

ЗАВИСИМОСТЬ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ОТ РЕЖИМОВ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ И СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ШИХТЕ

Исследованы фазовые и структурные превращения в процессе углеродотермического восстановления оксидного молибденового концентрата. Проведено изучение влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе оксидного молибденового концентрата на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

Ключевые слова: оксидный молибденовый концентрат, углеродотермическое восстановление, фазовые превращения, структурные превращения, степень восстановления, разбухание.

Введение

Существующие процессы получения легирующих материалов на основе молибдена методом жидкофазных реакций имеют существенные недостатки, связанные преимущественно со значительными потерями молибдена в виде возгонов триоксида молибдена, определенными тепловыми потерями и использованием дорогостоящих восстановителей (порошки Si, Al, SiCa) и специальных сплавов [1, 2].

Оксидный молибденовый концентрат (КМо), содержащий до 85 % триоксида молибдена, служит основным сырьем в ферросплавном производстве молибдена, а также применяется при выплавке сталей как легирующий компонент [1, 2]. Представляется перспективным получение молибденовых легирующих материалов на основе КМо в гетерогенной системе методами порошковой металлургии [3]. Подтверждены высокие технико-экономические показатели их использования в сталеплавильном производстве [4, 5].

Проблемы создания экономически выгодных технологий производства легирующих материалов на основе молибдена с заданными свойствами остаются актуальными. Но предприятия металлургического комплекса являются источником вредных выбросов в окружающую среду, создают напряженную экономическую обстановку в районах их расположения. Кроме причинения вреда окружающей среде и здоровью человека, на этих предприятиях с отходами теряются такие ценные легирующие элементы, как молибден. В связи с этим исследования механизма фазовых и структурных превращений соединений молибдена крайне необходимы для разработки оптимальных технологических параметров его восстановления и регулирования свойств целевого продукта и снижения безвозвратных потерь молибдена.

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления оксидных рудных концентратов и техногенных молибденосодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в изучении влияния некоторых технологических параметров процесса углеродотермического восстановления таблеток на основе КМо на степень их разбухания, а также причин, вызывающих это явление, для целенаправленного регулирования его в промышленных условиях.

Материалы и методика проведения исследований

Образцы для исследований подвергали изотермической тепловой обработке при температурах 1073-1473 К в течение 1 часа. В качестве исходного материала для образцов использовали КМо, соответствующий ТУ 14-5-88-77, с добавками графита в виде циклонной пыли. При восстановлении брикетов по заданному температурному режиму контролировали убыль веса образца и изменение его линейных размеров.

Фазовый состав молибденосодержащих таблеток исследовали на дифрактометре ДРОН-6 в излучении медного катода с никелевым фильтром по методике и рекомендациям, описанным в работе [6]. Режим сканирования 40 кВ, 20 мА. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили с использованием комплекса программ PDWin 2.0 и дополнительной справочной литературы [7, 8].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6360LA производства японской фирмы JEOL по описанной в работе [9] методике. Работу выполнили при ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм.

Угар легирующих элементов при выплавке стали, как расходная статья, может осуществляться переходом

их в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

Промышленное опробование углеродотермического и комбинированного восстановления шихтовых брикетов показало, что разбухание брикетов полезно лишь в определенных пределах, отвечая требованиям технологического процесса и полноте усвоения элементов из полученного материала [10]. При этом необходимо учитывать снижение теплопроводности навески и спекания частиц восстанавливаемого материала.

Восстановление оксидов металлов – сложный физико-химический процесс, включающий доставку восстановителя к оксиду, химическую реакцию восстановителя с кислородом оксида, кристаллохимическое превращение – образование новой фазы со свойственной ей кристаллической решеткой, диффузионное перемещение частиц через слой продуктов реакции, химические реакции на границах раздела старой и новой фаз [11]. Поэтому механизм роста таблеток необходимо рассматривать в тесной связи с процессами восстановления.

Из рис. 1 видно, что после тепловой обработки при температуре 1073 К прослеживается снижение плотности таблеток по сравнению с «сырыми» образцами. Это объясняется газификацией связующего и части углерода.

Восстановительные процессы при данной температуре еще недостаточно развиты (рис. 2), и основной фазой в образцах выступает оксид MoO_2 . Микроструктура – пористая, состоит из разупорядочено расположенных спеченных частиц с отчетливо выраженными гранями.

После тепловой обработки при 1173 К плотность таблеток практически не изменилась по сравнению с предыдущим случаем. Отмечено относительно небольшое ее повышение в большинстве образцов. Это, по-видимому, связано с повышением активности углерода, переходом большего количества MoO_3 в MoO_2 и уменьшением потерь сублимацией. Как следствие, в таблетках уменьшается суммарный объем микропустот, который остается на месте сублимирующих молекул MoO_3 .

