



Корниевский В. Н., Панченко А. И. /к. т. н./, Логозинский И. Н. /к. т. н./,
Сальников А. С. /к. т. н./, Шибeko П. А., Будник И. Л., Яковицкий А. В.
ПАО «Днепроспецсталь»
Гасик М. И. /д. т. н./
НМетАУ

Разработка теоретических предпосылок и освоение инновационной технологии производства стабильно высокого качества ферромolibдена металлотермическим способом на ПАО «Днепроспецсталь»

Изложены результаты термодинамического анализа реакций силикоалюминотермического процесса получения ферромolibдена с использованием импортного обожженного молибденового концентрата (ОМК), ферросилиция ФС65, ферросиликоалюминия ФС55А15. Представлены основные положения сквозной технологической схемы производства стандартного ферромolibдена ФМо60, впервые организованного в условиях электросталеплавильного завода ПАО «Днепроспецсталь» в специально сооруженном цехе. Ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 5 назв.

Ключевые слова: ферромolibден, обожженный молибденовый концентрат, ферросилиций, ферросиликоалюминий, реакционный тигель-печь, технология, печной шлак, качество, экология

The results of thermodynamic analysis of reactions of silico- aluminothermal process of ferromolybdenum production with the usage of imported burnt molybdene concentrate (BMC), ferrosilicon FS65, Aluminum Ferrosilicon FS55Al15 are stated. Fundamental principles of open-type production scheme of standard ferromolybdenum FMo60, organized for the first time in conditions of PJSC Dneprospetsstal in specially constructed shop, are presented.

Keywords: ferromolybdenum, burnt molybdene concentrate, ferrosilicon, aluminum ferrosilicon, reaction crucible-furnace, technology, furnace slag, quality, ecology

Запорожский завод ПАО «Днепроспецсталь» является одним из крупнейших электросталеплавильных предприятий в Европе по производству легированной и высоколегированной стали широкого сортамента и различного функционального назначения. В общем объеме выплавляемой стали значительную долю составляют коррозионностойкие, подшипниковые, кон-

струкционные, инструментальные стали, а также жаростойкие, жаропрочные и специальные стали и сплавы (таблица).

Наряду с приведенными в таблице сталями, ферромolibден широко применяется при выплавке коррозионностойких хромоникелевых сталей с азотом (15X16H2MBФБА), легированных рессорно-пружинных конструкцион-

Таблица

Марки и химический состав электростали по Европейским нормам (DIN EN) и межгосударственным стандартам и ГОСТ, выплавляемых на заводе ПАО «Днепроспецсталь» с содержанием молибдена

Обозначение стандарта	Класс стали	Марка стали по ГОСТ	Содержание элементов, % масс.								
			в пределах			не более					
			Cr	Mo	Ni	C	Si	Mn	P	S	N
DIN EN 10088-3	аустенитный	07X17H12M2	16,5 18,5	2,00 3,00	10,00 13,00	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	≤ 0,11
DIN EN 10088-3	аустенитный	05X17H13M3	16,5 18,5	2,50 3,00	10,50 13,00	≤ 0,050	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	≤ 0,11
DIN EN 10088-3	мартенситный	39X17M	15,5 17,5	0,80 1,30	-	0,33 0,45	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,030	-
DIN EN 10088-3 DIN EN 10272	мартенситный	05X13H4M	12,0 14,0	0,30 0,70	3,50 4,50	≤ 0,05	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	≤ 0,20
DIN EN 10088-3	ферритный	08X17M	16,0 18,0	0,90 1,40	-	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,030	-

ных сталей (12ХНМДФ, 30ХНМФА, 40ХГНМ), инструментальных (11Х4В2МФ3С2, Р12Ф5М, Р12Ф2К8М3), жаростойких, жаропрочных и др.

Производство средне- и особенно высоколегированных сталей и сплавов на железной основе сопровождается потреблением большого количества практически всех видов ферросплавов [1], в том числе наиболее дорогих и дефицитных как ферромolibден, ферровольфрам, феррониобий и др. Отечественными ферросплавными заводами ферросплавы, так называемой малой группы, не производятся, а выплавка большинства групп электросталей производится с использованием импортных ферросплавов.

