

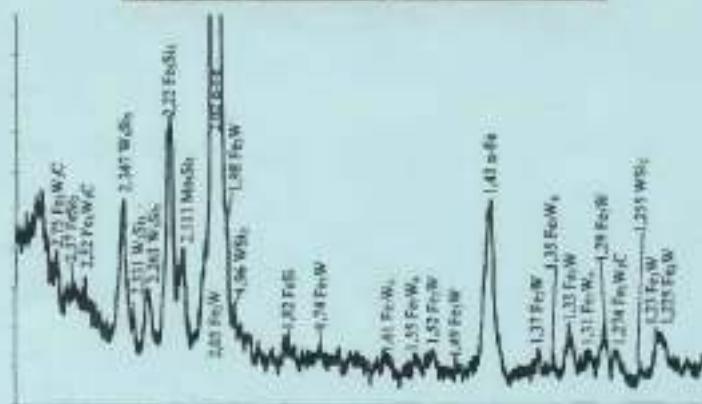
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ  
«ЗАПОРОЖСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

С.М. ГРИГОРЬЕВ, А.С. ПЕТРИЩЕВ, А.М. КОВАЛЁВ

## ГУБЧАТЫЕ И ПЛАВЛЕННЫЕ ЛИГАТУРЫ ИЗ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

термодинамика, фазовые и структурные превращения,  
технологии получения и использования,  
повышение степени утилизации, экономика

Монография



Запорожье  
2013

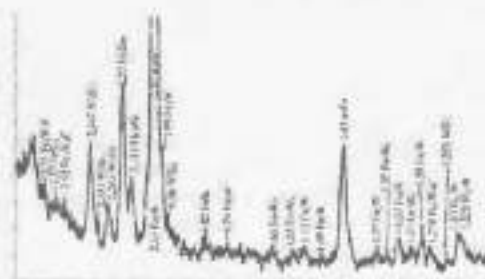
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ  
«ЗАПОРОЖСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

С.М. ГРИГОРЬЕВ, А.С. ПЕТРИЦЕВ, А.М. КОВАЛЁВ

## ГУБЧАТЫЕ И ПЛАВЛЕННЫЕ ЛИГАТУРЫ ИЗ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

термодинамика, фазовые и структурные превращения,  
технология получения и использования,  
повышение степени утилизации, экономика

Монография



Запорожье 2013

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, первый проректор Национальной металлургической академии Украины  
*В.П. Назаренко*

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой цветной металлургии и конструкционных материалов Донецкого национального технического университета  
*Н.А. Манюк*

Доктор технических наук, профессор, проректор по научно-педагогической работе Запорожского национального университета  
*В.П. Вавков*

Рекомендовано к изданию на заседании ученого совета  
Запорожского национального университета  
(протокол № 5 от 29.01.2013)

Григорьев С.М.

Г 834 Губчатые и плавленые литатуры из рудного и техногенного сырья (термодинамика, фазовое и структурные превращения, технологии получения и использования, конвальные степени углеродизации, экономика) / Григорьев С.М., Петрищев А.С., Ковалев А.М. – Запорожье: Запорожский национальный университет, 2013. – 306 с.  
ISBN 978-966-599-434-3

Рассмотрены теоретические вопросы и приведены результаты разработки ресурсосберегающих технологий производства тугоплавких легированных сплавов с одновременной утилизацией отходов. Отражены направления совершенствования ресурсосберегающих технологий получения легированных материалов с качественно новыми свойствами как из рудных концентратов, так и при утилизации тугоплавких элементов из техногенных отходов.

Монография предназначена для инженеров-техников, работников, студентов и аспирантов, которые заняты исследованием и производством легированных материалов.

УДК 669.18  
ББК К2

ISBN 978-966-599-434-3

© Григорьев С.М., Петрищев А.С.,  
Ковалев А.М., 2013

Введение .....	6
1 Современные методы получения и способы использования тугоплавких легирующих элементов и утилизация их из техногенных отходов .....	6
1.1 Роль легирующих элементов в повышении качества стали в сталеплавленном производстве .....	7
1.2 Переработка и применение техногенных отходов и вторичного сырья, содержащих распространенные легирующие элементы, в металлургическом производстве .....	11
1.3 Некоторые физико-химические закономерности восстановления элементов в системах Me-O-C и Me-O-H-C .....	19
1.4 Сравнительный анализ безотходных технологий получения и использования губчатых и порошковых легирующих материалов и литатур .....	31
2 Методика исследования гетерогенного восстановительного процесса в системах, содержащих тугоплавкие элементы .....	31
2.1 Определение свободной энергии Гиббса в расчетах термодинамики окислительно-восстановительных реакций .....	41
2.2 Построение диаграмм состояния в системах Me-O-C .....	44
3 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления в системах (Mo, W, Co, V)-O-C .....	46
3.1 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов молибдена углеродом .....	46
3.2 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом .....	49
3.3 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов кобальта углеродом .....	54
3.4 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов ванадия углеродом .....	56
4 Разработка диаграмм равновесия в системах (Mo, W, Co, V)-O-C применительно к технологиям получения металлизированных рудных концентратов и техногенных отходов .....	56
4.1 Разработка диаграммы равновесия в системе Mo-O-C .....	60
4.2 Разработка диаграммы равновесия в системе W-O-C .....	62
4.3 Разработка диаграммы равновесия в системе Co-O-C .....	64
4.4 Разработка диаграммы равновесия в системе V-O-C .....	65
5 Механизмы фазовых и структурных превращений углеродотермического восстановления оксидов и рудных концентратов в системе (Mo, W, V)-O-C .....	65
5.1 Фазовые и структурные превращения при восстановлении оксида молибдена углеродом .....	68

5.2	Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида вольфрама углеродом .....	71
5.3	Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида ванадия углеродом .....	75
5.4	Фазовые и структурные превращения при восстановлении оксидного молибденового концентрата углеродом .....	79
5.5	Фазовые и структурные превращения при восстановлении шеститового концентрата углеродом .....	82
6	Разработка метода определения степени восстановления тугоплавких элементов из оксидного сырья .....	85
7	Промышленные испытания и внедрение новых технологий получения металлизированных молибденовых концентратов, металлооксидных отходов и сплава для легирования и раскисления стали и их использование в промышленности	
7.1	Оптимизация состава металлизированного молибденового концентрата для легирования конвертерной стали .....	87
7.2	Математическое моделирование параметров производства губчатого ферромolibдена .....	95
7.3	Получение сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей с высоким содержанием кремния .....	104
7.4	Выплавка комплексного легирующего материала с пониженным содержанием раскислителя в дуговой электропечи СКБ-6069 .....	108
7.5	Математическое моделирование технологических показателей получения сплава для легирования и раскисления сталей из техногенных отходов .....	113
7.6	Использование шлака алюмотермического производства лигатур при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали .....	123
7.7	Разработка организационно-технических мероприятий, направленных на поиск резерва мощности цеха железного порошка для расширения объемов внедрения металлизированного молибденового концентрата .....	131
7.8	Особенности легирования мартеновской стали 38ХНМ молибденом металлизированного концентрата .....	143
7.9	Выплавка порошковой быстрорежущей стали с использованием сплава для легирования и раскисления стали .....	151
7.10	Утилизация тугоплавких легирующих элементов из мелкодисперсных техногенных отходов в собственном производстве порошковых быстрорежущих сталей .....	155
7.11	Разработка математической модели технологии производства металлизированных брикетов для выплавки легированных сталей .....	163
7.12	Повышение качества металлизированного молибденового концентрата и продуктов его рафинирования .....	171
7.13	Получение губчатых порошковых легирующих материалов и новые области их использования .....	183

7.14	Математическое моделирование процесса утилизации техногенных отходов при получении порошков хромоникелевых сталей .....	201
7.15	Основные направления развития производства и расширения областей использования новых легирующих и раскисляющих материалов с использованием новых технологических схем .....	213
8	Технико-экономическая эффективность получения металлизированных молибдено-, вольфрамо-, кобальтосодержащих металлокомпозиций и использование их в качестве легирующих материалов	
8.1	Разработка и совершенствование методики и нетрадиционных критериев оценки экономической эффективности в металлургии получения и использования новых легирующих материалов .....	225
8.2	Технико-экономические показатели производства губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата .....	231
8.3	Экономическая целесообразность инновационного развития производства губчатого ферровольфрама в отечественной металлургии .....	237
8.4	Ресурс- и энергосбережение в региональной экономической политике на примере утилизации легирующих элементов из техногенных отходов производства прецизионных сплавов .....	241
	Список использованных источников .....	249
	Приложение А .....	281
	Приложение Б .....	282
	Приложение В .....	287
	Приложение Д .....	289
	Приложение Ж .....	291
	Приложение З .....	293
	Приложение К .....	296
	Приложение Л .....	298
	Приложение М .....	300
	Приложение Н .....	303

## ВВЕДЕНИЕ

Украина не имеет собственной минерально-сырьевой базы для производства легирующих материалов на основе Mo, W, Co, V и других элементов. Потребности в них удовлетворяются импортными поставками. Поэтому разработка ресурсосберегающих технологий производства тугоплавких легирующих сплавов, тем более с параллельной утилизацией немобильных отходов, безусловно представляет научный и практический интерес. При более глубоком анализе достигнутых показателей установлено, что в повышении степени использования легирующих элементов резервы далеко не исчерпаны. Это требует дальнейших исследований как в совершенствовании ресурсосберегающих технологий получения легирующих материалов с качественно новыми свойствами из рудных концентратов, так и утилизации тугоплавких элементов из техногенных отходов.

Производство легирующих материалов на основе Mo и W методом силико-алюмотермии отличается нетехнологичностью процесса, высокой себестоимостью. Технологии практически исчерпали свои возможности в повышении эффективности. Недостаток использования FeMo и FeW связан с необходимостью продолжительной выдержки расплава для растворения редких элементов и усреднения состава стали.

Сложившееся положение с образующимися отходами и последующей их переработкой характеризуется низкой степенью использования дорогих дефицитных редких и тугоплавких элементов, а также отсутствием на практике надежных технологий их утилизации из техногенных отходов. Это, в свою очередь, снижает эффективность производства металлопродукции. Особенно эта проблема обострилась после разрыва традиционных связей внутренней и межотраслевой кооперации, когда многие производители легирующих материалов остались за пределами отечественной промышленности.

Таким образом, актуальность работы определена современным состоянием развития специальной металлургии и производством легирующих материалов для нее, а также связанной с ней необходимостью решения проблем повышения качества легирующих материалов, ресурсо- и энергосбережения в ферросплавном и сталеплавильном производствах и повышения их эффективности.

## 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И УТИЛИЗАЦИЯ ИХ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

### 1.1 Роль легирующих элементов в повышении качества стали в сталеплавильном производстве

В настоящей работе при разработке новых легирующих материалов и утилизации ценных компонентов из техногенных отходов в исследованиях использовали рудные материалы и отходы различных источников образования, содержащие молибден, вольфрам, хром, ванадий, кобальт и никель. Поэтому практический интерес представляет их роль в повышении качества стали в сталеплавильном производстве. Наибольшее развитие в исследованиях физико-химических закономерностей восстановления получили решения с молибденом.

Высокие темпы роста выпуска специальных сталей могут быть обеспечены лишь при условии одновременного увеличения объемов производства соответствующих им легирующих материалов и улучшения их качества.

Решению поставленных задач в значительной степени способствует разработка и внедрение производства прогрессивных технологий получения легирующих материалов с особыми, наперед заданными технологическими свойствами, удовлетворяющими все возрастающие требования сталеплавильного производства. Ведущее место в этом принадлежит ферросплавам, содержащим элементы «стратегической» четверки, которые используются при выплавке большей части сталей и сплавов специального назначения. Наиболее распространенным из них является молибден.

Чистый молибден и его сплавы широко применяют в различных отраслях техники и промышленности, но основным потребителем является черная металлургия. Структура потребления молибдена: легированные стали – 44 %, коррозионностойкие стали – 8 %, чугун и стальной прокат – 6 %, сверхпрочные и специальные сплавы – 3 %, металлический молибден – 6 %, химические соединения – 10 %, прочие виды – 1 %. Содержание молибдена колеблется от 0,1...0,3 в легированных и до 3...10 % в инструментальных сталях [1, с. 408].

Согласно данным [2, с. 397] около 75 % молибдена используют в чёрной металлургии для легирования сталей и чугунов. В стали молибден входит в состав твёрдого раствора и сложных карбидов молибдена и железа. Обычно молибден вводят в сталь вместе с другими легирующими добавками – хромом, никелем, ванадием, марганцем. Около 60 % легированных сталей, выпускаемых в США, содержат молибден.

Конструкционные стали содержат до 0,5 % молибдена. Молибден существенно повышает свойства конструкционной стали, улучшая её структуру, которая становится более однородной и мелкозернистой. Понижая температуру эвтектоидного распада стали, молибден расширяет температурный интервал закалки и отпуска и влияет на глубину прокаливаемости стали. Молибден повышает механические свойства стали – предел упругости, сопротивление износу и удару. Одно из ценных свойств молибдена – его способность устранять отпускную хрупкость аустенитной стали.

Молибден входит в состав многих марок инструментальных сталей (для штампов, быстрорежущих и других). В сталях для штампов его содержание колеблется от 1 до 1,5 %, а в быстрорежущих сталях от 5 до 7,5-8,5 % (в случаях, когда молибден заменяет вольфрам). Молибден повышает красностойкость инструментальных сталей, их твёрдость и прочность, сопротивление образованию закалочных трещин, износу.

Присадки от 2 до 4 % молибдена в нержавеющие хромоникелевые стали улучшают их антикоррозионные свойства.

Молибден повышает жаропрочность и снижает хрупкость хромистых и хромоникелевых сталей в условиях длительной работы.

Небольшие присадки молибдена вводят в сталях, используя молибдат кальция или брикеты смеси технического триоксида молибдена с оксидом кальция. В высоколегированные стали молибден вводят в форме ферромolibдена.

Введение в чугун 0,2...0,5 % молибдена уменьшает склонность к росту зёрен, повышает вязкость, сопротивление износу и улучшает свойства при повышенных температурах. Из кремнемолибденового чугуна изготавливают кислотостойкую аппаратуру. Молибден повышает

прочность и вязкость литых стальных и чугунных прокатных валов, удлиняя срок их службы.

Молибден входит в состав ряда кислотостойких и жаропрочных сплавов, в которых он сочетается главным образом с никелем, кобальтом и хромом. Основные составляющие жаропрочных сплавов – никель и кобальт, содержание которых достигает 50...60 %. Большинство жаропрочных сплавов этого типа (одновременно и коррозионностойких) содержат 20...28 % хрома и 3...10 % молибдена. В наиболее кислотостойких сплавах на основе никеля содержится 17-28 % молибдена. Остальные компоненты – хром, вольфрам, железо [2, с. 399].

Особый класс сталей с исследуемыми элементами представляют быстрорежущие стали. Применение быстрорежущих сталей для режущего инструмента позволяет повысить скорости резания в несколько раз, а стойкость инструмента в десятки раз. Главной отличительной особенностью быстрорежущих сталей является их высокая теплостойкость или красностойкость (600...700 °С) при наличии высокой твёрдости (63...70 HRC) и износостойкости инструмента. Уникальные свойства быстрорежущих сталей достигаются посредством специального легирования и сложной термической обработки. Основными легирующими элементами являются вольфрам, молибден, ванадий. Кроме них все стали легируют хромом, а некоторые – кобальтом. Важным компонентом является углерод [3, с. 361, 4, с. 552, 558; 5, с. 439, 446].

Так как ферромolibден – дефицитный сплав, широко используется технический триоксид молибдена  $MoO_3$  (80...90 %), который имеет высокую летучесть и окислительную способность. Присадка  $MoO_3$  поверх шихты или в конце плавления на жидкий металл сопровождается значительным испарением  $MoO_3$  и окислением ванны, в результате чего резко повышается содержание оксидов в шлаке % мас.: до 27 FeO; 10  $V_2O_5$ ; 16  $Cr_2O_3$ ; 3  $WO_3$  и 2,5  $MoO_3$ .

В зависимости от степени раскисленности металла и полноты скачивания шлака, а также от степени раскисленности шлака перед выпуском плавки W усваивается на 86,5-93 %; Mo на 87...95 %; V на 61...65 и Cr на 83...85 % [6, с. 210].

Карбидообразующие элементы образуют в стали специальные карбиды:  $Me_6C$  на основе вольфрама и молибдена,  $MeC$  на основе ванадия и  $Me_{23}C_6$  на основе хрома. Часть атомов  $Me$  в указанных карбидах составляют железо и другие элементы.

