак при температуре кипения триоксида –  $\approx 1430$  К. Испарение триоксида вольфрама принимает меньшую термодинамическую вероятность, чем  $\text{MoO}_3$ : при 1300-1500 К  $\Delta G^\circ$  испарения  $\text{WO}_3$  находится в пределах 110-190 кДж. Наименее вероятна реакция парообразования над оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  –  $\Delta G^\circ_{1700-2000\text{K}} = 200-270$  кДж. Также следует обратить внимание на разный механизм испарения рассматриваемых оксидов. Если  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  переходят в парообразное состояние в большей мере посредством сублимации с полимеризацией (рис. 1, в, г-е), то в случае с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  преобладает диссоциация (рис. 1, ж-и).

Давление паров над оксидами  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с увеличением температуры повышается по экспоненциальной зависимости. Упругость паров триоксида молибдена при полимеризации стремительно увеличивается с повышением температуры

Таблица 1. Химический состав обожженного молибденового концентрата, %мас.

Материал	Mo	C	S	P	Si	Cu	W	O	As	Sn	Sb	Bi	In	Pb	Cd	Fe
Обоженный молибденовый концентрат марки КМо-2 (ТУ 14-5-88-77)	55,8	0,07	0,12	0,037	3,22	0,88	0,15	27,2	0,036	0,04	0,01	0,003	0,22	0,01	0,1	2,14*

\*Остальное  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$

Таблица 2. Химический состав шеелитового концентрата, %мас.

Материал	$WO_3$	$MnO$	$SiO_2$	P	S	As	Mo	CuO	$FeS$ , $MoS_2$ , $FeS_2$ , $CuFe_2$
Шеелитовый концентрат марки КШИ-1 (ГОСТ 213-83)	67,1	0,8	1,4	0,04	0,56	0,04	0,61	0,2	остальное

(рис. 1, б), что является одной из причин высоких потерь молибдена при выплавке стали с использованием КМо [6]. Аналогичная тенденция прослеживается с триоксидом вольфрама. И хотя упругость паров над  $WO_3$  (рис. 1, д) на несколько порядков меньше, чем над  $MoO_3$ , угар в результате возгонов при использовании шеелитового концентрата как легирующей добавки является высоким [7, 8]. Наименьшая упругость паров прослеживается в случае с  $Cr_2O_3$ , где существенное ускорение процессов диссоциации начинает проявляться при температурах, близких к 2000 К (рис. 1, з).

Помимо этого использование КМо, КШИ и хромовой руды в качестве легирующей добавки вызывает потери молибдена, вольфрама, хрома и других легирующих элементов из-за их высокого окислительного потенциала.

Однако при использовании твердых восстановителей (например, графита), особенно на начальных стадиях восстановления КМо и КШИ, высокая упругость паров  $MoO_3$  и  $WO_3$  может послужить для активации процесса. При возгонке с последующим осаждением и адсорбцией на графите, происходит перенос оксидной фазы к восстановителю вместе с выделением газообразных продуктов реакции  $CO$  и  $CO_2$ . Монооксид углерода в дальнейшем может участвовать в роли восстановителя, а диоксид углерода – в реакции регенерации  $CO$  (газификации углерода) [19].

Состав парогазовой фазы над оксидами  $MoO_3$ ,  $WO_3$  (рис. 1, в, е) при повышении температуры свидетельствует об увеличении содержания более сложных полимеров ( $Mo_4O_{12}$ ,  $Mo_5O_{15}$  и  $W_4O_{12}$ ) и уменьшении более простых – типа  $Me_3O_9$ . Это, по-видимому, объясняется тем, что отщепление сложных полимеров энергетически более вероятно при изменении структуры из молекул  $MoO_3$  перед отрывом от конденсированной фазы, однако требует большего количества энергии непосредственно для самого отрыва полимера. В случае с  $Cr_2O_3$  (рис. 1, и) при диссоциации также прослеживается повышение количества более сложных соединений ( $CrO$ ,  $CrO_2$  и  $O_2$ ) в парогазовой фазе над оксидом по отношению к более простым ( $Cr$  и  $O$ ).