Следует особо отметить, что импортируемые ферросплавы не всегда характеризуются стабильным химическим составом ведущих и примесных элементов, а также гранулометрическим составом [2]. Вместе с тем в последние десятилетия существенно повысились требования к качеству выплавляемой стали (заготовкам, сортовому прокату, поковкам), в том числе и по суженым пределам ведущих элементов и допустимым содержаниям примесей цветных металлов. Не постоянство этих характеристик ферросплавов различных поставщиков создает известные трудности выполнения соответствующих контрактных поставок. Существенные повышения цен на ферромolibден, как и другие ферросплавы, явилось еще одним из факторов, которые обусловили технологическую и экономическую обоснованность целесообразности организации производства ферромolibдена непосредственно на индустриальной площадке электросталеплавильного завода ПАО «Днепро-спецсталь».

В начале 2011 г. было принято решение о строительстве цеха на заводе ПАО «Днепро-спецсталь» по производству ферромolibдена из окисного молибденового концентрата по внепечной силикоалюминотермической технологии. Строительство цеха и успешное освоение технологии ферромolibдена позволило предприятию самостоятельно обеспечить производство высококачественного и более дешевого стандартного ферромolibдена, при этом существенно расширить виды и сортамент выпускаемой металлургической продукции, а также организована реализация получаемого ферромolibдена.

Теоретические предпосылки выбора химического состава ферромolibдена и технологии его выплавки

В соответствии с действующим стандартом ГОСТ 4759-89 ферромolibден производится шести марок с содержанием в сплаве высшей марки ФМо60 не менее 60 % Мо и низкой марки ФМо50 не менее 50 %. Примесные элементы

в ферромolibдене ФМо60 (W, Si, С, P, S, Cu, As, Sn, Sb, Pb, Zn, Bi) составляют не более десятых и сотых долей процентов. Температуру плавления, фазовый состав ферромolibдена в первом приближении можно анализировать исходя из бинарной системы Fe-Mo.

Молибден относится к 4d-переходным металлам Периодической системы Д. И. Менделеева, имеет $4d^5 5s^1$ электронную конфигурацию и объемно-центрированную кристаллическую решетку ОЦК ($\alpha = 0,314$ нм). Температура плавления равна 2622 °С, а кипения - 4840 °С, плотность составляет 10,23 г/см³.

Диаграмма равновесного состояния системы железо-молибден (компьютерное моделирование) представлена на рис. 1 [3].

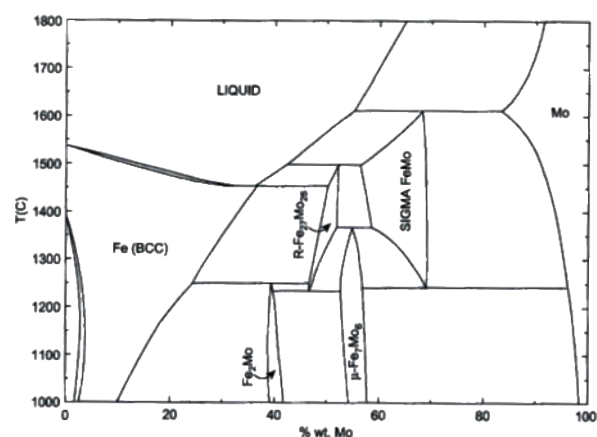


Рис. 1. Диаграмма равновесного состояния системы Fe-Mo

Как следует из данных рис. 1, по мере повышения содержания молибдена в сплаве первоначально образуется твердый раствор молибдена в железе Fe (BCC), затем ряд интерметаллидов Fe_2Mo , $R-Fe_{27}Mo_{26}$, $\mu-Fe_7Mo_6$ и сигма-фаза эквиатомного состава FeMo. При содержании молибдена в сплавах в интервале 50-60 %, соответствующего в ферромolibдене марок ФМо50-ФМо60, микроструктура в равновесном состоянии представлена интерметаллидом ($\mu-Fe_7Mo_6$). Температура ликвидус сплавов по мере дальнейшего увеличения содержания молибдена от 50 до 60 %, по результатам ретроспективных комплексных инструментальных исследований [4], составляет от 1550 до 1600 °С (рис. 2), что ниже температуры плавления сплавов такого состава по данным компьютерного моделирования.