Наиболее широко использовали стали без молибдена (марки P12, P9 и другие), а «эталоном», хотя в ряде случаев и значительно превзойденным является сталь P18 [3, с. 362, 7, с. 421]. Однако острая дефицитность вольфрама привела к частичной его замене молибденом. Замену вольфрама молибденом проводят исходя из соотношения  $Mo:W=1:1,5$ , однако общее содержание молибдена в стали не должно быть более 5%. Считается, что наиболее оптимальные свойства и рациональная стоимость инструмента достигается при соблюдении условия  $\Sigma(W+1,5Mo)=12...13\%$  (Л.С. Кремнев). По этому принципу построена наиболее широко в настоящее время сталь P6M5.

Сильное влияние главных легирующих элементов на фазовый состав быстрорежущей стали определяется тем, что они образуют стойкие карбиды, основным из них является сложный карбид вольфрама. Состав его колеблется в пределах  $Fe_4W_2C-Fe_3W_3C$ . Поэтому его обычно обозначают  $Me_6C$ , аналогично – карбид молибдена. В системе Fe-W-C этот карбид в равновесном состоянии имеет состав  $Fe_2W_2C$ , но с дефицитом атомов углерода около 15%, а после быстрого охлаждения с высокой температуры включает составы от  $Fe_2W_2C$  до  $Fe_3W_3C$  [4, с. 442].

Ванадий образует в стали наиболее твердый карбид VC ( $MeC$ ) (HV 2700...2800). Максимальный эффект от введения в сталь ванадия достигается при условии, что содержание углерода в стали будет повышенным для его образования большого количества карбидов и для насыщения твердого раствора. Ванадий, кроме частичного растворения в карбиде  $Me_6C$ , в быстрорежущей стали образует самостоятельный карбид VC или  $V_4C_3$ . С увеличением содержания ванадия или уменьшением содержания вольфрама (от – 1%) относительное количество карбидов ванадия в стали, содержащей около 5% V при 9...12% W, оно составляет по некоторым данным 30...40% от общего количества карбидов [3, с. 363, 4, с. 422].

Хром в отожженной стали в основном распределяется между ферритом и карбидом  $Me_6C$ . Он образует также карбид типа  $M_{23}C_6$ , со-

став которого  $(Cr, Fe, W)_{23}C_6$  может изменяться за счет замещения хрома вольфрамом до состава  $Fe_{21}W_2C_6$ . Хром во всех быстрорежущих сталях содержится в количестве около 4%. Роль хрома в быстрорежущих сталях состоит в придании стали высокой прокаливаемости. Он оказывает влияние и на процессы карбидообразования, при отпуске [4, с. 364].

Кобальт применяют для дополнительного легирования быстрорежущей стали с целью повышения красностойкости. Находясь в твердом растворе и частично в составе карбида  $Me_6C$  может при отпуске образовывать и интерметаллиды типа  $(Co, Fe)_7(W, Mo)_6$ . Кобальт увеличивает устойчивость против отпуска и твердость быстрорежущих сталей (до HRC 67...70). Главной причиной сдерживающей широкое применение кобальтовых сталей, является дефицитность и высокая стоимость кобальта [4, с. 364].

Разработан ряд быстрорежущих сталей с очень низким содержанием вольфрама (например, отечественный сплав Д950 с 1,7% W), не уступающий по свойствам высоколегированным сталям. Сверхтвердые быстрорежущие стали с 1,25...1,75% C, 6...13% W, 3...5% V, 4% Cr, 5...6% Mo, 5...11% Co с азотированным или цианированным поверхностным слоем обладают твердостью HRC 67-69 и применяются в авиационной и космической технике. Они более долговечны, скорость резания при использовании этих сталей может быть увеличена в 1,5...2 раза [7, с. 196-198].

Резкое увеличение износоустойчивости быстрорежущих сталей достигается путем порошковой металлургии и последующего изостатического прессования.

## 1.2 Переработка и применение техногенных отходов и вторичного сырья, содержащих распространенные легирующие элементы, в металлургическом производстве

В связи с ориентацией качественной металлургии на преимущественно вольфраммолибденовые быстрорежущие стали [8-10] потребность в легирующих материалах на их основе непрерывно возрастает. Действующая технология выплавки быстрорежущих сталей в открытых дуговых печах связана с относительно низким коэффи-

ентом выхода годного и практически исчерпала возможности в повышении качества целевого продукта. Производство порошковых быстрорежущих сталей характеризуется значительным уровнем использования сырьевых ресурсов, технологического оборудования и высокой эффективности использования инструмента [11, с. 319]. Однако, при более глубоком анализе материального баланса порошкового производства стали установлены потенциальные резервы для повышения его эффективности, представляющие промышленный интерес.

В процессе диспергирования расплава стали образуется 5-7 % мас. циклонной пыли и примерно столько же некондиционного порошка, использование которых по действующей технологии в качестве металлодобавок в шихту связано с повышенным угаром (40...60 % мас.) легирующих элементов при выплавке. Наиболее высокий удельный вес из оксидных отходов составляет окалина быстрорежущей стали, объемы которой составляют в среднем 3...4 % мас. от годового выпуска быстрорежущих сталей. При производстве мелкосортных товарных заготовок эти потери достигают 12 % мас. Использование образующейся в процессе обработки сортовых поковок стружки силового шлифования без предварительной рафинировочной подготовки связано с высоким угаром легирующих элементов и "загрязнением" вредными неметаллическими включениями расплава стали [12]. Объемы перечисленных отходов производства быстрорежущих сталей при наличии эффективной технологии их подготовки представляют промышленный интерес и могут служить значительным источником вторичных сырьевых ресурсов. Ресурсосбережение становится одним из главных факторов в достижении высоких темпов роста объемов производства специальных сталей [13].

Никель (наряду с кобальтом и молибденом) относится к остродефицитным элементам, что вызвало в промышленно развитых странах тенденцию к созданию безникелевых марок стали. Разработаны и внедрены в народное хозяйство экономилегированные стали ферритного класса (марок 08X18T1, 08X17T, 15X25T), аустенитного (10X14Г14НА, 10X14АГ15) и аустенитноферритного (08X22Н6Т, 08X23Н6, 0821Н6М2Т) классов, которые по свойствам и коррозионной стойкости в ряде слабоагрессивных сред не уступают сталям типа

18-10. Так, в химическом машиностроении и автомобильной промышленности вместо сталей 10X18Н9, 12X18Н10Т успешно применяются стали 10X18АН5 и 15X18АН5. Широкое применение находят коррозионностойкие стали 10X14АГ15, 06X13АГ20 и др., в которых дефицитный никель полностью или частично замещен марганцем.

Несмотря на то, что в настоящее время хром можно отнести к относительно недефицитным металлам, потребность в нем постоянно растет [14] в связи с ростом потребления хрома главным образом, при производстве коррозионностойких сталей [15]. Резкое снижение поставок молибдена и вольфрама на внутренний рынок и отсутствие финансовых резервов для закупки дорогостоящего кобальта привели к вынужденному росту объемов производства хромистых инструментальных сталей взамен быстрорежущих сталей. Вместе с тем неэквивалентные марки с точки зрения химического состава выплавки стали на металлургических переделах обуславливают увеличение отходов при обработке металла [16].

Промышленно значимые потери хрома, никеля, молибдена и кобальта в сталеплавильных переделах и с отходами операций металлообработки [17-19], а также ограниченность природных запасов соответствующих руд [19-21] определяют необходимость разработки более эффективных мало- и безотходных технологий производства и использования этих металлов.

Одним из направлений экономии легирующих элементов является снижение их угара в процессе плавки. Основным способом производства коррозионностойких сталей остается плавка в дуговых электропечах на легированной шихте методом переплава с использованием газообразного кислорода в качестве окислителя [22]. Известно, что потери хрома при выплавке стали в сталеплавильном агрегате составляют 5-30% [23], а при использовании углеродистого феррохрома марки ФХ650 снижается в два раза [24]. Авторами работы [25] предложена технология легирования хромсодержащих сталей среднеуглеродистым феррохромом ФХ400 вместо ФХ100, степень усвоения хрома возросла на 6,6 и 1,9 % соответственно при выплавке сталей марок 20-23Х2Г2 и 20-45Х. Одновременно достигнуты более высокие показатели однородности металла. Замена низкоуглеродистого фер-

рохрома менее дорогим высокоуглеродистым феррохромом при высоком его расходе в завалку (с получением по расплавлению 19...21 % хрома) повышает угар хрома вследствие длительного взаимодействия с кислородом при низкой температуре в начале продувки и требует точной шихтовки, которая часто затруднена из-за недостаточной определенности состава легированных отходов. В связи с этим на Череповецком металлургическом комбинате опробована технология использования сплава ФХ800 при выплавке стали 12Х18Н10Т, что позволило снизить расход низкоуглеродистого феррохрома в 5,5 раза [26].

В ряде случаев повышение извлечения хрома из отходов и выхода годного, а также снижение расхода металлошихты достигается за счет применения прогрессивных технологических процессов выплавки стали (одношлаковый, дуплекс-процессы и др.), как правило за счет сокращения длительности плавки и повышения концентрации хрома в шихте [27-29]. Снизить потери хрома в процессе продувки легированного расплава позволяет применение фурм специальных конструкций (трехсопловых; с разнонаклонными соплами, направленными к центру ванны) [30] в результате интенсификации перемешивания ванны и реализация рационального режима продувки [31, 32] как способа уменьшения степени окисления хрома и улучшения показателей выплавляемых сталей.

В условиях Челябинского металлургического и при участии НИИ металлургии изучена возможность снижения потерь хрома со шлаком путем использования на плавках коррозионностойких сталей отходов алюминиевого производства, получаемого при переплаве алюминия на алюминиевых заводах, содержащих 0,1-1 % кремния. Эти отходы использовались для уменьшения окисления хрома в период расплавления шихты в начале продувки, а также для интенсификации процесса раскисления шлака в восстановительный период плавки. В результате достигнуто повышение усвоения хрома с 88,5 до 91,5 %.

"УкрНИИспецсталью" и рядом предприятий разработана и внедрена технология выплавки высоколегированных хромистых и хромоникелевых сталей с совмещением процессов карботермического восстановления хрома и железа из шлака и кислородного обезуглероживания металла [33-36]. Совмещение процессов позволяет сни-

зить удельный расход хрома с 218 до 216,6 кг/т годного, уменьшить угар шихты на 18,1 %, хрома на 37 %, а также сократить длительность плавки и расход электроэнергии [37].

Усвоение никеля при выплавке коррозионностойких сталей достаточно велико (97...98 %) и существенно повысить его практически невозможно [22]. Однако степень рециркуляции никеля составляет всего 19,1 % [21], что позволяет подчеркнуть особую актуальность развития технологических процессов, предусматривающих утилизацию никель-содержащих отходов. В настоящее время применяются гидроэлектрометаллургические методы, основанные на извлечении легирующих элементов путем электролиза, и гидрометаллургические, отличающиеся возможностью проведения замкнутого, непрерывного, полностью автоматизированного процесса, связанные с растворением металлических отходов в различных средах [38]. Однако, присущие им недостатки: потеря значительного количества элементов со шлаком и возгонами, повышенный расход реагентов и электроэнергии, высокая трудоемкость и многопередельность процессов, сдерживают широкое их применение.

Производство кобальта, исходным сырьем для которого является никелевый концентрат, требует высокого расхода реагентов, большой фондоемкости технологического оборудования при переработке кобальтового кека методом репульсации в кобальтовый концентрат и далее по хлорной технологии в огневой кобальт и характеризуется существенными потерями кобальта с отвальными продуктами [39]. С целью экономии кобальта разработан ряд технологических процессов его получения, основанных на применении экстракционных методов [40]. На Рижском никелевом заводе имеется опыт использования вторичного кобальтового сырья путем переработки его в шахтных печах [41]. При этом наждачная пыль, пасты, шламы, порошки и другие мелкодисперсные отходы брикетируются, а обрезь, слитки и стружка загружаются на колошнике непосредственно в печь. Извлечение кобальта составляет 72,6 %. Институтом Гипроникель разработан технологический режим электроплавки медноникелевого агломерата на шлак, снижающий потери кобальта на 38 % по сравнению с потерями в шлаке существующего состава [42].

Наиболее перспективные возможности утилизации хрома, никеля, молибдена и кобальта представляет переработка отходов сталеплавильного передела и металлообработки, так как они содержат не один, а целую гамму ценных элементов, как правило, в соотношениях, необходимых при выплавке сталей, а следовательно, могут использоваться комплексно. Институтом проблем литья Украины проведены исследования по получению комплексных лигатур для выплавки качественных сталей на базе никельсодержащих отходов с целью экономии материалов [43]. Изучены возможности технологии получения комплексных лигатур в печи ДСП-6Н2 с применением твердого окислителя и последующей грануляцией расплава в воде. Полученную лигатуру можно использовать при выплавке коррозионностойких сталей в основных дуговых печах, причем наряду с никелем происходит комплексное извлечение таких элементов как хром, молибден, вольфрам и др., а содержание примесей в лигатуре не превышает % мас.: углерода – 0,6; серы – 0,1; фосфора – 0,02; Институтом Гипроникель совместно с комбинатом «Южуралсталь» разработана технология выплавки из вторичного сырья лигатуры железоникель-хром, успешно опробованная на ПО ЗИЛ для выплавки жаропрочных сталей [44].

Достаточно глубоко изучена и совершенствовалась технология выплавки коррозионностойких сталей на шихте из легированных отходов, позволяющая снизить расход металлических компонентов шихты [45-49]. Однако, при выплавке высококачественных сложнолегированных конструкционных сталей имеются существенные затруднения с дефосфорацией сложнолегированного расплава, содержащего такие элементы как никель, хром, молибден, вольфрам, марганец, кремний [22]. Авторами работы [22] предложена технология переплава таких сложнолегированных отходов, позволяющая организовать производство высокопрочных конструкционных сталей с низким содержанием фосфора и использовать большой запас отходов. Для дефосфорации сложнолегированного расплава предварительно окисляют кремний и марганец, при высоком содержании фосфора в отходах их частично разбавляют низкофосфористыми углеродистыми отходами. Это обеспечивает достаточно высокое усвоение хрома

(87 %); никеля (96...97 %); вольфрама (85 %) и молибдена (99 %) из отходов, снизить расход свежих дефицитных материалов.

Ценным сырьем для металлургического производства является шлифовальный шлам, образующийся при обработке стальных заготовок и инструмента, а также при изготовлении последнего. Японской фирмой "САН НИППОН СЭЙТЭЦУ К.К." запатентован способ переработки шлама, образующегося в процессе производства коррозионностойких сталей 18-10 [50]. После обезвоживания и сушки шлам смешивают с пылеобразными отходами производства коррозионностойких сталей и подвергают окускованию. Используя кокс в качестве восстановителя, измельченный в дробилке и кусковой шлак сталеплавильного производства; окускованные отходы расплавляют и восстанавливают в восстановительной рафинировочной печи. Подобный процесс разработан фирмами "НИССИН СЭЙКО" и «НИППОН ДЗЮКАГАНУ КОГЭ» (Япония) [51]. Плавление производится с добавками кокса и флюса. Степень извлечения никеля, хрома и железа соответственно составила, %: 98,55; 95,0; 97,0, содержание серы не более 0,05. Для реализации процесса применяется установка для обезжиривания, сушки, брикетирования отходов и их плавки с целью утилизации никеля, хрома и железа [19, 52]. Шлам, полученный после нейтрализации отходов при кислом травлении коррозионностойких сталей, поступает в сгуститель, далее в вакуумфильтр, подвергается сушке и смешиванию с пылью газоочисток, окалиной, связующими и брикетуется.

Фирмой "Rolla Metallurgy Research Center of the Bureau of Mines ("Ролла металлурджи ресерч оф зе бюэроу оф майнз") США применяется способ переработки отходов легированных сталей, дающий извлечение никеля 92 %; хрома 68,7 %; железа 86,1 % [19]. Пыль с фильтров газоочистки, отходы шлифования и окалину с добавкой коксовой мелочи и цемента окомковывают и плавят в электропечах. В шихту вводят небольшое количество скрапа коррозионностойких сталей, а в ходе плавки добавляют ферросилиций. Химический состав окатышей, % мас.: Fe – 41,8; Cr – 9,5; Ni – 3,96; Mn – 2; Mo – 1.

Известно, что использование шлифовального шлама при выплавке в индукционной печи затруднено из-за повышенного содержания

серы и фосфора шлифовального материала и оксида железа, которые образуются в печи вращающегося типа низкотемпературного отжига. С целью экономии дорогостоящих легирующих материалов авторы работы [53] применяли расплав "Derby" ("Дерби"), получаемый путем переплава 100 % шлифовального шлама, мелкой стружки и абразивной пыли. Так, при выплавке инструментальной стали №19802 (0,85 % С; 4,2 % Cr и 10,85 % W; 2,35 % V) в кислой индукционной печи в шихту кроме стального лома в количестве 265,5 кг/т добавляли расплав "Дерби" до 300 кг/т. Это позволило снизить расход ферросплавов, кг/т выплавляемой стали: феррохрома на 8,8; ферровольфрама – на 30,0; феррованадия – на 4,85.