Повышение температуры тепловой обработки до 1273 К в образцах с содержанием углерода 17,4 % масс. и 18,7 % масс. приводит к дальнейшему повышению плотности, а в образцах с более низким содержанием углерода плотность уменьшается. Это может быть объяснено активизацией при данной температуре процессов восстановления и карбидообразования (рис. 2). На фотографии микроструктуры (рис. 2, в) отчетливо выделяются 2 вида частиц: округлые, спеченные между собой частицы (по-видимому, восстановленная фаза молибдена или карбида молибдена) и кристаллообразные (по-видимому, частицы сопутствующих рудных примесей). Образования в виде паутины в верхнем правом углу фотографии могут быть следствием осаждения паро-газовой фазы. При этом большую склонность к карбидообразованию будут иметь образцы с более высоким содержанием углерода. Образцы с меньшим

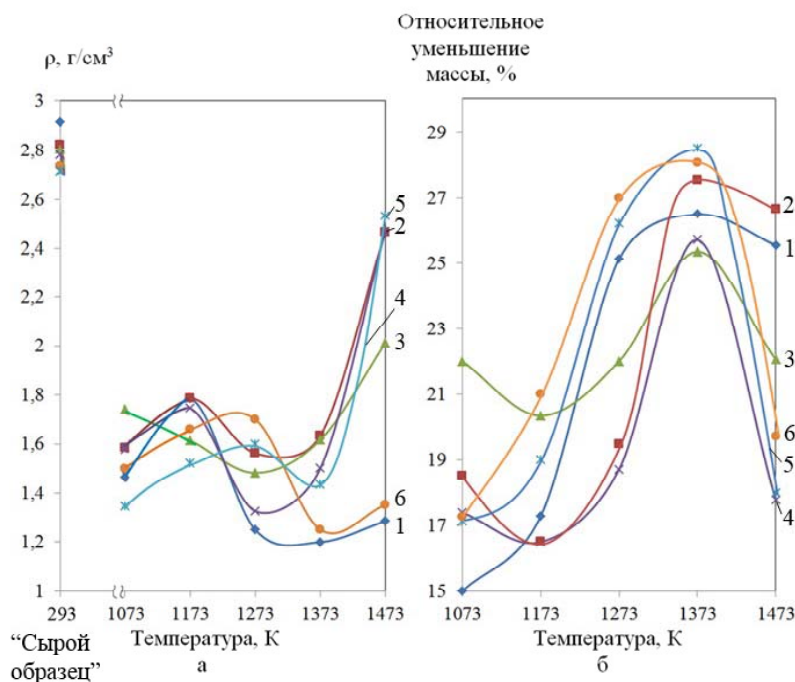


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и изменения массы (б) продуктов углеродотермического восстановления КМо от температуры процесса с добавкой углеродистого восстановителя (соответственно условным обозначениям) в количестве, % масс.: 9,1 – (1), 13 – (2), 14,5 – (3), 16 – (4), 17,4 – (5), 18,7 – (6)

содержанием углерода более склонны к восстановительным процессам с образованием безуглеродистых продуктов. По-видимому, процессы спекания карбидных частиц в данных условиях более развиты, чем спекание частиц молибдена.

В температурном интервале 1273-1474 К (рис. 1, а) наблюдается повышение плотности образцов с содержанием углерода 13 % масс., 14,5 % масс. и 16 % масс. возрастающими темпами. Это объясняется развитием восстановительных процессов с активизацией реакций газификации углерода и активным участием в восстановлении монооксида углерода. Повышение диффузионной активности атомов и количества частиц восстановленной фазы приводит к активизации процессов их спекания.

Однако одной из основных причин затруднения спекания являются частицы оксидных примесей кальция, кремния, алюминия, магния и другие, которые находятся между частицами восстановленной фазы, уменьшают поверхность их контакта, снижая степень диффузии и взаимодействия частиц.

В образцах с наиболее высоким содержанием углерода (17,4% масс. и 18,7% масс.) прослеживается снижение плотности при 1373 К с ее повышением после восстановления при 1473 К (рис. 1, а). Это, по-видимому, объясняется повышенным количеством остаточных пор, которые образуются после газификации углерода. При температуре 1373 К диффузионная активность атомов вероятно еще не настолько высокая, что-

бы реализовались процессы затягивания пор и уменьшения их объема. А с повышением температуры тепловой обработки до 1473 К в данных образцах прослеживается повышение плотности. При чем это более ярко выразилось в таблетках с более низким содержанием углерода (17,4 % масс.), а следовательно, меньшим количеством пор от газификации углерода, что согласуется с выдвинутым предположением.