Знания фазового состояния ферромolibдена способствуют научно обоснованному выбору режимов охлаждения слитка (блока) ферромolibдена и параметров дробления его с получением товарных размерных фракций.

Внепечная металлургическая технология выплавки ферромolibдена предусматривает применение в качестве одного из восстановите-

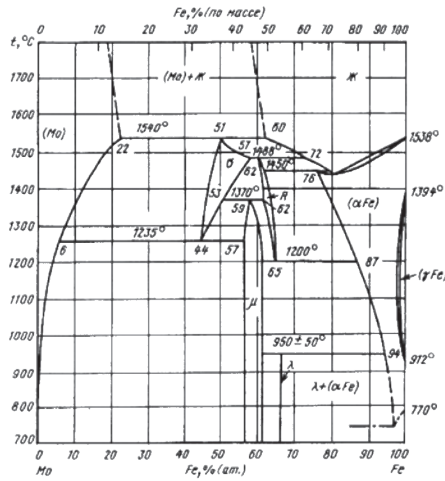


Рис. 2. Диаграмма равновесного состояния системы Mo-Fe, построенная расчетным методом по результатам металлографического, рентгеновского, термического анализов в сочетании с термодинамическими данными

лей молибденового концентрата кремния в виде богатого электропечного ферросилиция ФС65.

В системе Mo-Si (рис. 3) рассмотрим силицидные фазы: Mo₂Si (t_{пл} = 2020 °C), Mo₅Si₂ (t_{пл} = 180 °C), MoSi₂ (t_{пл} = 2020 °C). В тройной системе Fe-Mo-Si фазовый состав, концентрированные поля сосуществования фаз и температуры плавления окислов будут отличаться от характеристик сплавов бинарной системы Mo-Fe. В этой системе Fe-Si 50-60 %.

При выплавке ферромolibдена в условиях ПАО «Днепроспецсталь» наряду с базовым восстановителем высокопроцентным ферросилицием может применяться алюминий в виде сплава ферросиликоалюминия (ФСА, 55-60 % Si, 15-20 % Al, ост. Fe). В этой связи представляет интерес анализ системы Mo-Al, рис. 4 [4].

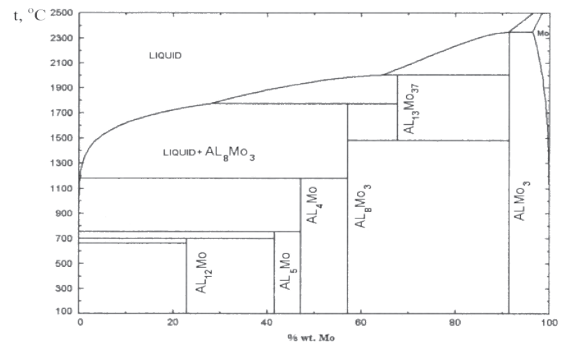


Рис. 4. Диаграмма равновесного состояния системы Mo-Al [3]

Особенностью фазового состава системы Mo-Al является наличие шести алюминидов молибдена от Al₂Mo (36 % Al, 64 % Mo) до AlMo₂ (12 % Al, 88 % Mo). Практически все алюминиды претерпевают перитектические превращения, температура которых повышается по мере увеличения концентрации молибдена в соответствующих алюминидах.

Анализ приведенных данных показывает, что кремний и алюминий снижают температуры плавления сплавов каждой из двух бинарных систем. Однако из-за низкого содержания в ферромolibдене Si и Al температура плавления ферромolibдена промышленных марок определяется в основном содержанием молибдена.