Значительную часть металлургических отходов составляет стружка. В отечественной металлургии и странах содружества ежегодно более 400 т отходов стали (ШХ15) в виде стружки используется как присадки в доменных и мартеновских печах с полной потерей хрома [54]. С целью извлечения хрома из отходов такого типа проведены исследования по использованию стружки при выплавке стали в конвертере [55]. ЦНИИ черной металлургии разработан процесс электрошлакового переплава стружки жаростойких сталей и сплавов, во время которого происходит длительное рафинирование металла и обеспечивается получение слитка с качественной поверхностью и соответствующей микроструктурой посредством переплава расходных электродов, изготовленных из прессованной стружки и плавкой стружки, подаваемой в кристаллизатор при помощи дозирующего устройства с использованием для подогрева шлака нерасходуемого электрода [56].

Авторами [57] предложен способ переработки отходов, включающий порционную загрузку стружки и мелкофракционных абразивных отходов легированных сталей и сплавов, фиксирующего реагента и раскислителя, расплавление шихты. По расплавлению шихты металл перегревают на 60...100°C выше температуры ее плавления и выдерживают 5...10 мин. Достичь значительной экономии материалов позволяет применение методов порошковой металлургии для утилизации легирующих элементов. Во ВНИКТИ подшипниковой промышленности разработан состав шихты на основе порошка из стружки хромистой подшипниковой стали для получения спеченного

материала, содержащей % мас.: порошок карбида хрома – 3...4; порошок меди – 0,5...1,0; порошок карбида молибдена – 1...2; порошок из стружки быстрорежущей стали – 10...15; порошок из шламовых металлоотходов хромоникелевой подшипниковой стали – 5...10; порошок из стружки хромистой подшипниковой стали – остальное [58]. Приведенный состав шихты обеспечивает повышение контактной прочности спеченного материала и снижение себестоимости шихты.

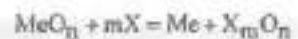
### 1.3 Некоторые физико-химические закономерности восстановления элементов в системах Me-O-C и Me-O-H-C

Для обобщения результатов анализа теоретических исследований металлургических процессов широкое распространение получила термодинамика равновесия отдельных их реакций [59, с. 328, 60, с. 99, 61, с. 9], а в последнее время для построения равновесной модели целых систем [62, с. 75].

Если в направлении металлургии железа имеем огромный научный и практический объем информации [63, с. 85-100, 64, с. 37-88], то с уменьшением концентрации других ведущих легирующих элементов в рудном сырье и объемов их переработки глубина изученности снижается. В значительной мере это относится к металлургии редких металлов, в промышленном производстве которых за последние три десятилетия не произошло радикальных изменений. С этой точки зрения всесторонность и глубина исследований восстановительных процессов железа и практическая реализация полученных результатов могут служить примером в разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий получения легирующих элементов [65, 66].

Нельзя не согласиться с мнением авторов работ [67, с. 142, 254, 68, с. 121-134], что наиболее широко используемыми является углерод, водород и газообразные соединения на их основе (монооксид углерода, метан) предопределили интерес исследователей и технологов к изучению взаимодействия в системах Me-O-H-C.

В общем виде реакцию восстановления металла из оксида можно записать в виде уравнения



$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{P_{X_m\text{O}_n} \cdot a_{\text{Me}}}{P_{\text{MeO}_n}^m \cdot X \cdot a_{\text{MeO}_n}}$$

где  $X$  – газообразный восстановитель ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ );  
 $a_{\text{Me}}$  и  $a_{\text{MeO}_n}$  – активность металла и оксида соответственно.

В реальных условиях система становится более многофазной и не обеспечивает возможности без дополнительных параметров объективно судить о её равновесности. Поэтому исследователи используют результаты термодинамического анализа отдельных реакций системы или зависимости относительных параметров, например, соотношения  $\text{CO}_2/\text{CO}$  или  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ . Прямое и комбинированное восстановление протекает по более сложной схеме, так как параллельно процессам удаления кислорода проходит науглероживание продукта. При этом, не исключается реакция карбидообразования, при температурах до 950 К [67, с. 122], хотя склонность к карбидообразованию в системе с оксидами железа меньше, чем в системе с другими элементами (например, титаном, ванадием).

Наиболее широкое практическое использование получили гетерогенные системы производства металлической железной губки методом комбинированного восстановления их оксидов смесью газовых реагентов и твердым углеродом [69, с. 9, 70, 71, с. 44, 72].

В качестве твердого восстановителя распространение получили различные сажистые продукты, порошкообразный древесный уголь [70, 71, с. 91, 73]. Газообразным восстановителем служит конвертированный парами воды природный газ [74, 75].

Процесс комбинированного восстановления протекает в сложной гетерогенной системе, типа  $\text{Me}_x\text{O}_y\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CO-CO}_2\text{-CH}_4\text{-C}$ . При этом углерод находится как в виде конденсированных графитных или карбидных фаз, так и в растворе [71, с. 47].

Прямое восстановление осуществили только при одновременном соблюдении двух условий:

а) возможности косвенного восстановления металла; б) направленности реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  в сторону газификации углерода углекислым газом [76, с. 260-266].

Согласно теории А.А. Байкова в развитии прямого восстановления металлов решающую роль должна играть газовая фаза, так как контакт твердых фаз ( $\text{MeO}$  и  $\text{C}$ ) крайне не совершенен и не может обеспечить ожидаемых на практике высоких скоростей восстановления, то есть непосредственную работу отнятия кислорода у оксидов металлов выполняет  $\text{CO}$ . Однако С.Т. Ростовцев с сотрудниками [76, с. 264-265, 77] указывают, нельзя совершенно отвергать путь твердофазного взаимодействия при углетермическом восстановлении оксидов, особенно на начальных стадиях.

Кинетические трудности при твердофазном взаимодействии в системе  $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{C}$  в значительной мере снижаются газовой фазой, не определяющей однако всех особенностей процесса [76, с. 265, 77, 78].

Интерес к комбинированному восстановлению оксидов металлов следует связывать прежде всего с возможностями использования сравнительно дешевых газообразных и твердых восстановителей и со значительно более высокими скоростями протекания процесса, чем в случае отдельного их использования при восстановлении оксидных соединений металлов. Это можно отнести к относительно легковосстанавливаемым элементам, таким как молибден, вольфрам, никель и др. [79-81].

Приведенные способы получения легирующих материалов на основе молибдена связаны с потерями молибдена в газовую фазу. Применение  $\text{KMnO}_4$  для легирования молибденсодержащих сталей вызвало резкое ухудшение технико-экономических показателей выплавки и передела этих сталей. Это связано прежде всего с высокой летучестью  $\text{MoO}_3$  и снижением степени усвоения молибдена, а также с увеличением расхода ванадия, хрома, марганца и других ценных легирующих элементов, уменьшением выхода годного из-за снижения пластичности стали [82 с. 74, 83].

Зависимость скорости испарения от разности концентрации паров  $\text{MoO}_3$  на фазовой границе и в газовом потоке выражается уравнением

$$i = D \cdot dc/dx,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  
 $dc/dx$  – градиент концентрации паров  $\text{MoO}_3$ .

Энергия активации процесса испарения  $\text{MoO}_3$  равна 164012,8 Дж, что на 16736 Дж больше теплоты испарения (147276,8 Дж). Даже при малых скоростях потока газонесителя скорости испарения чистой трехоксида молибдена, полученные Файзером, достаточно высоки и возрастают от 12,3 кг/(м<sup>2</sup>·ч) при 1173 К до 109 кг/(м<sup>2</sup>·ч) при 1373 К, что свидетельствует о высокой летучести высших оксидов молибдена. Реальные значения скорости испарения (L), полученные Л.В. Белявским [84, с. 96], того же порядка, что и определенные Файзером [85, с. 81].

Полученные в работах результаты исследований позволили повысить показатели усвоения молибдена и других элементов при выплаке стали [8, 86-88], однако потери молибдена достаточно велики и в лучшем случае составляют 12...18 % мас.

В работе [89, с. 8] сделана попытка систематизации результатов термодинамических исследований в системе Mo-O-H-C для установления условий восстановления молибдена и молибденсодержащих сплавов. Результаты предварительного анализа этой системы [90], выполненному по правилу фаз Гиббса показывают, что в области протекания процессов восстановления стабильными могут быть фазы Mo,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , C, CO,  $\text{CO}_2$  между которыми могут протекать независимые реакции [91, с. 9].

Кривые, рассчитанные по реакциям между газообразными и твердыми реагентами позволили построить диаграмму равновесия в системе Mo-C-O-H при P=0,1 МПа, которая представлена на рис.1.1 [92].

Основное отличие этой диаграммы от аналогичной для железа состоит в том, что карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  имеет существенно большую термодинамическую стабильность, чем  $\text{Fe}_3\text{C}$  и поэтому становится возможным восстановление оксида непосредственно до карбида, минуя стадию металлической фазы.

При более высоких температурах появляется область стабильности молибдена, а область стабильности  $\text{Mo}_2\text{C}$  выклинивается. При восстановлении водородом практически существует одна кривая – линия восстановления монореакции, разделяющая область устойчивости Mo и  $\text{MoO}_2$ .

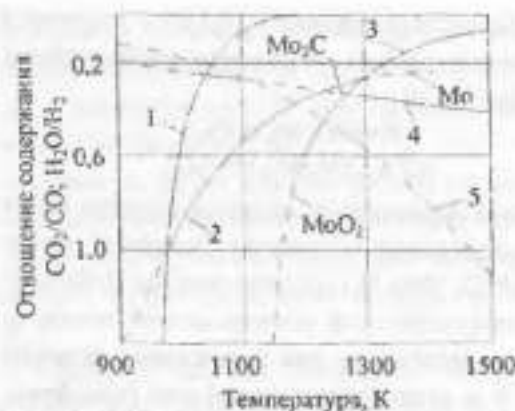
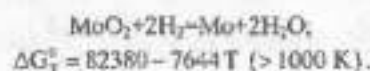


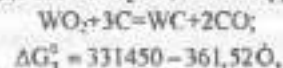
Рисунок 1.1 – Диаграмма равновесия в системе Mo-O-H-C



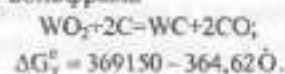
Таким образом, по мнению авторов работы [90] термодинамическую схему восстановления оксидов молибдена на основании приведенной диаграммы можно представить в виде



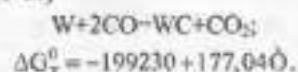
Острик П.Н. и Гасик М.М. [93] считают, что по виду система W-C-O-H аналогична приведенной выше и отличается только значениями температур, состава газовой фазы и типом карбида WC. При общем давлении  $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 101 \text{ кПа}$  и температурах ниже 1108 К восстановление протекает до монокарбида вольфрама



а выше 1108 К – до вольфрама



Однако при достаточно низком  $\text{CO}_2/\text{CO}$  в равновесной газовой фазе может протекать реакция вторичного карбидообразования (так как и в системе Mo-C-O-H)



Для этих систем характерным является влияние величины внешнего давления на изменение положения "тройной" точки Mo-Mo<sub>2</sub>C-MoO<sub>2</sub> или W-WC-WO<sub>2</sub> [90]. По мнению авторов работы [92] условия определяющие координаты этой инвариантной точки, можно получить аналитическое выражение для нахождения величины P по заданной величине T и активностью молибдена (вольфрама)  $a_{\text{Mo}}$  ( $a_{\text{W}}$ ). Для системы (рис.1.1.) численное значение P\* (выше 1000 К) имеет вид

$$P^* = \exp\left(-\frac{26450}{T^*} + 20,855\right) \left(1 + \exp\left(-\frac{1213}{T^*}\right) - 0,091\right) / a_{\text{Mo}}^{1/2} / a_{\text{O}_2}^{5/2}.$$

Таким образом, в системе (Mo, W)-C-O-H в отличие от Fe-C-O-H, склонность к карбидообразованию выражена сильнее, и восстановление оксидов MoO<sub>2</sub> (WO<sub>2</sub>) возможно непосредственно до карбидов Mo<sub>2</sub>C (W<sub>2</sub>C). Следовательно, для получения безуглеродистых продуктов молибдена и вольфрама необходимо использовать более высокие температуры [85, с. 97].

При более глубоком анализе рассмотренных систем равновесия [90, 93, 94] и ряда обобщающих выводов сделанных в работе [92] с точки зрения наибольшей целесообразности практического их использования необходимо отметить следующее:

1. Диаграмма равновесия в системе Mo-O-C-H более совершенна по сравнению с аналогичными диаграммами с Mo так, как учитывает соотношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , следовательно, реакцию металлизации молибдена, имеющее практически всегда место при использовании конвертированного природного газа.

2. Диаграмма равновесия в системах Mo(W)-O-C-H не содержит кривых экзотермических реакций взаимодействия высших оксидных соединений молибдена (вольфрама) с твердыми и газообразными восстановителями, которые протекают в области низких температур и являются определяющими в формировании баланса систем.

3. Ввиду высокой скорости сублимации высших оксидных соединений молибдена (вольфрама) при нагреве изменяется долевое соотношение фаз, а следовательно, не учитываются реакции на границе раздела "газ-конденсированные фазы".

4. Из диаграмм не видно влияние железа на равновесие системы при его взаимодействии с газовой и конденсированными фазами, данные которых крайне необходимы при формировании потребительских свойств продуктов восстановления на основе молибдена (вольфрама).

5. При переходе высших оксидных соединений молибдена (вольфрама) к низшим существует множество промежуточных оксидов, а область и условия их существования на диаграммах равновесия Mo(W)-O-C-H отсутствуют, что исключает возможность использования диаграмм при анализе механизма фазовых превращений при восстановлении.

6. С позиции решения проблем потерь молибдена (вольфрама) в газовую фазу и регулирования остаточного углерода в металлизированных продуктах большую значимость приобретает влияние величины внешнего давления на положение "тройной" точки Mo-Mo<sub>2</sub>C-MoO<sub>2</sub> (W-WC-WO<sub>2</sub>) в отличие от предложенных [92, 93], аналогичной точки с низшим оксидом молибдена (вольфрама) MoO<sub>2</sub>(WO<sub>2</sub>), который не обладает заметной летучестью в области исследуемых температур [85, с. 76].

Наряду с множеством преимуществ получения продукции на основе черных металлов методами порошковой металлургии в гетерогенных системах [69, с. 37, 90, 95, с. 128, 96, с. 192-198, 97, с. 141], а в последние годы тенденцией к созданию безотходных технологий производства легирующих материалов и легированных порошков [92, 98] имеется целый ряд объективно влияющих факторов, которые ограничивают области использования преимуществ этого направления по следующим причинам:

- основная часть металлопродукции (более 95 %) производится плавкой, что связано с огромными затратами всех видов ресурсов по радикальному переоснащению действующих производств, а это, на

данном этапе развития исключено из-за отсутствия источников финансирования;

- способы рафинирования металла от сопутствующих вредных примесей серы и фосфора наиболее эффективны в системе жидкофазных реакций;

- производительность основных фондов порошковой металлургии неизмеримо мала по сравнению с образующимися объемами отходов и вторичных сырьевых ресурсов в "большой" металлургии и др.

В отсутствие возможности решения задач проведения окислительно-восстановительных процессов и рафинирования получаемого продукта от вредных примесей в гетерогенной системе многие исследователи пользуются испытанными практикой способами в системах жидкофазных реакций. Однако термодинамический анализ реальных металлургических расплавов, математическое моделирование процесса, осложнены параллельным протеканием множества реакций с различной скоростью во взаимопротивоположных направлениях и влияния значительного количества факторов, долевое участие каждого из них установить не всегда удается [1, 76, с. 360, 99, 100, 101]. Поэтому многие из исследователей в зависимости от решаемых задач "идеализируют" изучаемые системы выделением, по их мнению, определяющих факторов, рассматривая ограниченное количество параметров. Это позволяет упростить систему и приблизить искомые величины к реальным. Наибольшее распространение при более глубоком термодинамическом анализе получили парные и тройные системы [4, с. 104, 102, с. 63, 76, с. 231, 101]. Из-за противоречивости экспериментальных и литературных данных разных авторов проводят углубленные термодинамические исследования равновесия для установления механизма отклонения ожидаемых и фактических результатов, примером которого может служить исследование системы "углерод-кислород" в жидком железе [94].