Таблица 3. Химический состав хромовой руды\*, %мас.

Материал	Cr	Fe	Mg	Al	Si	Ca	Ti	O
Хромовая руда	25,20	11,62	4,45	4,20	0,54	0,22	0,29	53,47

\* Концентрацию элементов определяли по энергетической дисперсии РМА анализа на базе растрового электронного микроскопа РЭМ-106И

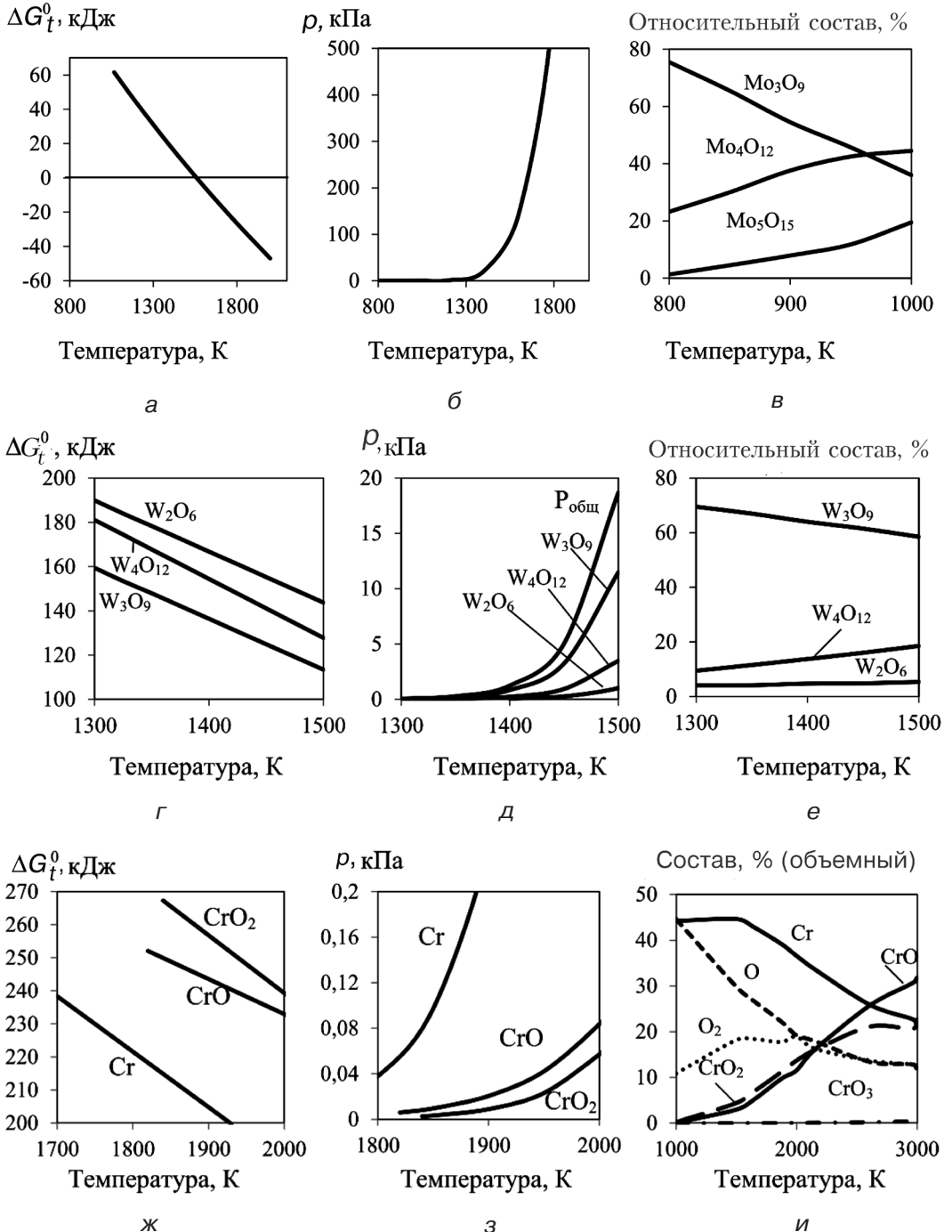


Рис. 1. Изменение показателей летучести и состава парогазовой фазы над оксидами  $\text{MoO}_3$  (а-в),  $\text{WO}_3$  (г-е),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ж-и) от температуры [15-18]