Наиболее низкая плотность в температурном интервале 1273-1473 К (рис. 1, а) выявлена в таблетках с наименьшим содержанием углерода (9,1 % масс.). Данная закономерность объясняется повышением упругости паров MoO_3 в образцах с повышением температуры тепловой обработки. При недостаточном количестве углеродистого восстановителя происходит сублимация молекул оксида MoO_3 без перевода его в низшие оксиды молибдена с более низкой упругостью паров [12]. Происходит образование значительного количества пор после сублимации MoO_3 , что и приводит к уменьшению плотности таблеток. Увеличение плотности при повышении температуры тепловой обработки с 1373 К до 1473 К (рис. 1, а), по-видимому, связано с образованием оплавленных уплотненных участков поверхности образцов с проявлением явления импеданса [11]. При этом затрудняется выход паро-газовой фазы, содержащей оксиды молибдена, из образца со снижением темпов потери массы образца, образования микропор и уменьшения плотности (рис. 1, а, б).

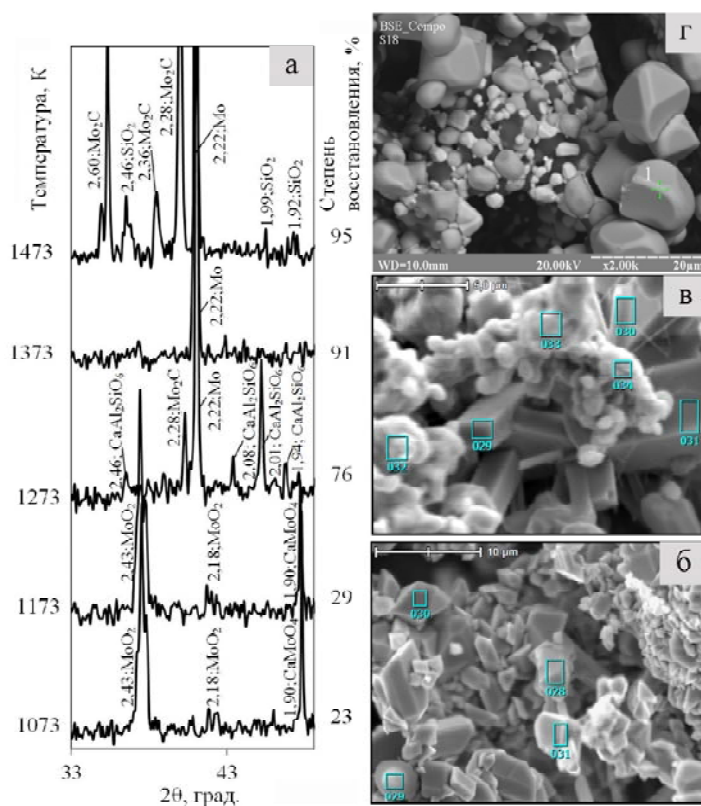


Рис. 2. Участок дифрактограмм (а) и фотографии микроструктуры продуктов углеродотермического восстановления КМо с содержанием 14,5 % масс. углеродистого восстановителя с увеличением $\times 4000$ (б), $\times 7000$ (в), $\times 2000$ (г) восстановленных при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К соответственно

Из рис. 1, б видно, что в таблетках, с содержанием 14,5 % масс. углерода отмечено наибольшее уменьшение массы по сравнению с другими образцами при температуре тепловой обработки 1073 К, что может быть объяснено соотношением содержания оксидов молибдена и углерода, обеспечивающего оптимальную площадь их контакта для протекания восстановительных процессов. Следует учесть, что на данных этапах процесса реакции газификации углерода затруднены, равновесие данных реакций смещено в сторону образования углерода и диоксида углерода [11]. Следовательно, решающее значение при относительно низких температурах имеют реакции восстановления твердым углеродом. При этом не исключается возможность переноса и осаждения сублимирующих молекул MoO_3 из паро-газовой фазы на твердый восстановитель [11].