По данным работы [95, с. 20, 96, с. 97], сухой водород химически не взаимодействует с молибденом вплоть до температуры плавления и не образует устойчивых гидридов. При комнатной температуре молибден инертен к водороду, однако с повышением температуры наблюдается некоторое поглощение водорода. Растворимость водорода

в твердом молибдене менее 0,0001 % мас. [95, с. 20], однако молибден способен адсорбировать и удерживать на своей поверхности значительное количество водорода. При атмосферном давлении в интервале температур 673-1973 К растворимость водорода изменяется в пределах 0,00002-0,002 % мас.

При понижении давления растворимость водорода понижается пропорционально квадратному корню из величины давления. Водород, поглощенный молибденом, легко удаляется в вакууме при температуре более 1273 К.

В связи с отсутствием практически взаимодействия молибдена и его сплавов с водородом и другие свойства, описанные в работе [97, с. 264], которые проявляются в системе Мо-Н, по-видимому, и определили практическое применение водорода в качестве восстановителя оксида молибдена во многих странах, выпускающих молибденовую продукцию. Физико-химические условия восстановления молибденового ангидрида подробно описаны в работах [68, с. 134, 97, с. 268, 98]. Несмотря на обнаружение нескольких промежуточных оксидов молибдена ( $Mo_8O_{23}$ ,  $Mo_7O_{26}$ ,  $Mo_{17}O_{47}$ ,  $Mo_4O_{11}$ ), исследование процесса восстановления  $MoO_3$  водородом [97, с. 265] показали, что  $MoO_3$  переходит непосредственно в  $MoO_2$  которая восстанавливается до молибдена. Исследователи полагают, что  $Mo_4O_{11}$  и, возможно, остальные промежуточные оксиды образуются в результате вторичного взаимодействия  $MoO_3$  с  $MoO_2$ .



Восстановление  $MoO_3$  до  $MoO_2$  водородом сопровождается значительной убылью энергии Гиббса ( $\Delta G_{293}^\circ = -92,2$  кДж) и проходит при низких температурах и высокой влажности водорода, равновесие сохраняется при весьма больших значениях константы равновесия с температурой. Реакция восстановления  $MoO_3$  водородом до молибдена эндотермична; экспериментально полученная зависимость константы равновесия реакции  $K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$  от температуры может быть выражена уравнением [68, с. 136]

$$\log K_p = -\frac{10250,8}{T} + 7,029.$$

Основные выводы Хегедюша хорошо согласуются с данными Роде и Лысанова, которые изучали восстановление триоксида молибдена водородом термографическим и термогравиметрическими методами, обнаружили лишь две стадии восстановления, отвечающие образованию  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}$ . При температурах ниже 773 К продукты восстановления представляют собой смесь  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$  выше 773 К – смесь  $\text{MoO}_2$  с  $\text{Mo}$ .

Торможение процесса вблизи завершения первой ступени восстановления  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  вероятно, объясняется эндотермичностью второй стадии восстановления  $\text{MoO}_2$  до  $\text{Mo}$  [68, с. 134, 99].

Хегедюш с сотрудниками [85, с. 264] предложил более сложное объяснение механизма торможения реакции восстановления. По мнению авторов, уже вблизи торможения возможно образование наряду с  $\text{MoO}_2$  и  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , а также и молибдена (аморфного или  $\beta$ - $\text{Mo}$ ). В этом случае торможение может быть вызвано протеканием превращения аморфного молибдена в кристаллический или трехфазными реакциями между  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{Mo}$  или  $\text{Mo}_4\text{O}_{26}$  и  $\text{Mo}$  с образованием  $\text{MoO}_2$ .

При дальнейшем повышении концентрация  $\text{MoO}_2$  в промежуточные оксиды восстанавливаются до металла, что отвечает второй стадии восстановления [85, с. 266].

Важная особенность металлизации оксидов молибдена: получение металла технической чистоты не лимитируется в данном случае твердыми растворами, так как процесс восстановления практически развивается в области существования оксидных фаз.

По данным В.П. Елютина и Ю.А. Павлова [68, с. 136], при восстановлении водородом оксид молибдена претерпевает следующие изменения:



Однако основными следует считать две стадии. Первая: быстрое восстановление по экзотермическим реакциям  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ ; вторая: термодинамически более трудным этапом является восстановление диоксида молибдена до металла ( $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ ) по эндотермической реакции. Константа равновесия реакции восстановления водородом увеличивается с температурой сравнительно медленно, что является следствием наибольшего теплового эффекта. Рост константы равновесия с температурой указывает на то, что с целью получения

большого выхода продуктов, восстановление высших оксидов необходимо вести при повышенных температурах.

Водород как восстановитель в практике получения тугоплавких металлов широкого распространения не получил, так как будучи в молекулярной форме, он обладает сравнительно невысоким сродством к кислороду, производство его дорогое и требует специальных дополнительных мер с точки зрения техники безопасности. Водород применяется лишь для восстановления оксидов при производстве порошкообразного молибдена [85, с. 268].

Восстановление оксидных соединений металлов, осуществляемое за счет присутствия в системе твердого углерода, принадлежит к группе важнейших металлургических процессов. Авторами многих работ уделяется большое внимание изучению механизма восстановления оксидов тугоплавких металлов углеродом как универсального восстановителя, и в числе их, восстановление кислородных соединений молибдена [100, с. 556].

В работе В.П. Елютина и Ю.А. Павлова [101] предполагается механизм углеродотермического восстановления триоксида молибдена путем его предварительной сублимации и последующего взаимодействия активных парообразных частиц-радикалов с твердым восстановителем. Предложенный механизм предполагает перенос не восстановителя к оксиду, а оксида к восстановителю. Таким образом, кристаллическая решетка образующейся в результате восстановления фазы как бы отделена от исходной, материнской решетки. Такое состояние возможно на начальной стадии процесса [100, с. 130].

Авторы работы [101], изучавшие механизм восстановления триоксида молибдена углеродом (газовой сажей), показали, что восстановление протекает в две отчетливо выявляемые стадии – восстановление  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ , а затем  $\text{MoO}_2$  до молибдена.

В процессе восстановления кислородных соединений молибдена происходит сублимация триоксида и перенос ее к поверхности восстановителя, если даже нет прямого его контакта с оксидом [101].

Первая стадия восстановления  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$  представлена схемой:

1. Сублимация триоксида молибдена с образованием парообразующих частиц, находящихся в активном состоянии.

2. Перенос активных частиц  $\text{MoO}_3$  к восстановителю и адсорбция их на его поверхности.

3. Химическое воздействие оксида и углерода с образованием низшего оксида и десорбция  $\text{CO}_2$  с поверхности восстановителя.

Вторая стадия – восстановление  $\text{MoO}_3$  до молибдена – протекает в интервале температур 1073...1173 К. По мнению авторов работ [100-105], прямое воздействие  $\text{MoO}_3 + \text{C}$  не играет существенной роли и суммарная скорость реакции определяется десорбцией образующихся оксидов и диоксида углерода.

Увеличение скорости газа-носителя и температуры ускоряет процесс десорбции, причем влияние температуры более заметно. Такое же влияние оказывает и вакуум [84].

Первая стадия экзотермическая  $\Delta H \approx -40,16$  кДж/моль. Промежуточные оксиды появляются между  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$  лишь при медленном восстановлении  $\text{MoO}_3$  при низких температурах 693...773 К [97, с. 137, 106, с. 520], хотя авторы работ [67, с. 258] их не обнаружили вообще. Вторая стадия протекает по эндотермическим реакциям. В работе [101] показано, что при восстановлении  $\text{MoO}_3$  оксидом углерода в присутствии твердого углерода происходит не регенерация оксида углерода, а, наоборот, распад на диоксид и графит, причем максимальная скорость распада наблюдалась при 823 К.

При взаимодействии  $\text{MoO}_3$  с углеродом при 823 К в потоке  $\text{CO}$  содержание  $\text{CO}_2$  составляло 40 % и не изменялось существенно в течение всего эксперимента. Ускоряющее действие смесей  $\text{MoO}_3$  с углеродом на реакцию распада  $\text{CO}$ , по-видимому, связано с переносом оксидных частиц на восстановитель и разрушением слоя  $\text{CO}$ , адсорбированного на поверхности частиц графита. Химическое взаимодействие частиц оксидов с молекулами  $\text{CO}$  приводит к освобождению поверхности связи от монооксида  $\text{CO}$ .

Исследования влияния скорости потока газоносителя на процесс взаимодействия оксидов молибдена с углеродом показали, что увеличение скорости потока инертного газа (гелия) ускоряет взаимодействие исследованных оксидов с углеродом [101].

Процесс получения ферромolibдена карботермическим способом широкого практического распространения не получил, так как связан со значительными потерями молибдена в газовую фазу и определенными трудностями в рафинировании сплава от углерода. На некоторых зарубежных предприятиях углеродовосстановительный процесс используется для выплавки ферромolibдена на блок [106, с. 521, 107, с. 314].

1.4 Сравнительный анализ безотходных технологий получения и использованием губчатых и порошковых легирующих материалов и лигатур

Характерной закономерностью в динамике роста мирового производства стали прослеживается ее структурные изменения в сторону опережающих темпов развития качественных сталей по отношению к массовым. Примером может служить сталеплавильное производство США, которое после 1981 г. достигло самого высокого уровня – с 94,7 млн. т. в 1996 г. до 99,5 млн. т. в 2006 г. Причем этот рост вызван производством стали в электропечах, а доменное производство оставалось на прежнем уровне.

Данные тенденции отчетливо прослеживались и в отечественном металлургическом производстве до образования СНГ. Так, выплавка электростали на предприятиях отрасли за период 1985-1989 гг. возросла на 34 %; при этом доля ее в общем объеме производства в 1989 г. составила 8,8 %. Мировой уровень производства электростали достиг 27 % общей выплавки стали, а в Японии превысил 30 %. Отмечается, что в США, располагающих, как и страны СНГ, значительными ресурсами лома, доля электростали в 2000 г. составила около 40 % [108, 109].

В Украине на долю стали, полученной в электропечах, приходится 5...7 % общего объема производства с увеличением ее к 2010 г. всего лишь до 11...12 % [110]. Поэтому для равноправного партнерства на мировом рынке повышение качества, а также ресурсо- и энергосбережение является неоспоримым условием [47, 111-113].

Становится очевидным, что одна из ведущих отраслей промышленности – металлургия, уже не может ориентироваться на развитие

традиционного потенциала теми темпами, которые наблюдались ранее, так как поставки ферросплавов и легирующих материалов на основе тугоплавких элементов в Украину за последние годы сократились. В этой связи ресурсосбережение и разработка новых видов продукции на действующих мощностях, позволяющих повысить эффективность и расширить область их пользования, являются главными факторами в решении задач, выдвигаемых современными условиями.

Стратегия ресурсосбережения предполагает отказ от однократного использования вовлекаемых и оборот ресурсов. В этом направлении приоритет принадлежит одному из материально-энергоемких производств – металлургии тугоплавких и редких металлов и лигатур на их основе. Практический опыт формирования безотходных технологий свидетельствует о высокой их эффективности [114].

Высокие темпы роста выпуска специальных сталей могут быть обеспечены лишь при условии одновременного увеличения производства соответствующих им легирующих материалов и улучшения их качества, причем для радикального изменения структуры в пользу специальных сталей наращивание объема легирующих материалов должно осуществляться опережающими темпами [108, 109].

В настоящей работе на основе теоретических исследований, анализа результатов отечественной и зарубежной науки и практики, а также технико-экономических показателей разработанных и длительное время используемых в промышленном производстве собственных технических решений, сделана попытка выработки экономической стратегии и тактики ресурсо- и энергосбережения в металлургии тугоплавких легирующих материалов.

Решение поставленных проблем может быть осуществлено только путем разработки и внедрения в производство прогрессивных технологий получения легирующих материалов с особыми, наперед заданными потребительскими свойствами, удовлетворяющими значительно возросшим требованиям сталеплавильного производства. Среди наиболее дорогостоящих и распространенных классов специальных сталей большим спросом у потребителей пользуются инструментальные легированные, быстрорежущие и нержавеющей стали [92, 115-117]. Отечественная металлургия располагает производственными мощностями для удовлетворения внутреннего спроса и поставок металлопродукции

из этих сталей на внешний рынок при условии обеспечения ее ферросплавами и легирующими материалами. Ведущее место в этом принадлежит ферросплавам, содержащим элементы «стратегической четверки» и никелю, который используется обычно с хромом, ванадием, кобальтом и другими элементами.

Перспективные зарубежные научные разработки и практика свидетельствуют о том, что предпочтение отдается процессам получения металлизированных концентратов на основе тугоплавких элементов в виде брикетов или таблеток [118-120]. В этом смысле порошковая металлургия обладает огромными потенциальными возможностями для создания экономичных и высококачественных материалов; ее процессы, как правило, протекают при температурах на 20-30 % ниже температуры плавления, тем самым обеспечивая возможность экономии энерго-ресурсов. В планировании ведущих производств, специализирующихся на выпуске легирующих материалов и выплавке сталей с их применением, эти факторы являются решающими [121].

Среди многообразия взаимосвязанных аспектов перестройки структуры металлургии целесообразно выделить в качестве исходных следующие направления: исключительно важную роль факторов ресурсосбережения, что означает, прежде всего, глубокие качественные изменения в технологической и организационной структуре предприятия и переделов при возможном сокращении объемов производства; ускоренный качественный рост и качественное совершенствование наукоемких производств на базе так называемых высоких технологий [122, 123].

Любая организационно-структурная перестройка отрасли или отдельно взятого предприятия невозможна без наиболее совершенной аппаратно-технологической основы и качества производимой продукции. С этой точки зрения наиболее предпочтительным направлением является производство металлизированных легирующих материалов на основе тугоплавких элементов. Представляется обоснованной в ближайшие 10-15 лет стратегия инвестирования строительства новых и реконструкции действующих производственных мощностей, специализирующихся на выпуске тугоплавких легирующих материалов, освоение производства достаточно испытанных продуктов ме-

таллизации рудного сырья [114, 116]. В зависимости от состава исходного сырья, его качества, технических возможностей переработки и назначения областей применения продуктов металлизации возможны различные варианты аппаратурно-технологического оснащения производства и качества целевых легирующих материалов. Неоспоримым условием перспективности данного направления в металлургии тугоплавких легирующих материалов является достаточно высокая экономическая эффективность производства новых видов продукции с наперед заданными эксплуатационными свойствами и использования их в сталеплавильном процессе по сравнению с традиционными рудно- и металлотермическими методами производства ферросплавов и редких металлов [114, 118-120].

Подтверждением вышесказанного подхода в решении стратегических проблем ресурсосбережения может служить опыт технологии производства металлизированного молибденового концентрата (губчатого ферромolibдена) [124, 125]. Высокий удельный экономический эффект использования губчатого ферромolibдена при выплавке специальных сталей и длительная эксплуатация технологии (более 13 лет) на оборудовании основного цеха завода цветной металлургии обосновывают целесообразность развития выбранного направления [125].

За этот период осуществлялось совершенствование технологии производства нового легирующего материала [126], повышение качества продуктов металлизации и рафинирования металлического молибдена и расширения областей их применения [127]. Положительные результаты получены при разработке технических решений по интенсификации и процесса металлизации оксидов молибдена. Параллельно разработаны технологические параметры получения губчатого ферровольфрама [128]. Технические решения, направленные на интенсификацию процесса металлизации, позволили повысить удельную производительность печных агрегатов в 1,3-1,5 раза по сравнению с аналогичным процессом в шахтной печи за счет прямого подвода тепловой энергии в реакционную зону, выход по ведущим элементам близко к 100 %, снижение удельного расхода электроэнергии в 1,9...2,2 раза [128]. Во избежание потерь молибдена и вольфрама в газовую фазу (в виде их высших оксидных соединений) процесс

осуществляют в две стадии: вначале при относительно низких температурах 923...1223 К в течение 4...9 ч, а затем, когда брикеты содержат смесь низших оксидов Mo и/или W, осуществляется довосстановление при температуре 1373...1723 К в течение 2...6 ч.

Дальнейшим развитием этого направления в отечественной металлургии является разработка и внедрение технологий производства хромосодержащих брикетов для легирования стали [129]. Прямое легирование стали 40ХЛ из брикетов с содержанием ведущего элемента 35,5 % обеспечивает его усвоение расплавом стали более чем на 96 %. При выплавке сталей марок 20-40Х12, 40Х13, 95Х18, Х12М4Ф и 4Х5МФС в дуговой печи ДСП-25 с применением хромосодержащих брикетов в различные периоды плавки усвоение хрома составляет 82...93 %, что на уровне стандартных ферросплавов или превышает таковое. Однако себестоимость передела производства нового легирующего материала на 30...40 % ниже, чем в рудотермическом производстве феррохрома. Получение легирующих материалов методами порошковой металлургии может быть положено в основу проектирования новых производственных мощностей [120]. Однако из-за отсутствия достаточных объемов финансирования перспективные технические решения могут быть осуществлены в будущем периоде после экономического спада. Некоторые из них могут внедряться на высвободившихся мощностях после существенной доработки с понижением эффективности выпуска целевой продукции.