Термодинамический анализ реакций восстановления молибдена из окислов MoO₃, MoO₂ кремнием и алюминием

Характеристика окислов молибдена

Индустриальное производство ферромolibдена стандартного химического состава, как отмечено выше, основано на использовании в качестве молибденсодержащего сырья обожженного молибденового концентрата (ОМК)* (90 % MoO₃, 10 % MoO₂).

В бинарной системе Mo-O существует ряд оксидов: MoO₃, MoO₂, MoO, Mo₁₇O₄₇, MoO_{2,80}, Mo₈₀O₂₃. Крайними членами этого ряда (основными оксидами) являются MoO₃, MoO₂. Следует особо отметить, что оба оксида термодинамически не устойчивы и при повышении температуры могут испаряться (сублимировать) и диспропорционировать.

Зависимость изменения энергии Гиббса реакций образования оксидов MoO₃ (1), MoO₂ (2) от температуры представлены уравнениями:

$$4\text{Mo}_{(г)} + 11/2\text{O}_{2(г)} = \text{Mo}_4\text{O}_{11(г)}$$

$$\Delta G_T^0 = -2743000 + 853 T, \text{ Дж/моль} \quad (1)$$

(T = 1000 - 1340 K)

$$\text{Mo}_{(г)} + \text{O}_2 = \text{MoO}_{2(г)}$$

$$\Delta G_T^0 = -571800 + 166,2 T, \text{ Дж/моль} \quad (2)$$

(T = 1070 - 1320K)

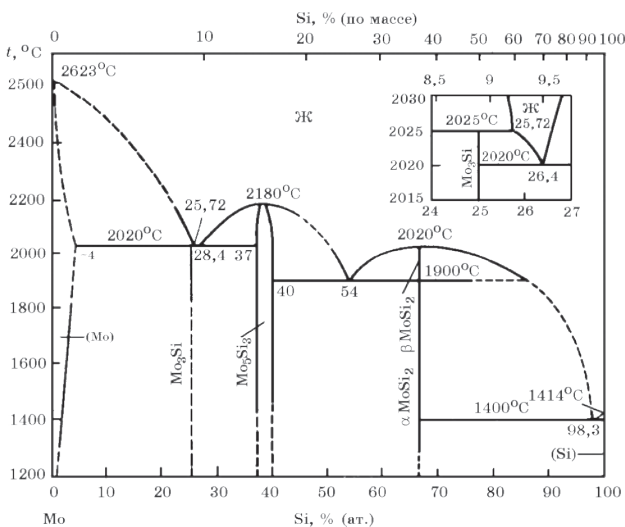


Рис. 3. Диаграмма равновесного состояния системы Mo-Si [4]

Примечание. * - В промышленных рудах молибден представлен минералом молибденитом MoS₂.

Оксид MoO_3 представляет собою белый порошок с зеленоватым оттенком и при нагревании желтеет. Плотность порошка КМО составляет $4,69 \text{ г/см}^3$. Порошок плавится при $795 \text{ }^\circ\text{C}$, кипит при $1155 \text{ }^\circ\text{C}$. Температурная зависимость общего давления пара над $\text{MoO}_{3(\text{т})}$ имеет вид (мПа)

$$\lg P_{\text{общ}} = -1545/T + 0,526.$$

Зависимость упругости диссоциации оксида MoO_2 по реакции $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo} + \text{O}_2$ от температуры описывается уравнением

$$\lg P_{\text{O}_2} = -2564/T + 0,618 \text{ (мПа)}.$$

Повышение давления пара (P MoO_3) над MoO_3 увеличивается с ростом температуры в следующей последовательности:

Температура, $^\circ\text{C}$	734	785	814	851	892	955	1083	1151
P_{MoO_3} , мм рт. ст.	1,0	2,0	10	20	40	100	400	760

Сублимация MoO_3 происходит по реакции $(\text{MoO}_3)_{(\text{т})} \rightarrow (\text{MoO}_3)_{(\text{газ})}$ и описывается в зависимости от температуры следующим уравнением (в атм):

$$\lg P_{\text{MoO}_3} (\text{сублимация}) = -15,11/T + 1,46 \lg T - 1,32 \cdot 10^{-3}T + 0,071.$$