При анализе температурного интервала 1073-1373 К прослеживается тенденция более интенсивного повышения темпов потери массы образцов с повышенным содержанием углерода (17,4 % масс. и 18,7 % масс.) и с наиболее низким его содержанием (9,1 % масс.) при температурах 1073-1273 К и замедление темпов потери массы при 1373 К. В случае с образцами со значением содержания углерода 13 % масс., 14,5 % масс. и 16 % масс. темпы уменьшения массы имели замедление в температурном интервале 1073-1173 К с последующим увеличением при 1273 К и максимальном ускорении данных темпов при 1373 К. Для высокоуглеродистых образцов (17,4 % масс. и 18,7 % масс. углерода) полученная закономерность может быть объяснена активацией реакций газификации углерода с увеличением температуры с повышением парциального давления СО в системе и ее восстановительного потенциала. В образцах с более высоким содержанием углерода по отношению к оксидам молибдена парциальное давление СО будет выше, чем в образцах с более низким содержанием углерода. Повышенное содержание СО в системе приводит к повышению значения участия газовой фазы как восстановителя, что приводит к активизации восстановительных процессов, учитывая несовершенство контакта твердых тел: оксида и углерода или карбидов.

Повышенные темпы потери массы таблеток с наименьшим содержанием углерода (9,1 % масс.) объясняется тем, что при повышении температуры увеличивается количество потерь сублимацией молекул оксидов MoO_3 , которые не имели возможности взаимодействия с восстановителем при его недостатке.

В образцах с содержанием углерода 13 % масс., 14,5 % масс. и 16 % масс. некоторое замедление темпов потери массы с повышением температуры тепловой обработки с 1073 К до 1173 К, по-видимому, вызвано повышением активности углерода, активизацией восстановительных процессов и уменьшением потерь массы при сублимации триоксида молибдена. С повышением активности углерода как восстановителя повышается значение сублимации молекул оксидов молибдена с последующим их осаждением на углероде как механизма переноса оксидов через паро-газовую фазу к восстановителю [11]. Ускорение темпов потери массы в образцах с содержанием углерода 13 % масс., 14,5 %

масс. и 16 % масс. в температурном интервале 1173–1373 К, который выше аналогичного случая с образцами с 17,4 % масс., 18,7% масс., объясняется необходимостью более полной газификации углерода для обеспечения переноса необходимого количества восстановителя к оксидам молибдена. При этом происходит повышение степени восстановления образцов, количества выхода газообразных продуктов реакций и ускорение темпов потери массы. Из рис. 1, б видно, что после тепловой обработки при температуре 1373 К наблюдается уменьшение разности темпов потери массы в исследуемых образцах, что указывает на полноту протекания восстановительных процессов с восстановлением большей части оксидных соединений. Это подтверждается проведенным фазовым анализом (рис. 2), который свидетельствует о том, что таблетки с содержанием 14,5 % углерода после тепловой обработки при 1373 К практически полностью состоят из молибдена металлического, что соотносится с наиболее высокими потерями массы в образцах (рис. 1, б).

Повышение температуры тепловой обработки до 1473 К приводит к снижению относительной потери массы в таблетках. При этом проявляется тенденция снижения относительной потери массы с повышением углерода в образцах. Это объясняется развитием процессов карбидообразования пропорционально содержанию углеродистого восстановителя на ряду с восстановлением до молибдена металлического (рис. 2) с закреплением части атомов углерода в карбидах и, как следствие, снижением количества газообразных продуктов реакции СО и CO_2 . На фотографиях структуры (рис. 2, з) видно округлые частички с выраженными кристаллическими гранями, которые, спекаясь, образуют микропористую структуру. Судя по результатам фазового анализа, более светлые частички, по-видимому, представлены карбидом Mo_2C или Мо. Более темные частицы, по-видимому, относятся к кремний-, алюминий-, кальций- или магнийсодержащим сопутствующим примесям.

Применение металлизированного молибденового концентрата (КММ) для легирования стали 38ХНМ при выплавке в мартеновской печи не вызывает технологических затруднений. Анализ данных по усвоению молибдена опытных плавов и плавов, выплавляемых по обычной технологии [13], показал, что на опытных плавках с присадкой в ковш 100...150 кг КММ степень усвоения составляла 70...90 % (среднее 85,3 %), на плавках с присадкой большего количества КММ (300...520 кг) степень усвоения повысилась до 92 %. Ввод КММ в жидкую ванну и ковш обеспечивает сравнительно высокое усвоение молибдена (на 3...5 % выше по сравнению с вводом ферромольбдена в печь). Качество стали 38ХНМ, выплавленной с применением КММ, соответствует требованиям ОСТ 14.21-77. Более узкие пределы колебания механических характеристик стали опытных плавов по сравнению с характеристиками стали обычных плавов можно объяснить как более стабильным химическим составом нового легирующего материала на основе молибдена, так и более низким содержанием вредных примесей по сравнению с обожженным концентратом [14].