В тактическом плане целесообразно использование имеющихся резервов в действующих производствах. К числу таковых в металлургии тугоплавких легирующих материалов следует отнести достаточно надежные и эффективные технологии получения металлизированных паспортных материалов и сплавов для легирования и раскисления сталей [130, 131]. В случае использования в качестве исходного сырья окалины, стружки, металлообрезки, циклонной пыли и других видов техногенных отходов, не загрязненных сопутствующими вредными примесями серы, фосфора, масла с экономической точки зрения более предпочтительным является направление получения металлизированных материалов. В действующих производствах эти методы предварительной переработки отходов ограничены наличием неза-

грязненных отходов. Наиболее условия для использования технологий металлизации отходов имеются в специализированных цехах, например, в порошковом производстве быстрорежущих сталей [130].

Основные объемы образующихся металлооксидных отходов на переделах при обработке металла давлением и подготовке товарной продукции, как правило, загрязнены вредными примесями (маслами, эмульсиями). Для их переработки наиболее приемлемые способы рафинировочной плавки [130]. При переработке этих видов отходов утилизируются такие ценные элементы как молибден, вольфрам, кобальт, ванадий и хром. При этом, использование этих методов переработки отходов позволяет при выплавке сталей снизить угар раскислителей [131].

Большую экономическую выгоду представляет утилизация ведущих элементов из отходов прецизионных сплавов на никелевой основе [132, 133]. Этот класс сплавов в качестве ведущих элементов, как правило, содержит никель в сочетании с молибденом, кобальтом, хромом и другими ценными металлами.

Общей технической закономерностью предложенных решений, как в стратегическом, так и в тактическом направлениях, является механизм фазовых и вещественных превращений, протекающих на пути к восстановленной форме присутствия элементов. На всех стадиях восстановления процесса и рафинировочной плавки в среде с избыточным раскислителем образуются фазы и вещества, не обладающие заметной летучестью, а это, в свою очередь, обеспечивает безотходность при получении новых легирующих и раскисляющих материалов и минимальные потери тугоплавких элементов при легировании расплава стали. К числу таких фаз и соединений следует отнести сложные оксиды типа  $FeWO_4$ ,  $(Fe,Cr)_2O_3$  и сложные карбиды на основе железа типа  $Fe(O,C)$  с твердыми растворами молибдена, вольфрама, хрома, ванадия и кобальта, сложные карбиды типа  $(Fe,W)C$ ,  $Fe_2W_3C$ ,  $(Fe,Mo)C$ , простые карбиды  $W_2C$ ,  $Mo_2C$ ,  $VC$ ,  $Fe_3C$ , интерметаллиды типа  $FeNi$ , силициды и карбосилициды типа  $Fe_3Si_3$ ,  $WSi_2$ ,  $FeSi$ ,  $Fe_3Si_2C$  и другие [133]. Технологическая возможность осуществления процессов получения и использования тугоплавких легирующих элементов в среде с пониженным окислительным потенциалом обеспечивает значительное снижение угара дорогостоящих

металлов, тем самым обосновывая экономическую целесообразность развития этих направлений.

Так, легирование быстрорежущей стали КММ [124] повышает усвоение хрома, молибдена, вольфрама и ванадия на 4...10% и обеспечивает сокращение времени легирования расплава молибденом в 7...8 раз по сравнению со стандартным ферромolibденом за счет увеличения скорости растворения молибдена, имеющего губчатое (пористое) строение [125].

Хром является одним из наиболее распространенных легирующих элементов. Формальный термодинамический анализ в системе  $Cr-O-C$  показывает большую вероятность протекания карбидообразования над процессами восстановления хрома из его оксидов [134, 135]. При руднотермическом производстве стандартного высокоуглеродистого феррохрома в количестве 6,5...8,0% мас. и в расплавленном продукте углерод связан в сложные карбиды типа  $(Fe, Cr)_{23}C_6$ ,  $(Fe, Cr)_7C$  и  $(Fe, Cr)_7C_3$ , в которых хром и железо могут замещать друг друга в решетке карбида [136].

Авторы работы [137], изучавшие механизм комбинированного восстановления железа и хрома в квазибинарной оксидной системе показали механизм фазовых и вещественных превращений на пути к восстановленной форме. Установлено, что образование хрома и железа протекает через образование карбидной фазы и последующее ее разрушение в результате взаимодействия с оксидом хрома до получения твердого раствора хрома и железа. Оксид хрома восстанавливается до сложного тригонального карбида параллельно с восстановлением востита. Восстановление феррохрома с образованием карбидов хрома идет без предварительного распада  $FeCr_2O_4$  на отдельные оксиды. Начало восстановления хрома до металла с растворением его в железе характеризуется восстановлением значительной части последнего. Подтверждено образование твердого раствора феррохромита типа внедрения [137]. Этот механизм учтен при разработке способа получения низкоуглеродистых порошков сталей и сплавов, высоколегированных хромом [138-140].

В работе [141] выполнен термодинамический анализ реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом в системе  $W-O-C$ .

Наиболее вероятны и представляют практический интерес термодинамические равновесия реакций образования  $WO_2$ , реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом, карбидом углерода и монооксидом углерода.

Анализ реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом позволяет предположить: реакция образования диоксида из триоксида вольфрама является определяющей в рассмотренной системе и зависит от действия внешних факторов – температуры и давления,  $p_{CO} > p_{CO_2}$ ; протекание реакции восстановления диоксида до вольфрама свободного зависит как от внутренних, так и от внешних факторов. В зависимости от температуры и давления при восстановлении оксидов вольфрама углеродом продукты реакций могут содержать диоксид вольфрама, вольфрам свободный и карбид вольфрама. Аналогичная картина наблюдалась при восстановлении молибдена.

Для математического моделирования равновесия в системе W-O-C в интервале температур 300...2100K разработана общая программа расчетов  $\Delta G$ ,  $\lg K$ ,  $K_p$  и  $T_p$ . Для повышения точности расчетов и для сравнения с аналогичными исследованиями по молибдену  $\Delta C_p \cdot dT$  и  $\Delta C_p \cdot dT/T$  впервые использовали метод Симпсона [142].

Результатом модельных исследований является диаграмма равновесия в системе W-O-C, на которой отчетливо выделяются семь областей существования конденсированных и пять фигуративных точек, отражающих состояние системы в координатах  $p_{CO}$ -T. Из диаграммы следует, что все превращения в системе протекают через образование следующих фаз:  $WO_3$ ,  $WO_2$ , WC, W.

При легировании быстрорежущей стали Р6М5К5 вольфрамом металлизированного концентрата в дуговой печи ДСВ-18 вместо стандартного ферровольфрама повышается его усвоение на 4...7% за счет скорости растворения вольфрама в расплаве стали. Сокращение длительности плавки на 25...40 мин. обеспечивает снижение угара молибдена, хрома, ванадия на 4...10% [142].

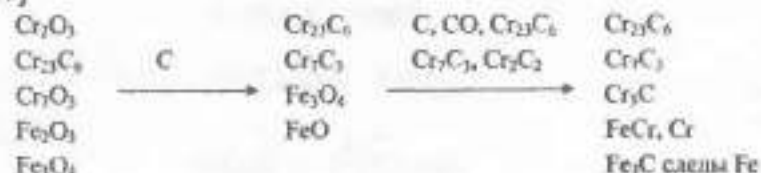
Исследованы способы повышения качества металлизированного вольфрамового концентрата: вакуумно-термическая обработка брикетов в изотермическом режиме при  $1373 \pm 10$  K и остаточном давлении 2,66...10,64 Па и рафинирующая плавка в низкотемпературной плаз-

мособразующей смеси [143]. Последний способ повышения качества легирующего материала более эффективный, так как обеспечивает более низкое остаточное содержание вредных примесей в целевом продукте. Так, массовая доля мышьяка уменьшилась в 5-10 раз, сурьмы, олова, свинца, цинка, висмута – в 10...12, 10...14, 5...6, 22...33, 10...15 раз соответственно. Существенно снижается концентрация неметаллических примесей: серы – с 0,21 до 0,017, фосфора – с 0,02 до 0,014%. Плотность нового плавленого вольфрама 14,7...16,3 г/см<sup>3</sup>.

Для удовлетворения потребностей производства прецизионных сплавов требуются нетрадиционные источники сырья и технологические решения по воспроизводству легирующих материалов [144]. В современных условиях особая роль отводится процессам утилизации легирующих элементов из техногенных отходов металлургических и обрабатывающих переделов производства металлопродукции [145, 146].

Легирование стали марок 18-25ХГТ, Х12, Х12МФ, Х12М4Ф, 40Х13, 95Х18 в дуговой печи ДСП-25 хромом из брикетов [129] позволяет исключить использование в технологии выплавки стандартного феррохрома марок ФХ100-ФХ950.

Установлен механизм фазовых и вещественных превращений при углеродотермическом восстановлении ведущих соединений хромовой руды, который в общем виде можно представить в следующем виде [147]



Разработаны основные технологические параметры металлизации окалины прецизионного сплава, легированного никелем и кобальтом, в гетерогенной системе. Получена металлизированная брикетированная окалина плотностью 3,32 г/см<sup>3</sup>, которую использовали в качестве шихтовой добавки при выплавке прецизионного сплава, легированного никелем и кобальтом (28,3 и 17,7% мас., соответственно).

Оптимальный расход, в количестве от 25 до 90 кг/т позволил сократить расходы электролитического никеля и кобальта на 2,4...8,9 % соответственно. Усвоение этих элементов расплавом металла из нового легированного материала колебалось в пределах 93...96 %.

Таким образом, прослеживается отчетливая тенденция в зарубежном и отечественном сталепроизводстве значительного роста объемов к 2010 г., причём преимущественно электростали. Мировой уровень производства электростали достиг 27 % общей выплавки, а в Японии превысил 30 %. В Украине этот показатель 5...7 % с увеличением его к 2010 г. лишь на 11...12 %.

## 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### 2.1 Определение свободной энергии Гиббса в расчетах термодинамическими окислительно-восстановительными реакциями

Каждый из процессов стремится к состоянию равновесия, количественное описание которого в стандартных условиях можно провести с использованием известных соотношений термодинамических функций: разности энергии Гиббса ( $\Delta G_{T,0}^0$ ), энтропии ( $\Delta H_{T,0}^0$ ) и энтальпии ( $\Delta S_{T,0}^0$ ), а также связанной с ними константы равновесия (K) [68, с. 77; 76, с. 16; 100, с. 115; 148, с. 244; 102; 149, с. 93].

С целью повышения точности расчетов в настоящей работе расширен диапазон исследованных температур, увеличено количество рассчитанных реакций и соединений, принимающих в них участие; применены методика и справочные данные, учитывающие влияние изменения теплоемкости реагентов и продуктов реакции с изменением температуры; учтено прохождение полиморфных превращений участвующих в реакции веществ [150, с. 59; 151, с. 84; 152, с. 9; 153, с. 29, 33; 154, с. 9-83; 155, с. 22, 32-33].

Стандартные изменения термодинамических функций связаны между собой и константой равновесия  $K_T$  соотношениями

$$-RT \ln K_T = \Delta G_T^0; \quad (2.1)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0; \quad (2.2)$$

$$R \ln K_T = -\frac{\Delta H_T^0}{T} + \Delta S_T^0. \quad (2.3)$$

Один из представленных в справочниках вариантов выражения зависимости теплоемкости от температуры в большинстве случаев имеет вид

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (2.4)$$

или

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (2.5)$$

Изменение теплоемкости в результате реакции определяется равенством

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2}, \quad (2.6)$$

где  $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$  представляют собой алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой степени  $T$  в выражениях  $C_p = f(T)$  компонентов реакции.

Подстановка в уравнение (2.7) выражения  $C_p$  дает возможность после интегрирования получить зависимости

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p; \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (2.7)$$

$$H_T^0 = H_{T_1}^0 + a_0(T - T_1) + \frac{1}{2}a_1(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}a_2(T^3 - T_1^3) - a_{-2}(T^{-1} - T_1^{-1}); \quad (2.8)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a_0(T - T_1) + \frac{1}{2}\Delta a_1(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta a_2(T^3 - T_1^3) - \Delta a_{-2}(T^{-1} - T_1^{-1}). \quad (2.9)$$

Подобным же путем могут быть получены выражения для температурной зависимости энтропии или изменения ее в результате реакции. После подстановки выражения  $C_p = f(T)$  и  $\Delta C_p = f(T)$  в уравнение (2.7) и интегрирования имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T}; \quad (2.10)$$

$$S_T^0 = S_{T_1}^0 + a_0 \ln \frac{T}{T_1} + a_1(T - T_1) + \frac{1}{2}a_2(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{2}a_{-2}(T^{-2} - T_1^{-2}); \quad (2.11)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \Delta a_0 \ln \frac{T}{T_1} + \Delta a_1(T - T_1) + \frac{1}{2}\Delta a_2(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{2}\Delta a_{-2}(T^{-2} - T_1^{-2}) \quad (2.12)$$

Исходя из этого, температурную зависимость  $\Delta G_T^0$  можно представить уравнением

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 - T \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.13)$$

или

$$\Delta G_T^0 = H_{T_1}^0 - T \Delta S_{T_1}^0 - \int_{T_1}^T dT \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.14)$$

Следует учитывать, что каждое из уравнений для теплоемкости относится к определенному фазовому состоянию данного вещества. Поэтому описанные уравнения могут применяться без дополнительных усложнений только для таких реакций, в которых ни один из компонентов в рассматриваемом температурном интервале не претерпевает изменения агрегатного состояния или полиморфных превращений. В противном случае учитывались тепловой эффект и изменение энтропии фазового перехода, а также возможное изменение температурного хода теплоемкости в точке фазового перехода.

В справочных таблицах и в оригинальных работах результаты определения высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии приводятся также в форме интерполяционных уравнений для  $C_p$ ,  $H_T^0 - H_{T_{298}}^0$  и  $S_T^0 - S_{T_{298}}^0$  и таблиц значений высокотемпературных составляющих энтальпии  $H_T^0 - H_{T_{298}}^0$  и энтропии  $S_T^0 - S_{T_{298}}^0$ , рассчитанных по этим уравнениям для разных температур. На практике обычно, объединяя в каждом из уравнений (2.8), (2.9) и (2.11), (2.12) все члены, содержащие  $T_1$  в одну постоянную (соответственно  $d$  или  $e$ ), приводят уравнения к более простому виду. Для  $T_1 = 298,15^\circ \text{K}$  они запишутся так

$$H_T^0 - H_{298}^0 = a_0 T + \frac{1}{2} a_1 T^2 + \frac{1}{3} a_2 T^3 - a_{-2} T^{-1} + d; \quad (2.15)$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = a_0 \ln T + a_1 T + \frac{1}{2} a_2 T^2 + \frac{1}{2} a_{-2} T^{-2} + e. \quad (2.16)$$

Для многих веществ функции (2.15) и (2.16) известны и заимствовались из соответствующих таблиц справочных данных [150, с. 315]. В таких случаях расчет температурных изменений  $\Delta H_T^0$ ,  $\Delta S_T^0$  и  $\Delta G_T^0$  рассматриваемой реакции проводили по формулам

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i]; \quad (2.17)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i]; \quad (2.18)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i] - T \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i]. \quad (2.19)$$

## 2.2. Построение диаграмм состояния термодинамического равновесия в системах Me-O-C

Зная  $\Delta H_T^0$ ,  $\Delta S_T^0$  и  $\Delta G_T^0$  исходя из формул (2.1-2.3) рассчитывается константа равновесия

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad (2.20)$$

или

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}. \quad (2.21)$$

По численным значениям констант при различных температурах (2.22) рассчитываются парциальные давления газообразных фаз, по которым судят о выходе продуктов реакции и возможности смещения равновесия исследуемых процессов действием фактора давления [151, с.58, 80].

$$K_0 = \frac{P_{I_1}^a \cdot P_{I_2}^b \cdot \dots \cdot P_{I_n}^c}{P_{II}^d \cdot P_{III}^e \cdot \dots \cdot P_{III}^g}. \quad (2.23)$$

где  $P_{I_1}^a \cdot P_{I_2}^b \cdot \dots \cdot P_{I_n}^c$  - произведение парциальных давлений газообразных продуктов реакции;

a, b, ..., c - количество молей газообразных продуктов реакции соответственно;

$P_{II}^d \cdot P_{III}^e \cdot \dots \cdot P_{III}^g$  - произведение парциальных давлений газообразных исходных реагентов реакции;

d, f, ..., g - количество молей газообразных исходных реагентов реакции соответственно.