Скорость испарения триоксида молибдена в интервале температур 1073-1423 К с учетом движения внешней газовой среды исследована Файзером [13]. Даже при малых скоростях потока газа-носителя скорости испарения чистой трехоксида молибдена, полученные Файзером, достаточно высокие и возрастают от 12 кг/(м<sup>2</sup>·ч) при 1173 К до 109 при 1373 К. Наличие примесей в молибденовых огарках снижает абсолютную скорость испарения MoO<sub>3</sub>, о чем свидетельствуют данные, полученные Дитцом [13]. Так, при температуре 1273 К и скорости потока воздуха 2,3 м/с скорость испарения MoO<sub>3</sub> составляет от 10 до 20 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Полученные результаты изменения скорости испарения КМо, КШИ и хромовой руды от температуры имеют близкие значения с рассмотренными литературными данными и хорошо согласуются с исследованиями склонности к парообразованию основных составляющих рудного сырья и концентратов (рис. 1). Выявлена наибольшая скорость сублимации у КМо (рис. 2, а). Примерно на порядок ниже скорость испарения КШИ (рис. 2, б). Изменение массы образцов хромовой руды в исследуемом температурном интервале не обнаружено (рис. 2, в). Понижение скорости сублимации КМо и КШИ при температурах выше 1200 К по всей видимости вызвано явлением импеданса, при котором в результате спекания поверхностных слоев затрудняется отвод парообразных компонентов от поверхности оксида [19].

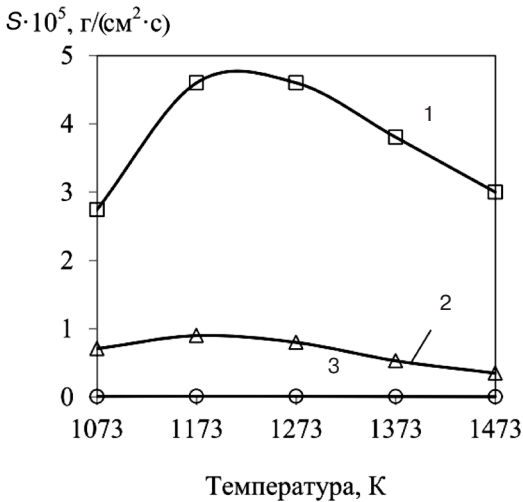
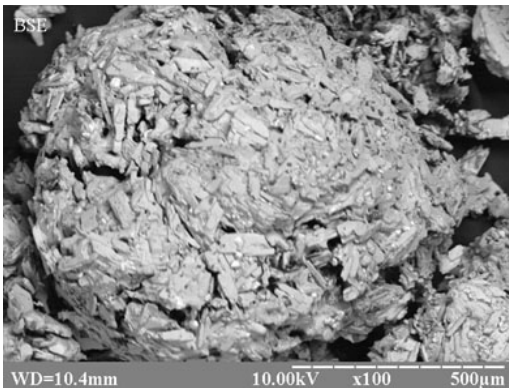
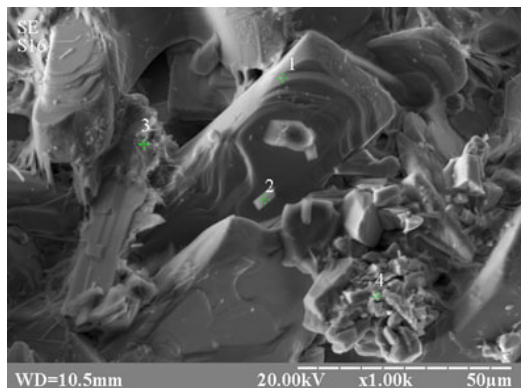


Рис. 2. Зависимость скорости испарения КМо (1), КШИ (2) и хромовой руды (3) от температуры