Заключення

Определены закономерности влияния температуры тепловой обработки и содержания углеродистого восстановителя в образцах на основе КМо на их кажущуюся плотность и относительное уменьшение массы. Выявлена тесная взаимосвязь явления разбухания таблеток в процессе углеродотермического восстановления с фазовыми и структурными превращениями, протекающими в образцах. Определена возможность участия сублимирующей паро-газовой фазы MoO_3 в восстановительных процессах и процессах снижения плотности образцов. Учтено влияние выделяющихся газообразных продуктов (CO и CO_2) реакций восстановления и реакций газификации углерода на характер восстановительных процессов, карбидообразование и порообразование. Выявлена возможность оплавления отдельных участков образцов с затруднением газо- и массопереноса с проявлением явления импеданса, что существенно влияет на характер фазовых превращений, разбухание таблеток и относительное уменьшение их массы.

Результаты проведенных исследований являются важным этапом в разработке решений по сокращению потерь молибдена и других легирующих элементов в результате угара при разработке технологических параметров получения и применения металлизированных молибденосодержащих оксидных материалов. При этом развитие ресурсосбережения обеспечивает уменьшение загрязнения окружающей среды техногенными отходами, что приводит к снижению экологической напряженности в регионе.

Список литературы

1. Гасик М. И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев – М. : СП Интернет Инжиниринг. – 1999. – 764 с.
2. Зеликман А. Н. Молибден / А. Н. Зеликман. – М. : Металлургия. – 1970. – 440 с.
3. Григорьев С. М. Совершенствование технологии восстановления металлизированного молибденового концен-

трата / [С. М. Григорьев, Т. Н. Нестеренко, И. Е. Лукошников и др.] // Сб. «Металлургия». – Запорожье : ЗГИА. – 2004. – № 9. – С. 42–44.

4. Григорьев С. М. Технично-економические показатели развития металлургии губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата / С. М. Григорьев // Черные металлы. – 2005. – № 3. – С. 26–29.
5. Григор'єв С. М. Інноваційна доцільність виробництва металізованого молібденового концентрату в Україні / С. М. Григор'єв // Держава та регіони. Серія: Економіка та підприємництво. – Запоріжжя : КПУ. – 2010. – № 1. – С. 97–100.
6. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / [С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков]. – М. : Металлургия. – 1970. – 366 с.
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Государственное издательство физико-математической литературы. – 1961. – 863 с.
8. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита. – М. : Металлургия, 1969. – 166 с.
9. Практическая растровая электронная микроскопия / Под. Ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М. : Мир, 1978. – 656 с.
10. Григорьев С. М. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов / [С. М. Григорьев, П. Н. Острик, Л. Н. Игнатов и др.] // Сталь. – 1987. – № 10. – С. 87–90.
11. Елютин В. П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шеболдаев. – М. : Металлургия, 1976. – 360 с.
12. Казенас Е. К. Термодинамика испарения оксидов / Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков – М. : Издательство ЛКИ, 2008. – 480 с.
13. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Запорожье : «Днепроспецсталь». – 1990. – 588 с.
14. Григорьев С. М. Особенности легирования стали 38ХНМ молибденом металлизированного концентрата / [С. М. Григорьев, Г. А. Колобов, М. С. Карпунина и др.] // Сб. «Металлургия». – Запорожье : ЗГИА. – 2005. – № 11. – С. 24–30.

Одержано 19.03.2015

Петрищев А.С. Залежність уявлюваної щільності металізованого молібденового концентрату від режимів теплового оброблення і вмісту вуглецю у шихті

Досліджено фазові і структурні перетворення в процесі вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату. Вивчено вплив деяких технологічних параметрів процесу вуглецевотермічного відновлення таблеток на основі оксидного молібденового концентрату на ступінь їх розбухання, а також причин, що викликають це явище, для цілеспрямованого регулювання його в промислових умовах.

Ключові слова: оксидний молібденовий концентрат, вуглецевотермічне відновлення, фазові перетворення, структурні перетворення, ступінь відновлення, розбухання.

Petryshchev A. Dependence of seeming tightness of metallized molybdenum concentrate on conditions of thermal handling and carbon content in mix material

Phase and structural transformations at process of carbothermic reduction of oxide molybdenum concentrate are investigated. Influence of some technological factors of tablets carbothermic reduction process of on the basis of oxide molybdenum concentrate on extent of their swelling are studied and also the reasons resulting this phenomenon for its purposeful regulating in industrial conditions are shown.

Key words: oxide molybdenum concentrate, carbothermic recoveries, phase changes, structural transformations, restoration extent, swelling.