На основании предполагаемых реакций приведен расчет диаграмм равновесия, которые дают удовлетворительное представление об областях существования исследуемых фаз в зависимости от температуры, парциальных давлений CO и CO<sub>2</sub>, а следовательно, и об оптимальных условиях процесса с целью получения металлизированного продукта с высоким содержанием целевых соединений.

### 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ (MO, W, CO,V)-O-C

#### 3.1 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов молибдена углеродом

Как показано ранее, сродство углерода к кислороду с повышением температуры увеличивается, что создает условия для эффективного использования углерода, как восстановителя.

Выявлено, что вероятность восстановления углеродом оксидов молибдена до чистого молибдена существенно увеличивается при температурах выше 500 К в случае с  $\text{MoO}_3$ , 700 К –  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и 1000 К в случае с  $\text{MoO}_2$  (рис. 3.1). Кривые на рис. 3.1 а-г свидетельствуют о большей стойкости  $\text{MoO}_2$  к восстановлению по сравнению с  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

Моноксид углерода в исследуемой системе является продуктом реакции твердофазного восстановления оксидов молибдена на начальных стадиях процесса. Не исключается газификация углерода свободным кислородом, а также по реакции  $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$  (рис.3.1, реакция 7). Таким образом, появление продукта газификации углерода CO неизбежно приводит к его участию в последующем восстановлении молибдена с его оксидов. Восстановление оксидов молибдена монооксидом углерода сопровождается образованием двуоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Объемы газообразных фаз до реакции и после остаются неизменными, поэтому равновесия предполагаемых реакций могут быть смещены действиями одного из факторов – изменением температуры. Отмечается повышенная вероятность взаимодействия оксидов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  с CO и восстановления до чистого молибдена (реакции 4, 21). Кривая восстановления  $\text{MoO}_2$  монооксидом углерода до Mo (реакция 31) имеет меньшую вероятность.

Отмечена высокая вероятность протекания реакций понижения оксидов (реакции 8, 10-14, 22, 24, 25).

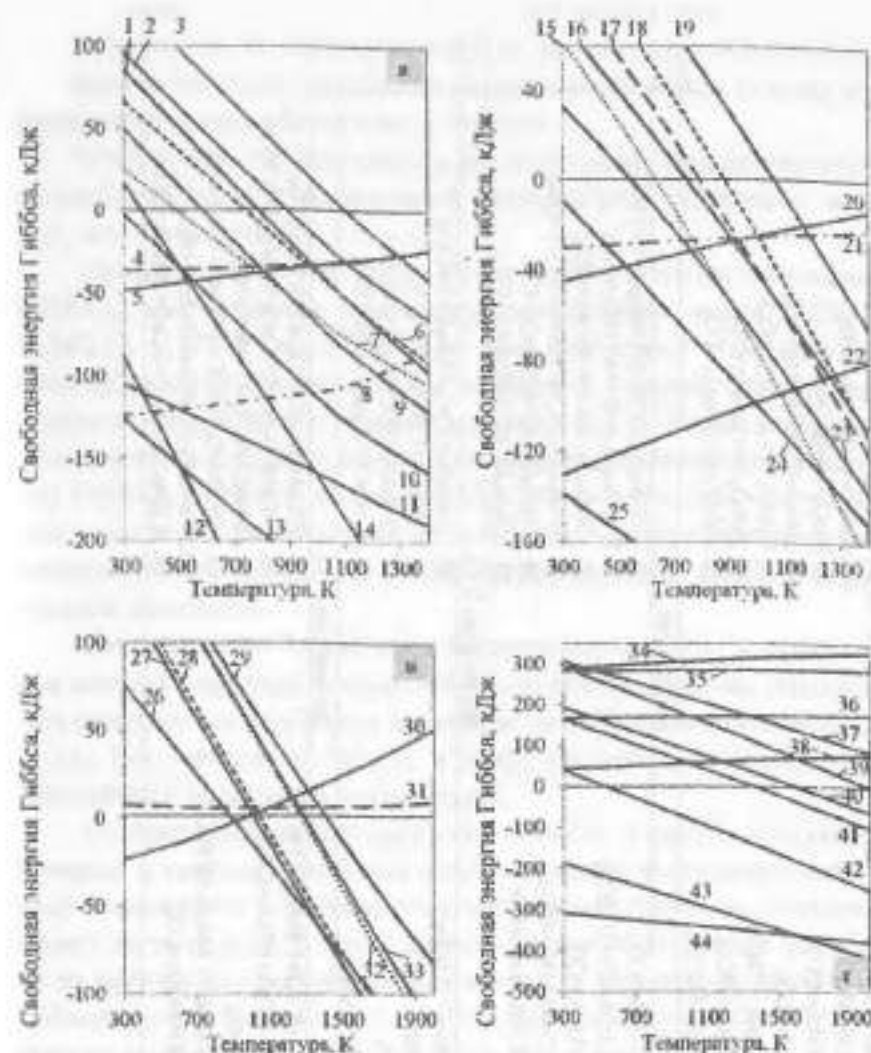
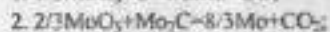
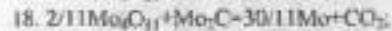


Рисунок 3.1 – Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксидов молибдена  $\text{MoO}_3$  (а),  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (б),  $\text{MoO}_2$  (в) и молибдата кальция (г) от температуры [156]. Реакции (пронумерованы на рисунке) приведены в таблице

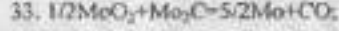
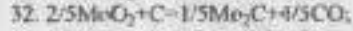
для рисунка 3.1 а



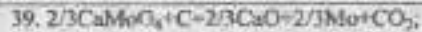
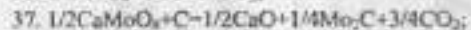
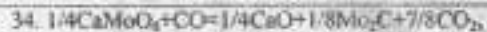
для рисунка 3.1 б



для рисунка 3.1 в



для рисунка 3.1 г



Вероятность протекания реакций восстановления оксидов молибдена углеродом до карбидов при более низких температурах выше, вероятности их восстановления до молибдена металлического. Повышение температуры реакции смещает равновесие в сторону восстановления до молибдена вместо карбида.

Установлено, что вероятность восстановления оксидов молибдена карбидом  $\text{Mo}_2\text{C}$  в исследуемом температурном интервале меньше, чем углеродом (рис. 3.1, а-в).

Проведен расчет реакций углеродотермического восстановления  $\text{CaMoO}_4$ , как основного компонента концентратов марок МДК1 и МДК2 [2, с. 19]. В сравнении со случаем с оксидами молибдена протекание реакций восстановления молибдата кальция монооксидом углерода имеет меньшую вероятность (рис. 3.1, г). Линии данных реакций лежит в положительной части графика. Реакции восстановления  $\text{CaMoO}_4$  карбидом молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  более вероятны, чем углеродом и монооксидом углерода. В остальном прослеживается схожая закономерность со случаем углеродотермического восстановления оксидов молибдена.

Следовательно, существует большая вероятность восстановления высших оксидных соединений молибдена углеродом, монооксидом углерода или карбидами молибдена до низших оксидов  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{MoO}_2$ . Восстановление  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{MoO}_2$  связано с необходимостью дальнейшего повышения температуры.

Подтверждается конкурентоспособность участия монооксида углерода и карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  в качестве восстановителей наряду с реакциями восстановления свободным углеродом. Поскольку имеют место реакции с образованием  $\text{CO}$ , а восстановление молибдена из оксидов его карбидами осложнено, то повышение давления и температуры в зоне реакции способствует смещению равновесия в сторону выхода карбидов молибдена и молибдена свободного.

### 3.2 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов вольфрама углеродом

Установлено, что на начальных стадиях восстановления вольфрама углеродом из его триоксида наиболее вероятно протекание ре-

акций восстановления  $WO_3$  до  $WO_2$  (рис. 3.3), причем реакции 9, 10 с участием в качестве восстановителя WC с повышением температуры до 500...850 К термодинамически более вероятны, чем реакции 5, 7 с углеродом в качестве восстановителя. Эта же закономерность прослеживается и в случае восстановления  $WO_3$  и  $WO_2$  карбидом WC до вольфрама свободного (рис. 3.2, реакции 1, 2; рис. 3.3, реакции 1, 2).

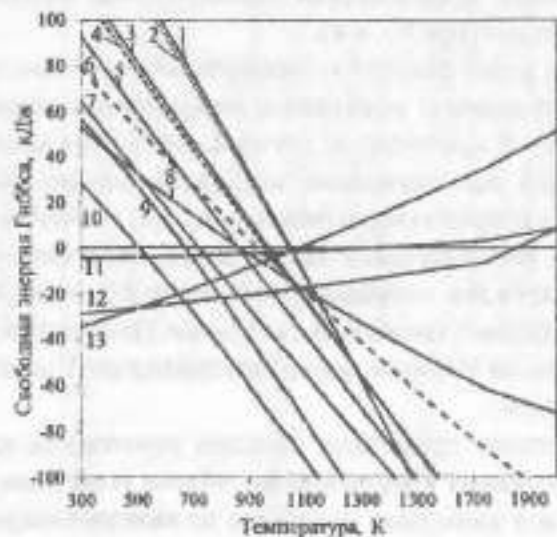


Рисунок 3.2 – Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида  $WO_3$  от температуры

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1. $1/3WO_3 + WC = 4/3W + CO$ ;    | 8. $2/5WO_3 + C = 2/5WC + 3/5CO_2$ ;   |
| 2. $2/3WO_3 + WC = 5/3W + CO_2$ ;  | 9. $3WO_3 + WC = 4WO_2 + CO$ ;         |
| 3. $1/3WO_3 + C = 1/3W + CO$ ;     | 10. $4WO_3 + WC = 5WO_2 + CO_2$ ;      |
| 4. $2/3WO_3 + C = 2/3W + CO_2$ ;   | 11. $1/3WO_3 + CO = 1/3W + CO_2$ ;     |
| 5. $WO_3 + C = WO_2 + CO$ ;        | 12. $WO_3 + CO = WO_2 + CO_2$ ;        |
| 6. $1/4WO_3 + C = 1/4WC + 3/4CO$ ; | 13. $1/5WO_3 + CO = 1/5WC + 4/5CO_2$ ; |
| 7. $2WO_3 + C = 2WO_2 + CO_2$ ;    |  |

С повышением температуры до 850...950 К отрицательные значения свободной энергии Гиббса приобретают реакции восстановления триоксида вольфрама до карбида вольфрама WC (реакции 6, 8). Значения свободной энергии Гиббса реакций восстановления триоксида вольфрама до вольфрама свободного принимают отрицательные

значения в более высоком температурном интервале, чем в предыдущих случаях – 980...1020 К (реакции 1-4). Причем процесс восстановления карбидом вольфрама набирает большую термодинамическую вероятность, чем реакции с использованием углерода в качестве восстановителя при температурах выше 1250 К (рис. 3.2).

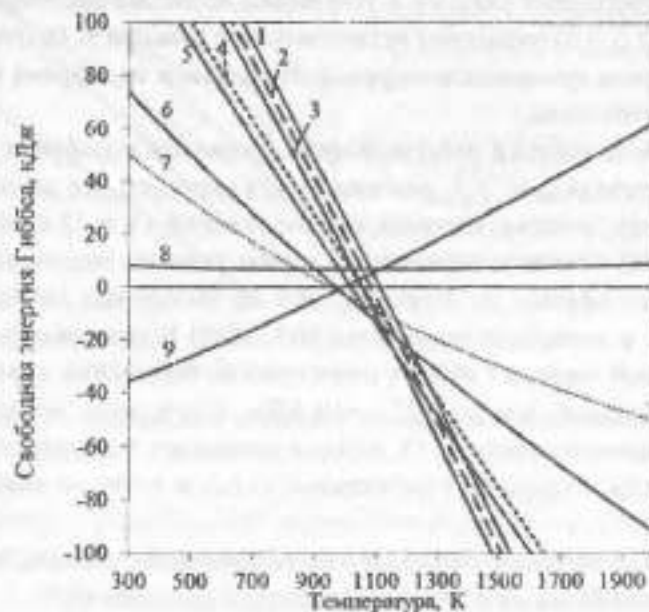


Рисунок 3.3 – Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксида  $WO_2$  от температуры

- |                                 |                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1. $WO_2 + WC = 2W + CO_2$ ;    | 6. $1/3WO_2 + C = 1/3WC + 2/3CO_2$ ;  |
| 2. $1/2WO_2 + WC = 3/2W + CO$ ; | 7. $1/2WO_2 + C = 1/2WC + 1/2CO_2$ ;  |
| 3. $CO_2 + WC = W + 2CO$ ;      | 8. $1/2WO_2 + CO = 1/2W + CO_2$ ;     |
| 4. $WO_2 + C = W + CO_2$ ;      | 9. $1/4WO_2 + CO = 1/4WC + 3/4CO_2$ ; |
| 5. $1/2WO_2 + C = 1/2W + CO$ ;  |                                       |

Однако интенсивность снижения  $\Delta G$ , с повышением температуры у кривых реакций 6, 8 меньше, чем у кривых, характеризующих реакции восстановления  $WO_3$  углеродом до вольфрама свободного (реакции 1-4), что свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования W вместо карбида вольфрама WC с повышением температуры выше 1100 К.

Установлено, что в системе W-O-C процесс карбидообразования в исследуемом интервале температур наиболее вероятен на начальных стадиях взаимодействия ингредиентов и представляет практический интерес с точки зрения возможности участия карбида вольфрама в развитии протекания реакций удаления кислорода из системы. Возможность протекания реакций и результаты термодинамических расчетов (рис. 3.2, 3.3) позволяют установить, что реакции 9, 10 (рис. 3.2) восстановления триоксида вольфрама до диоксида вольфрама наиболее предпочтительны.

Из анализа реакций восстановления триоксида вольфрама монооксидом углерода (рис. 3.2, реакции 11-13) вытекает, что данные реакции экзотермические. Сравнив кривые реакций 11 и 12 можно утверждать, что большую вероятность имеют реакции восстановления триоксида вольфрама до диоксида, чем до вольфрама свободного. Обе кривые в интервале температур 300...2000 К принимают значения свободной энергии Гиббса с относительно небольшим удалением от горизонтальной оси, от -25...+10 кДж. Более ярко экзотермичность проявляется в реакции 13, которая принимает значения  $\Delta G$ , от -35 до +50 кДж, пересекая горизонтальную ось в точке со значением 1100 К.

Похожая тенденция наблюдается на начальных стадиях восстановления молибдена из его высших оксидных соединений.

Аналогичная картина наблюдается в случае углеродотермического восстановления диоксида вольфрама  $WO_2$  (рис. 3.3). Отличие заключается в повышении температур смещения равновесия в сторону протекания реакций восстановления приблизительно на 50...100 К.

В отличие от восстановления  $WO_3$  кривая реакции восстановления  $WO_2$  монооксидом углерода до W (рис. 3.3, кривая 8) лежит в положительной части графика со значением свободной энергии Гиббса приблизительно 10 кДж, что свидетельствует о меньшей вероятности протекания данной реакции.

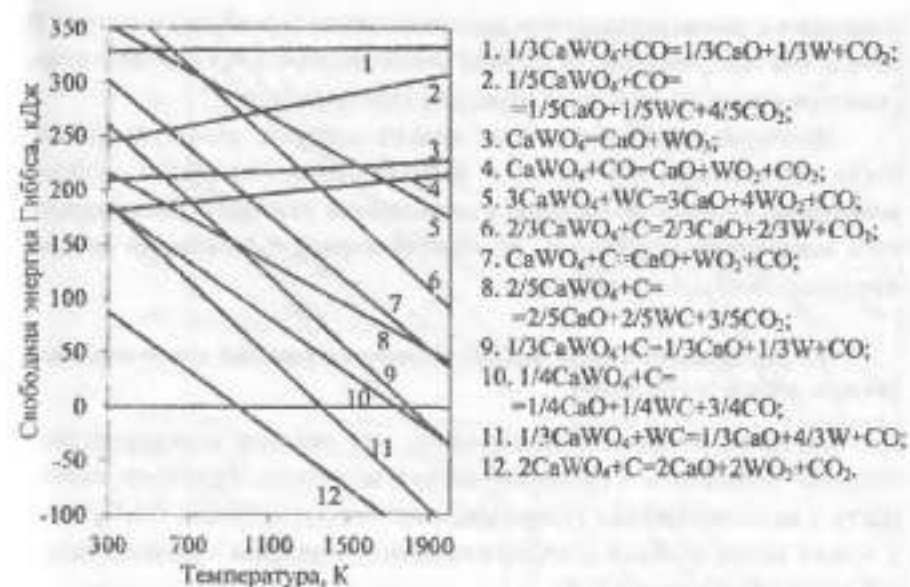


Рисунок 3.4 – Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления  $CaWO_4$  от температуры

Кривая 3 характеризует термодинамическую вероятность немаловажной реакции образования  $CO$ , как восстановителя в дальнейшем, и W в результате взаимодействия диоксида углерода и карбида вольфрама WC, которые могут присутствовать в исследуемой системе как продукты реакции. Равновесие данной реакции в сторону продуктов реакции смещается при температурах выше 1000К, и с дальнейшим повышением температуры вероятность протекания данной реакции резко возрастает.