По результатам микроскопических исследований структура КМо неоднородная: в виде пластин, гранул округлой формы, нитевидных образований. Макроструктура образца представлена частицами размером 0,5-1 мм с четко выраженной пористостью (рис. 3, а). Размеры пор находятся в пределах 7-40 мкм. Микроструктура – однородная пластинчатообразная с размерами частиц 5-50 мкм (рис. 3, б). Наблюдается отчетливо выраженное “слоистое” строение частиц КМо с множеством отколовшихся чешуек пластин и участками скопления микрогранул с размерами меньше 1мкм (рис. 3, б). Крепление микрочастиц концентрата относительно друг друга осуществляется посредством



а



б

Рис. 3. Фрактограммы КМо с увеличением 100 (а) и 1000 (б)



## Новые литые материалы

структуры, визуально схожей на фазы, образующейся в процессе спекания. Между частицами отчетливо видны дендритообразные образования осадения и кристаллизации газовой фазы (рис. 3, б), что подтверждается высокой упругостью паров  $\text{MoO}_3$  и вторичным реакционным участием паробразного  $\text{MoO}_3$  в процессе окислительного обжига молибденитовых концентратов с последующим осаждением и реакцией с твердой фазой [19].

По результатам рентгеновского микроанализа в т. 1 (рис. 4) могут присутствовать в основном окисные соединения молибдена с примесями соединений вольфрама. Присутствие углерода (6,23 %мас.) говорит о вероятном включении окискарбидных и карбидных соединений. В т.2 выявили схожую картину, но с более низким содержанием углерода (1,30 %мас.) и повышенным серы и натрия. В т.3 наблюдали нитевидную наноразмерную структуру (предположительно сочетание  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  с примесями углеродсодержащих соединений молибдена и вольфрама) с размерами нитей 50-250 нм в поперечном и продольном сечениях до 1500 нм, образование которой произошло, возможно, в результате осаждения парогазовой фазы в процессе окислительного обжига. Химический состав в т.4 аналогичный т.2.

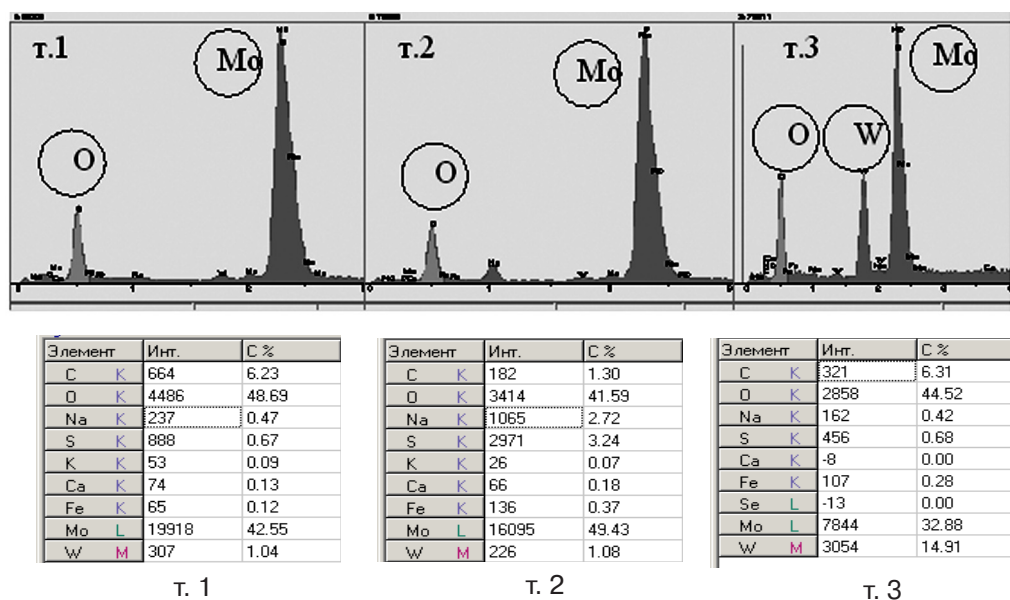


Рис. 4. Спектрограммы и таблицы результатов рентгеновского микроанализа КМo точек 1, 2, 3 в массовых долях соответствуют рис. 3, б