Испарение оксида MoO_3 увеличивается в присутствии водяного пара. Так, при температуре $690 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении водяного пара 798 кПа ,

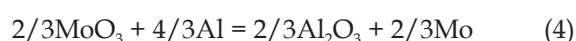
Ферромolibденовый концентрат (молотый)	(60-65 % MoO_3)	4,940
Железорудные окатыши	не менее 65 % Fe	1,480
Стружка или выштамповка г/о 2А		0,390
Ферросилиций ФС65 (молотый)	(ДСТУ 4127-2002)	1,470
Ферросиликоалюминий ФС55А15	(55-60 % Si, 15-20 % Al)	0,500
Известь измельченная (пушонка)	(фракция не более 3,0 мм)	0,413
Пыль газоочистки неорганическая		0,413
Всего		10,443

давление пара MoO_3 возрастает примерно в 4 раза по причине образования сложных молекул $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С этими свойствами MoO_3 связано повышение испарения и возможные потери оксидов молибдена.

По данным Р. Дуррера, Г.Фолькерта [5] процессы восстановления окислов молибдена кремнием и алюминием могут быть представлены реакциями (3) и (4) соответственно:



$$\Delta G^0 < 1700 \text{ }^\circ\text{C} = -95940 + 3,07T \lg T - 8,800T, \text{ кал/моль}.$$



$$\Delta G_T = -150390 + 0,57T \lg T + 11280T, \text{ кал/моль}.$$

Для сравнения ниже приведена реакция восстановления железа из FeO кремнием (5):



$$\Delta G_T = -159210 + 265T \lg T + 396820T, \text{ кал/моль}.$$

По другим источникам взаимодействие MoO_3 и MoO_2 представляется реакциями с кремнием (6) и (7):

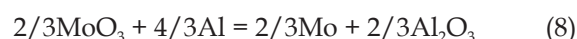


$$\Delta G_T^0 = -469870 + 65,6T, \text{ Дж/моль}.$$

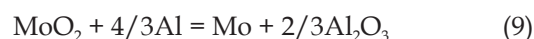


$$\Delta G_T^0 = -334040 + 19,5T + 11280T, \text{ Дж/моль}.$$

С алюминием – (8) и (9):



$$\Delta G_T^0 = -683660 + 51,16T, \text{ Дж/моль}.$$



$$\Delta G_T^0 = -519140 + 5,15T, \text{ Дж/моль}.$$

Из приведенных данных следует, что восстановление оксидов молибдена алюминием сопровождается более высоким тепловым эффектом.

Технология выплавки ферромolibдена

Ферромolibден в сооруженном цехе производится металлургическим способом в печах – тиглях с использованием в качестве молибденосодержащего сырья концентрат (ОМК). Наименование компонентов шихты и удельный расход в тоннах на плавку:

Компоненты шихты влажностью более 1 % подвергаются отдельно сушке в сушильных печах барабанного типа (длина 7 м, $\text{Ø} 0,8 \text{ м}$) производительностью 7 т/час. В процессе сушки влажность материалов снижается до 0,5 %. Дымовые газы с температурой $400 \text{ }^\circ\text{C}$ выбрасываются через дымовую трубу (высота 45 м, $\text{Ø} 2,2 \text{ м}$). Высушенный концентрат, ферросилиций, ферросиликоалюминий и железорудные окатыши подвергаются помолу в шаровых мельницах до фракции не более 1 мм. Помолотые компоненты поступают в накопительные бункеры подготовительного отделения. Из бункеров каждый компонент поступает в саморазгружающиеся бады, установленные на платформенные весы

самоходной тележки, передвигающейся под всей бункерной эстакадой.

Далее каждый компонент из соответствующей бадьи выгружается в смеситель (цилиндрическая закрытая емкость на опорах со смещенным центром тяжести), где компоненты шихты тщательно смешиваются. Разовая загрузка шихты в смеситель производится по массе 1/5 части (2,0 т) всей завалки материалов на одну плавку (10,0 т).