Проведен расчет реакций углеродотермического восстановления  $CaWO_4$ , как основного компонента шеселитового концентрата. В сравнении со случаем с оксидами вольфрама протекание реакций восстановления вольфрамата кальция монооксидом углерода имеет меньшую вероятность (рис. 3.4). Линии данных реакций лежат в положительной части графика в интервале 170...330 кДж, что превышает значения свободной энергии Гиббса случая с  $CaMoO_4$  – 50...310 кДж. Реакции восстановления  $CaWO_4$  карбидом вольфрама WC более вероятны, чем восстановление углеродом и монооксидом углерода, что

совпадает с закономерностями восстановления молибдата кальция. В остальном прослеживается схожая закономерность со случаем углеродотермического восстановления оксидов вольфрама.

Выполненные расчеты и их анализ показали высокую вероятность параллельного участия в реакциях восстановления оксидов вольфрама карбида вольфрама и монооксида углерода. Подтверждается конкурентоспособность их участия наряду с реакциями восстановления свободным углеродом.

### 3.3 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов кобальта углеродом

Во время исследования выявлено, что реакции взаимодействия оксидов кобальта с углеродом эндотермические. Большую склонность к восстановлению углеродом имеет оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 3.5, а, в). Более стойкий к восстановлению углеродом - низший оксид кобальта -  $\text{CoO}$  (рис. 3.5, б).

Вероятность взаимодействия оксидов кобальта с монооксидом углерода до кобальта высокая, на что указывают кривые реакций на рис. 3.5, а-в, которые находятся в отрицательной части графика.

Кривые реакций с образованием карбидов кобальта - эндотермические (рис. 3.5, а-в). Свободная энергия Гиббса с повышением температуры для реакций с образованием  $\text{Co}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{C}$  принимает очень близкие значения. Из рис.3.5 прослеживается большая термодинамическая вероятность восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  до карбидов кобальта с образованием  $\text{CO}_2$  чем  $\text{CO}$  при относительно низких температурах.

При температурах выше 1150К доминирующее значение вероятности протекания принимают реакции с образованием монооксида углерода, который в дальнейшем может служить как восстановитель. Реакции восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$  углеродом, монооксидом углерода и карбидом кобальта имеют наиболее низкие значения свободной энергии Гиббса в исследуемом интервале (ниже, чем  $-100$  кДж), что говорит о высокой вероятности первоочередного прохождения данных реакций (рис.3.5, а, в).

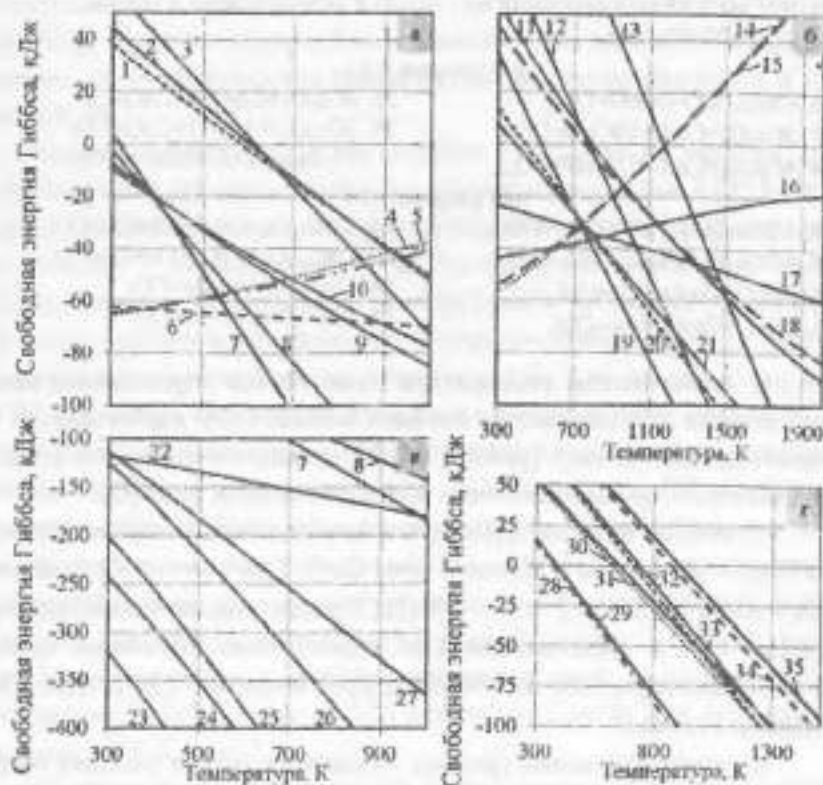


Рисунок 3.5 – Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (а, в),  $\text{CoO}$  (б) углеродом, монооксидом углерода и карбидами (г) от температуры [157]. Реакции (прономерованы на рисунке) приведены в таблице

для рисунка 3.5 а

- |   |   |
|---|---|
| 1. $2/11\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/11\text{Co}_2\text{C} + 8/11\text{CO}$ ;     | 6. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Co} + \text{CO}_2$ ;              |
| 2. $1/5\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 1/5\text{Co}_3\text{C} + 4/5\text{CO}$ ;        | 7. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{CoO} + \text{CO}$ ;                     |
| 3. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/4\text{Co} + \text{CO}$ ;                     | 8. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/2\text{Co} + \text{CO}_2$ ;               |
| 4. $2/14\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/14\text{Co}_2\text{C} + 11/14\text{CO}_2$ ; | 9. $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 1/3\text{Co}_3\text{C} + 2/3\text{CO}_2$ ;  |
| 5. $1/6\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 1/6\text{Co}_2\text{C} + 5/6\text{CO}_2$ ;     | 10. $2/7\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/7\text{Co}_2\text{C} + 4/7\text{CO}_2$ ; |

для рисунка 3.5 б

- |  |  |
|--|--|
| 11. $3/4\text{CoO} + \text{C} = 1/4\text{Co}_3\text{C} + 3/4\text{CO}$ ;       | 17. $2\text{Co}_2\text{C} + \text{C} = 3\text{Co}_2\text{C}$ ;             |
| 12. $2\text{CoO} + \text{C} = 2\text{Co} + \text{CO}_2$ ;                      | 18. $2/3\text{CoO} + \text{C} = 1/3\text{Co}_3\text{C} + 2/3\text{CO}$ ;   |
| 13. $3\text{Co}_2\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{Co}_3\text{C} + 2\text{CO}$ ; | 19. $\text{CoO} + \text{C} = \text{Co} + \text{CO}$ ;                      |
| 14. $1/2\text{CoO} + \text{CO} = 1/4\text{Co}_2\text{C} + 3/4\text{CO}_2$ ;    | 20. $6/5\text{CoO} + \text{C} = 2/5\text{Co}_3\text{C} + 3/5\text{CO}_2$ ; |



для рисунка 3.5 в



для рисунка 3.5 г



С повышением температуры повышается термодинамическая вероятность восстановления оксидов кобальта его карбидами до кобальта металлического (рис.3.5, г). Образование в продуктах реакции CO является термодинамически менее вероятным, чем CO<sub>2</sub>.

Отмечена высокая вероятность взаимодействия карбида кобальта Co<sub>3</sub>C с углеродом с образованием Co<sub>2</sub>C. При этом свободная энергия Гиббса составляет -20...-30кДж. Кривая реакции взаимодействия Co<sub>2</sub>C с CO<sub>2</sub> и образованием Co<sub>3</sub>C приобретает отрицательные значения ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup> при температурах выше за 1150 К (рис.3.5, б, реакции 11, 17).

В целом описанные графики указывают, что из реакций восстановления оксидов кобальта с помощью C, CO, Co<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>C до Co<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>C или Co, наибольшую вероятность прохождения в исследуемом интервале температур имеют реакции восстановления Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по отношению к CoO. При этом кривые реакций восстановления до Co и карбидов кобальта имеют очень близкие значения ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup>, что свидетельствует о высокой вероятности присутствия в продуктах восстановления как чистого кобальта, так и его карбидов.

#### 3.4 Термодинамический анализ равновесия реакций восстановления оксидов ванадия углеродом

Помимо углерода в качестве восстановителей в системе V-O-C могут активно участвовать продукты реакций восстановления и газификации углерода - монооксид углерода и карбиды ванадия. Из рис. 3.6 видно, что реакции восстановления оксидов ванадия углеродом

эндотермичны, а при участии в качестве восстановителя CO – экзотермичны. Судя по построенным зависимостям наиболее вероятны реакции понижения оксидов ванадия при взаимодействии их с C и CO (рис. 3.6, в)

Реакции с восстановлением оксидов углеродом до ванадия термодинамически вероятны лишь при температурах выше 1200 К. А в случае участия в качестве восстановителя монооксида углерода, кривые реакций с образованием V находятся в положительной части графика на всем исследуемом температурном интервале (рис.3.6,а). При этом реакции восстановления углеродом с образованием карбидов ванадия термодинамически вероятны уже при температурах выше 900 К с явным смещением равновесия в сторону образования VC в отличие от V<sub>2</sub>C. Реакции 8 и 10 указывают на возможность взаимодействия карбидов ванадия с C, CO и CO<sub>2</sub>, при этом VC до 1200 К проявляет себя как более термодинамически прочное соединение, чем V<sub>2</sub>C. Имеет место также реакции карбидообразования при восстановлении монооксидом углерода, проявляющие экзотермичность и выше 1000К лежащие в положительной части графика (рис. 3.6, б). Реакции с участием карбидов в качестве восстановителей эндотермичны и приобретают термодинамическую вероятность лишь при температурах выше 1500 К (рис. 3.7).

Из построенных зависимостей видна закономерность повышенной вероятности восстановления высших оксидных соединений ванадия до низших оксидов и карбидных соединений; реакции восстановления низших оксидов ванадия до карбидов и ванадия свободного обладают меньшей вероятностью. При этом процессы карбидообразования принимают меньшие значения ΔG, чем реакции металлизации до температур 1600...1800 К.

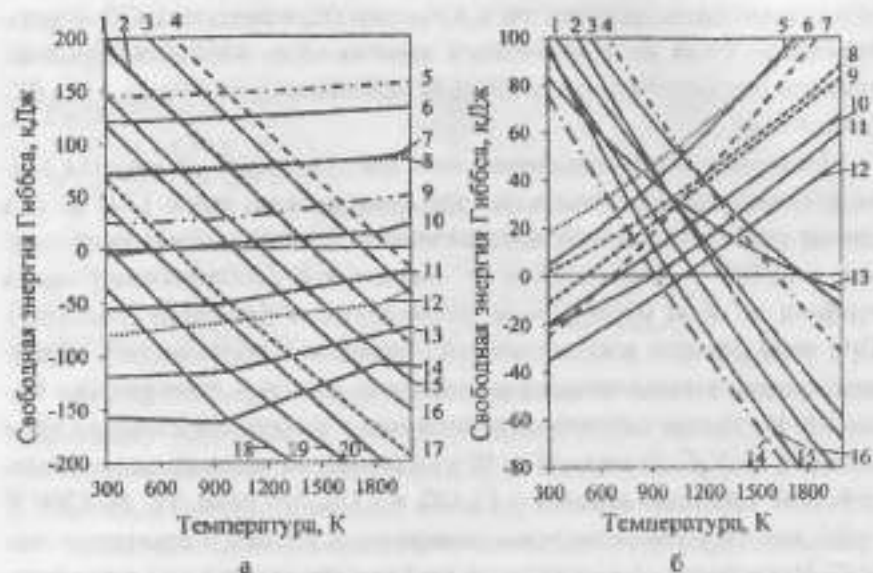
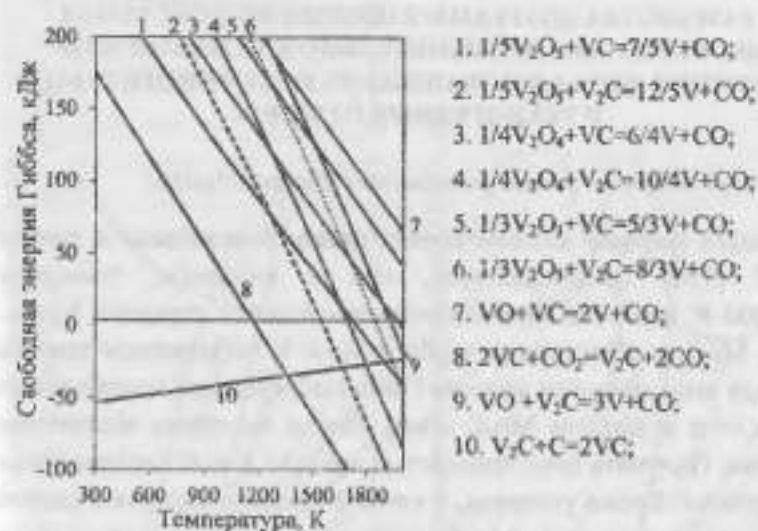


Рисунок 3.6 – Графики зависимостей свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов ванадия при участии С и СО от температуры [158]

- а**
1.  $1/4V_2O_4 + C = 1/2V + CO;$
  2.  $V_2O_3 + C = 2VO + CO;$
  3.  $1/3V_2O_3 + C = 2/3V + CO;$
  4.  $VO + C = V + CO;$
  5.  $VO + CO = V + CO_2;$
  6.  $1/3V_2O_3 + CO = 2/3V + CO_2;$
  7.  $1/4V_2O_4 + CO = 1/2V + CO_2;$
  8.  $V_2O_3 + CO = 2VO + CO_2;$
  9.  $1/5V_2O_3 + CO = 2/5V + CO_2;$
  10.  $1/2V_2O_4 + CO = VO + CO_2;$
  11.  $1/3V_2O_3 + CO = 2/3VO + CO_2;$
  12.  $V_2O_4 + CO = V_2O_3 + CO_2;$
  13.  $1/2V_2O_3 + CO = 1/2V_2O_3 + CO_2;$
  14.  $V_2O_3 + CO = V_2O_4 + CO_2;$
  15.  $1/5V_2O_3 + C = 2/5V + CO;$
  16.  $1/2V_2O_4 + C = VO + CO;$
  17.  $1/3V_2O_3 + C = 2/3VO + CO;$
  18.  $V_2O_3 + C = V_2O_4 + CO;$
  19.  $1/2V_2O_3 + C = 1/2V_2O_3 + CO;$
  20.  $V_2O_4 + C = V_2O_3 + CO;$

- б**
1.  $1/5V_2O_3 + C = 2/5VC + 3/5CO;$
  2.  $1/5V_2O_3 + C = 1/5V_2C + 4/5CO;$
  3.  $2/3VO + C = 1/3V_2C + 2/3CO;$
  4.  $1/4V_2O_3 + C = 1/4V_2C + 3/4CO;$
  5.  $1/2VO + CO = 1/4V_2C + 3/4CO_2;$
  6.  $1/5V_2O_3 + CO = 1/5V_2C + 4/5CO_2;$
  7.  $1/3VO + CO = 1/3VC + 2/3CO_2;$
  8.  $1/6V_2O_4 + CO = 1/6V_2C + 5/6CO_2;$
  9.  $1/7V_2O_3 + C = 2/7VC + 5/7CO;$
  10.  $1/8V_2O_4 + CO = 1/4VC + 3/4CO_2;$
  11.  $1/7V_2O_3 + CO = 1/7V_2C + 6/7CO_2;$
  12.  $1/9V_2O_3 + CO = 2/9VC + 7/9CO_2;$
  13.  $1/2VO + C = 1/2VC + 1/2CO;$
  14.  $1/7V_2O_3 + C = 2/7VC + 5/7CO;$
  15.  $1/6V_2O_3 + C = 1/6V_2C + 5/6CO;$
  16.  $1/6V_2O_4 + C = 2/6VC + 4/6CO;$



1.  $1/5V_2O_3 + VC = 7/5V + CO;$
2.  $1/5V_2O_3 + V_2C = 12/5V + CO;$
3.  $1/4V_2O_4 + VC = 6/4V + CO;$
4.  $1/4V_2O_4 + V_2C = 10/4V + CO;$
5.  $1/3V_2O_3 + VC = 5/3V + CO;$
6.  $1/3V_2O_3 + V_2C = 8/3V + CO;$
7.  $VO + VC = 2V + CO;$
8.  $2VC + CO_2 = V_2C + 2CO;$
9.  $VO + V_2C = 3V + CO;$
10.  $V_2C + C = 2VC;$

Рисунок 3.7 – Графики зависимостей свободной энергии Гиббса реакций восстановления оксидов ванадия его карбидами от температуры [158]

С повышением температуры термодинамически возможна параллельность двух процессов с проявлением конкурентноспособности участия карбидов ванадия в качестве восстановителей.