Как показали микроскопические исследования, хромовая руда представлена гранулами округлой многогранной формы с плотной монолитной структурой. Размер гранул находится в пределах 200-600 мкм (рис. 5, а). При этом какое-либо закрепление гранул между собой отсутствует и довольно отчетливо наблюдается направленность граней исследуемых гранул под углом, близким к  $120^\circ$ , что скорее всего обусловлено кристаллографической направленностью. Характерные квазикристаллические сколы и трещины на гранулах свидетельствует об их повышенной хрупкости (рис. 5, б). На фрактограммах также наблюдаются микрочастицы с размерами менее 10 мкм, которые предположительно откололись от основных частиц и закрепились на поверхности гранул.

При разработке и оптимизации технологических параметров восстановления металлоксидного молибден-, вольфрам- и хромосодержащего рудного сырья с целью использования полученного продукта в качестве легирующего материала с учетом проведенных исследований и накопленного опыта металлизации [6-9] установлено, следующее:

- С целью уменьшения потерь молибдена, вольфрама и хрома в виде возгонов

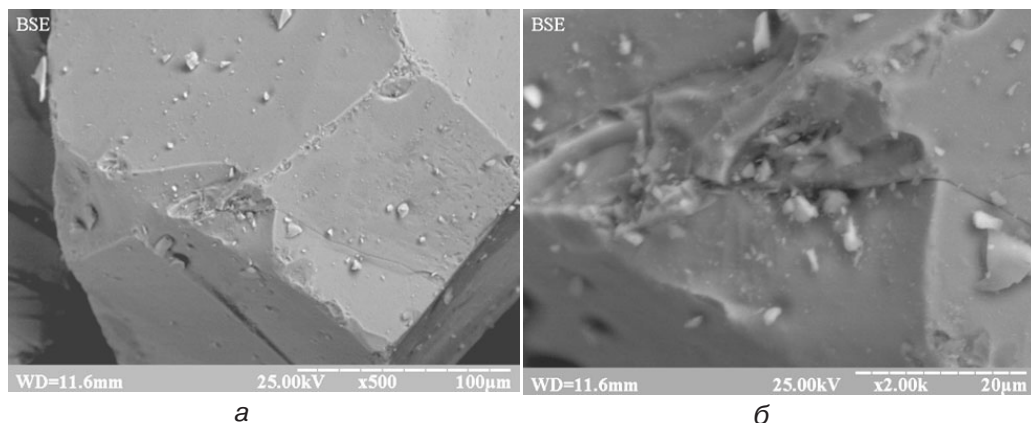


Рис. 5. Фрактограммы хромовой руды с увеличением 500 (а) и 2000 (б)

$\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  необходимо придерживаться относительно низких температур, однако целесообразных и достаточных для активации и поддержания процессов восстановления, особенно до момента перехода высших оксидных соединений в низшие и другие соединения, имеющие низкую упругость паров (например, оксикарбидные и карбидные соединения). Процессы восстановления и карбидообразования также приводят к снижению окислительного потенциала лигатуры и росту усвоения ценных легирующих элементов.

- Повышение температуры интенсифицирует процесс восстановления посредством активного проникновения в оксидный продукт газообразных восстановителей. Пористая структура материала (как например у КМо) не затрудняет диффузионные процессы и лимитирующими факторами скорости реакции выступают лишь температура и внешнее давление.

- Склонность к спеканию частиц рудного сырья между собой при росте температуры свидетельствует о существовании вероятности образования в процессе восстановления блок-слоев спекшихся гранул, что помимо замедления испарения оксидов может снизить скорость восстановления по причине усложнения диффузионных процессов подвода восстановителя в зону реакции и отвода продуктов реакции.

- Повышение содержания более сложных оксидных полимерных соединений в парогазовой фазе над оксидами с ростом температуры свидетельствует об интенсификации процесса сублимации и, по-видимому, является одним из факторов, повышающих скорость испарения оксидов.