Металлотермическая плавка ферромolibдена подготовленной шихты производится в тигельных печах плавильного отделения сооруженного для получения ферромolibдена цеха. Тигель-печь представляет собою стальную цилиндрическую обечайку Ø2000 мм и высотой 2000 мм, толщиной 20 мм. Тигель-печь футеруется шамотным кирпичом и оборудован лотком для выпуска шлака. Он устанавливается на песчаную подсыпку, имеющую в центральной части углубление для приемки образующегося в процессе плавки жидкого ферромolibдена.

Разовая завалка шихты в печь (колоша) составляет 1/5 части разовой смешанной шихты с добавлением сверху каждой завалки стружки (15,6 кг). Загрузки шихты в смеситель и порционные завалки в печь (25 колош) производятся до полного заполнения тигля-печи всей рассчитанной на плавку шихты (10 т). После укрытия тигля футерованным сводом с пылегазоотводом производится зажигание запальной смеси электрозажиганием, что отмечается как начало плавки получения ферромolibдена силикоалюминотермическим способом. Продолжительность плавки составляет от 30 до 40 мин. Физико-химические процессы, происходящие в тигле-печи были рассмотрены выше при анализе восстановления молибдена из MoO₃ и MoO₂ кремнием и алюминием.

Получаемый ферромolibден характеризуется высокой стабильностью по содержанию ведущего элемента Мо и примесей цветных металлов (% масс.):

Mo	Si	Cu	Sb
59,5-61,0	0,15-0,9	0,4-0,6	0,04-0,05
Sn	C	S	P
0,04-0,05	0,04-0,10	0,06-0,08	0,03-0,04

Шлак тигля-печи выпускается через лотку, расположенную ближе к нижнему фланцу тигля. Шлак характеризуется стабильностью химсостава (% масс.):

Mo _(общ.)	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
0,06-0,15	62-68	7-11	9-13	6-8	1-3

Извлеченный блок ферромolibдена массой 5,0 т охлаждается в бассейне водой. В результате термических напряжений блок разрушается на фракции (0-10 мм).

Задаваемые товарные фракции ферромolibдена получают после дробления на соответствующих дробилках СМД-106 (фракция 2-10 мм), СМД-109 (фракция 0-50 мм) и упакованный в «биг-беги» ферромolibден вместимостью 1 т в установленном предназначении для отправки заказчику.

Сооруженное по проекту оборудование улавливающее пылегазовые образования в рукавном фильтре с импульсной регенерацией ФРИР-1800, обеспечивает эффективность очистки 98 %. Производство ферромolibдена не оказывает вредного влияния на окружающую среду.

Выводы

1. На основании теоретического обобщения литературных данных и индустриального опыта выплавки ферромolibдена с использованием обожженного молибденового концентрата разработана сквозная технологическая схема и процессы производства стандартного ферромolibдена высшего уровня качества по содержанию ведущего элемента молибдена и примесей цветных металлов.

2. В условиях ПАО «Днепроспецсталь» по разработанному проекту впервые в Украине сооружен цех производства ферромolibдена силикоалюминотермическим способом с использованием ферросилиция ФС65 и ферросиликоалюминия ФС55А15. Внедренная технология обеспечивает получение ферромolibдена с извлечением молибдена в сплав 98 %.

3. Годовая производительность ферромolibдена в сооруженном цехе полностью обеспечивает потребности завода в ферромolibдене и позволяет избыток его реализовать по заказам, что существенно улучшает технико-экономические показатели производства молибденсодержащих сталей в условиях ПАО «Днепроспецсталь».

Библиографический список

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
2. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин Б. Е., Алексеев Е. М. Производство ферросплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 436 с.
3. Handbook of Ferroalys. Theory and Technology. Edited by M. M. Gasik. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington. Oxford, OX5 1GB 225 Wyman Street, Waltham, MA02451. USA. 2013. – 520 p.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3-х т: Т. 2 / Под общей ред. Н. П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
5. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 480 с.

Поступила 16.02.2015