### Выводы

- Проведено сравнительную оценку склонности к испарению высших оксидов молибдена  $\text{MoO}_3$ , вольфрама  $\text{WO}_3$  и оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  как основных соединений молибден-, вольфрам- и хромосодержащего рудного сырья и концентратов. На основе термодинамических расчетов в температурном интервале 800-2000 К выявлено, что  $\text{MoO}_3$  имеет наибольшую склонность к сублимации. Давление пара  $\text{WO}_3$  значительно ниже, чем  $\text{MoO}_3$ , однако выше чем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эта закономерность также прослеживается при экспериментальном определении скорости испарения КМо, КШИ и хромовой руды. При этом интенсивное движение газовой фазы над оксидами может значительно ускорить процесс испарения.

- Микроструктура КМо неоднородная: в виде пластин, гранул округлой формы, нитевидных образований. Структура представлена частицами 0,5-1 мм с четко выраженной пористостью с размерами пор 7-40 мкм.

- Хромовая руда (в отличие от КМо) состоит из монолитных однородных по структуре гранул, не закрепленных между собой. Их размеры находятся в пределах 200-600 мкм.

- Рентгеновский микроанализ химического состава КМо подтверждает практически полное закрепление молибдена в концентрате в виде оксида  $\text{MoO}_3$  с небольшим количеством вольфрамсодержащих и других рудных примесей.

- Скопление наноразмерных нитевидных формирований с развитой поверхностью реагирования и ничтожно малым поперечным сечением в КМо обеспечивают условия для интенсивного испарения высших оксидных соединений молибдена.
- Для избежания потерь молибдена, вольфрама и хрома или снижения их к минимуму при металлизации их рудного сырья и концентратов необходимо учитывать эти факторы. При разработке технологических параметров получения губчатого молибдена, вольфрама и хромосодержащих брикетов для легирования стали созданы условия в системе температура-давление ( $T-pCO$ ,  $pCO/pCO_2$ ), предотвращающие (или снижающие до минимума) потери ведущих элементов сублимацией в газовую фазу.



### Список литературы

1. Ковалев А. М., Григорьев С. М. Некоторые физико-химические закономерности восстановления окислы прецизионного сплава 79МН // Чер. металлы. – 2007. – №10. – С. 8-10.
2. Григорьев С. М., Петрищев А. С. Оптимизация технологических параметров получения и использования сплавов для легирования и раскисления быстрорежущих сталей // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – № 1. – С. 61-66.
3. Шишимиров М. В., Сосонкин О. М. Угар металла при продувке ванны ДСП кислородом // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2005. – № 3. – С. 16-18.
4. Сазонов А. В., Меркер Э. Э., Кочетов А. И. Исследование процесса угара и нагрева металла при плавке окатышей в дуговой печи // Там же. – 2008. – № 9. – С. 67-68.
5. Сосонкин О. М. Уменьшение угара металла при выплавке стали в высокоомощных дуговых печах // Сталь. – 2008. – № 8. – С. 40-42.
6. Григорьев С. М. Легирование стали Р6М5 молибденовым металлизированным концентратом // Там же. – 2005. – № 7. – С. 55-56.
7. Григорьев С. М., Карпунина М. С. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама // Чер. металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
8. Григорьев С. М. Економічна доцільність інноваційного розвитку виробництва губчатого ферровольфраму у вітчизняній металургії // Держава та регіони. – Запоріжжя: КПУ. – 2010. – № 3. – С. 32-34.
9. Григорьев С. М., Москаленко А. С., Карпунина М. С. Фазовые и вещественные превращения при углеродотермическом восстановлении хромовой руды // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2000. – № 3. – С. 29-31.
10. Грищенко С. Г. Состояние ферросплавной промышленности Украины в 2003-2006 гг. // Сталь. – 2007. – № 11. – С. 96-99.
11. Леонтьев Л. И., Жучков В. И., Смирнов Л. А. Производство ферросплавов в мире и России // Там же. – 2007. – № 3. – С. 43-47.
12. Лейтман М.С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России // Там же. – 2008. – № 3. – С. 47-50.
13. Зеликман А. Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
14. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Publishers. – New York, 2003. – 688 p.
15. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 480 с.
16. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Л. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
17. Казенас Е. К., Чижигов Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
18. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
19. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Поляков В. П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.

Поступила 12.04.2011