#### 4 РАЗРАБОТКА ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ (MO, W, CO<sub>2</sub>)-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИЯМ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

##### 4.1 Разработка диаграммы равновесия в системе Mo-O-C

Анализ реакций восстановления оксидов молибдена в системе Mo-O-C [156] свидетельствует, что в интервале температур 300...2000 К вероятно первоочередность реакций перехода MoO<sub>3</sub> в Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, MoO<sub>2</sub> и образования карбида Mo<sub>2</sub>C с повышением температуры. При этом значения энергии Гиббса образования молибдена металлического и карбида Mo<sub>2</sub>C очень близки по своим абсолютным значениям. Получить безуглеродистый продукт в этой системе весьма маловероятно. Кроме углерода, в качестве восстановителя в системе Mo-O-C может выступать Mo<sub>2</sub>C и монооксид углерода, присутствие которых вероятно в данной системе.

Определены области диаграмм со смещением равновесия в сторону целевых соединений – Mo, W, Mo<sub>2</sub>C и W<sub>2</sub>C, обладающих значительно низкими значениями упругости паров, чем оксиды молибдена и вольфрама.

В интервале температур от 900 до 2000 К и парциальных давлений P<sub>CO</sub> от 0 до 8 % ниже кривой 10 (рис. 4.1, а) равновесие смещается в сторону понижения триоксида молибдена MoO<sub>3</sub> до Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> и MoO<sub>2</sub>, а затем Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> до MoO<sub>2</sub> (область выше кривой 11). Повышение парциального давления CO в интервале температур 900...2000 К в границах области, созданной кривыми 5 и 6, приводит к смещению равновесия в сторону восстановления MoO<sub>3</sub> и Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> до Mo<sub>2</sub>C и Mo. В данных условиях в равновесии будут находиться MoO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C и Mo. Падение температуры ниже 900 К и повышение парциального давления CO от 65 до 95 % приводит к смещению равновесия в сторону карбидообразования по реакциям 4 и 5. Следовательно, в областях, образованных кривыми 4 и 5 ниже кривой 6 в равновесии будут находиться Mo<sub>2</sub>C и MoO<sub>2</sub> (рис. 4.1, а).

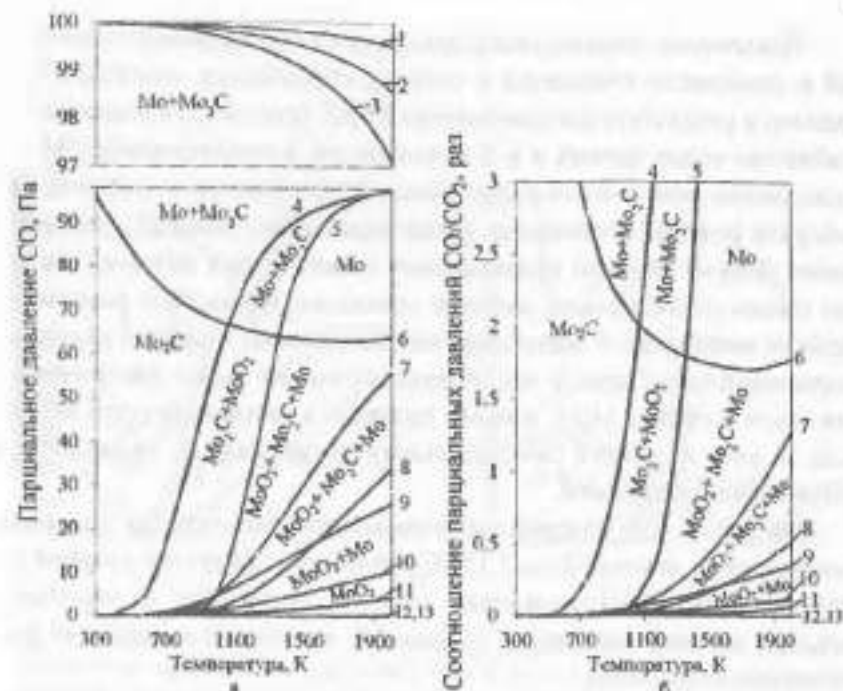


Рисунок 4.1 – Влияние температуры, парциального давления CO (а) и соотношения парциальных давлений газовой фазы CO/CO<sub>2</sub> на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидов молибдена и молибдата кальция

- |  |  |
|--|--|
| 1. $1/3CaMoO_4 + CO = 1/3CaO + 1/3Mo + CO_2$ ;       | 7. $1/15Mo_4O_{11} + CO = 2/15Mo_2C + 13/15CO_2$ ; |
| 2. $1/4CaMoO_4 + CO = 1/4CaO + 1/8Mo_2C + 7/8CO_2$ ; | 8. $1/4MoO_3 + CO = 1/8Mo_2C + 7/8CO_2$ ;          |
| 3. $CaMoO_4 + CO = CaO + MoO_2 + CO_2$ ;             | 9. $1/11Mo_4O_{11} + CO = 4/11Mo + CO_2$ ;         |
| 4. $1/3MoO_3 + CO = 1/6Mo_2C + 5/6CO_2$ ;            | 10. $1/3MoO_3 + CO = 1/3Mo + CO_2$ ;               |
| 5. $Mo + CO = 1/2Mo_2C + 1/2CO_2$ ;                  | 11. $1/3Mo_4O_{11} + CO = 4/3MoO_2 + CO_2$ ;       |
| 6. $1/2MoO_3 + CO = 1/2Mo + CO$ ;                    | 12. $4MoO_3 + CO = 3Mo_4O_{11} + CO_2$ ;           |
|  | 13. $MoO_3 + CO = MoO_2 + CO_2$ .                  |

Для повышения вероятности протекания реакций восстановления молибдата кальция необходимы повышенное давление CO и температура. Исходя из построенных термодинамических зависимостей (рис. 4.1, а, реакции 1-3) восстановление CaMoO<sub>4</sub> монооксидом углерода в исследуемом температурном интервале маловероятно.

Повышение парциального давления CO до значений выше кривой 6 равновесие смещается в сторону образования молибдена свободного в результате восстановления  $\text{MoO}_2$  (рис. 4.1, а). Вместе с Mo в областях выше кривых 4 и 5 в равновесии находится карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Ниже линии реакции 5 и выше линии 6 образование молибдена, как продукта реакции, становится более вероятным, чем карбидообразование. Данные области представляют практический интерес, так как они имеют относительно широкие границы и описывают равновесие карбида молибдена и молибдена металлического. Перевод оксидных соединений молибдена в молибденсодержащем сырье для легирования стали в карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  или Mo приведет к снижению угара молибдена за счет снижения окислительного потенциала и склонности к сублимации соединений.

На рис. 4.1, б изображена зависимость соотношения парциальных давлений газовой фазы  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидов молибдена и молибдата кальция, которая соответствует рис. 4.1, а, уточняя и дополняя рассчитанные равновесия.

#### 4.2 Разработка диаграммы равновесия в системе W-O-C

В температурном интервале 1000...2000 К при концентрации CO между кривыми 8 и 9 равновесие смещается в сторону восстановления триоксида вольфрама до диоксида, выше кривой 8 – до вольфрама свободного (рис. 4.2, а). Следовательно, в данных областях в равновесии будут находиться соединения  $\text{WO}_2$  и W соответственно. При повышенных температурах в областях, ограниченных кривыми реакций 4 и 7 повышается вероятность карбидообразования WC. При этом повышение парциального давления CO смещает равновесие в сторону восстановления до W.

Для повышения вероятности протекания реакций восстановления вольфрамата кальция необходимы повышенное давление CO и температура. Исходя из построенных термодинамических зависимостей (рис. 4.2, а, реакции 1-3) восстановление  $\text{CaWO}_4$  монооксидом углерода в исследуемом температурном интервале маловероятно.

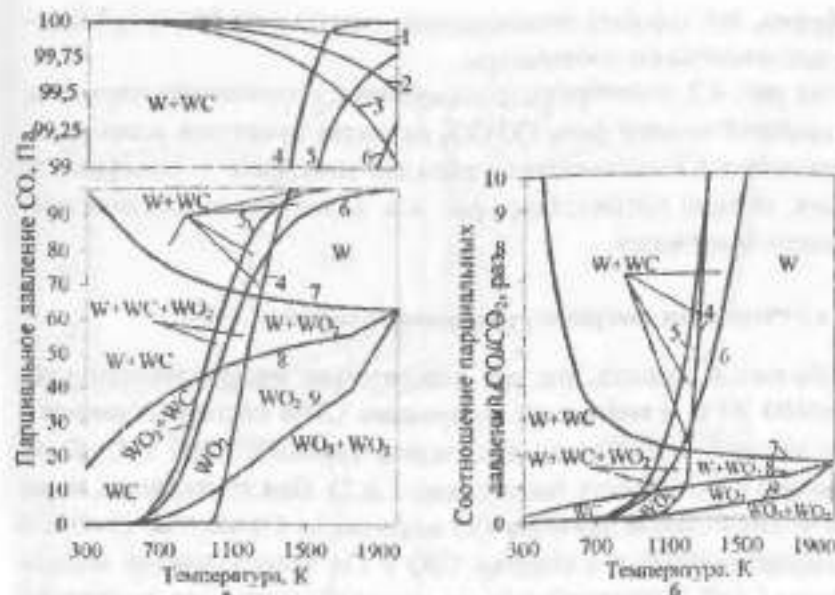


Рисунок 4.2 – Влияние температуры, парциального давления CO (а) и соотношения парциальных давлений газовой фазы  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на состав продуктов реакций углетермического восстановления оксидов вольфрама и вольфрамата кальция

- |   |   |
|---|---|
| 1. $1/3\text{CaWO}_4 + \text{CO} = 1/3\text{CaO} + 1/3\text{W} + \text{CO}_2$ ;     | 6. $1/5\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/5\text{WC} + 4/5\text{CO}_2$ ; |
| 2. $1/5\text{CaWO}_4 + \text{CO} = 1/5\text{CaO} + 1/5\text{WC} + 4/5\text{CO}_2$ ; | 7. $1/2\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/2\text{W} + \text{CO}_2$ ;     |
| 3. $\text{CaWO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{WO}_2 + \text{CO}_2$ ;           | 8. $1/3\text{WO}_3 + \text{CO} = 1/3\text{W} + \text{CO}_2$ ;     |
| 4. $\text{W} + 2\text{CO} = \text{WC} + \text{CO}_2$ ;                              | 9. $\text{WO}_3 + \text{CO} = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$ ;        |
| 5. $1/4\text{WO}_2 + \text{CO} = 1/4\text{WC} + 3/4\text{CO}_2$ ;                   |   |

Поднятие парциального давления CO выше кривой 7 переводит равновесие в сторону восстановления  $\text{WO}_2$  до W (рис. 4.2). При этом поднятие температуры выше 1200 К смещает равновесие в сторону снижения вероятности образования карбидов, в качестве продуктов реакции. Следовательно, в области между кривыми 4, 6 и 7 при температуре выше 1200 К в равновесии находится вольфрам свободный.

Области выше кривой 7 представляют высокий практический интерес с точки зрения направления снижения угара вольфрама при производстве и использовании вольфрамсодержащих легирующих материалов для выплавки стали (рис. 4.2). Карбид WC и W обладают существенно меньшей упругостью паров, по сравнению с оксидами

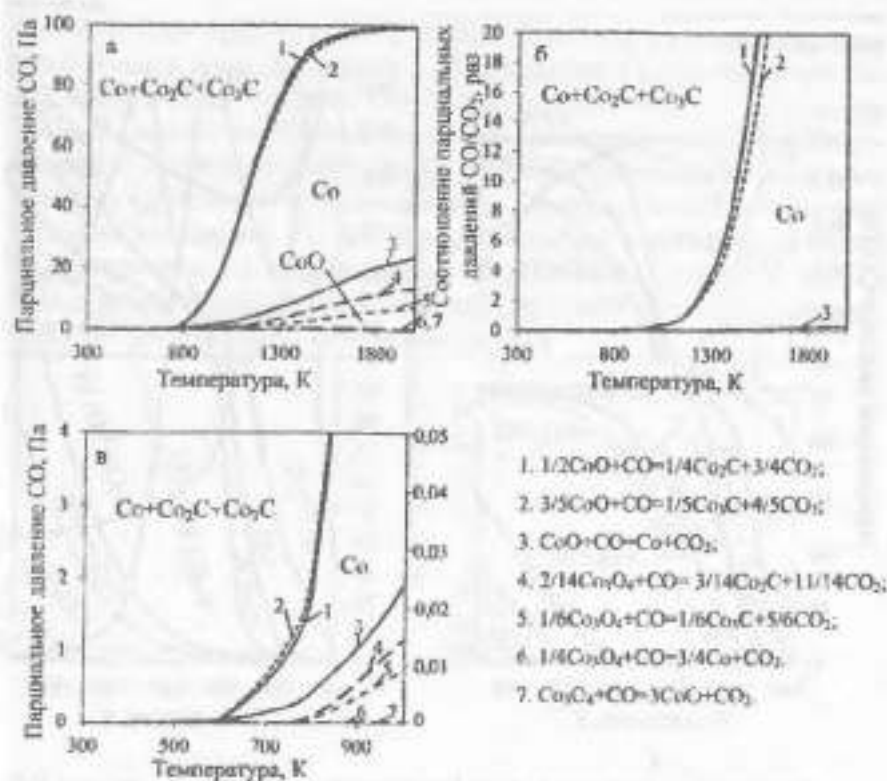
вольфрама, что снижает безвозвратные потери вольфрама сублимацией при повышении температуры.

На рис. 4.2, б изображена зависимость соотношения парциальных давлений газовой фазы  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на состав продуктов реакций углеродического восстановления оксидов вольфрама и вольфрамита кальция, которая соответствует рис. 4.2, а, уточняя и дополняя рассчитанные равновесия.

#### 4.3 Разработка диаграммы равновесия в системе Co-O-C

Из рис. 4.3 видно, что при относительно низких температурах (ниже 600 К) и повышенном содержании CO в системе отмечается более высокая вероятность образования карбидов  $\text{Co}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{C}$  по сравнению с Co (область выше линий 1 и 2). При температуре выше 600 К и парциальном давлении CO ниже линии 5 в системе Co-O-C в равновесие смещается в сторону CoO и Co. Расчет реакций восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  указывает на более высокую вероятность понижения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до CoO (рис. 3.11, а, в; реакция 7) с необходимостью более низкого парциального давления CO. С повышением  $P_{\text{CO}}$  термодинамически вероятными становятся реакции восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  карбидов (реакции 4, 5). Однако, с учетом того, что повышение температуры выше 1173 К приводит к разложению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с образованием CoO [159, с.58], то в области ниже кривой 3 при  $T > 1173$  К равновесие будет смещено в сторону преобладания CoO. Выше кривой 3, описывающей реакцию восстановления монооксида кобальта до кобальта свободного, до линий 1, 2 равновесие смещается в сторону восстановления с образованием кобальта.

Следовательно, по результатам термодинамических расчетов выявлено высокую вероятность карбидообразования наряду с металлизацией при повышении парциального давления CO температурах ниже 600К. С повышением температуры выше 600К повышается вероятность металлизации по отношению к карбидообразованию.



а, в – зависимость парциального давления CO от температуры; б, в – зависимость соотношения парциальных давлений  $\text{CO}/\text{CO}_2$  от температуры.

Рисунок 4.3 – Диаграмма термодинамического равновесия в системе Co-O-C.

#### 4.4 Разработка диаграммы равновесия в системе V-O-C

Из рис. 4.4 а, б видно, что с повышением парциального давления CO равновесие смещается в сторону образования более низких оксидов ванадия и VC и  $\text{V}_2\text{C}$  с расширением температурного интервала существования соответствующих областей. Повышение же температуры с одновременным повышением парциального давления CO приводит к смещению равновесия в сторону понижения оксидных соединений ванадия и образования ванадия свободного. Практический ин-

терес представляют области существования карбидов ванадия или ванадия свободного с минимальным количеством недовосстановленных оксидов.

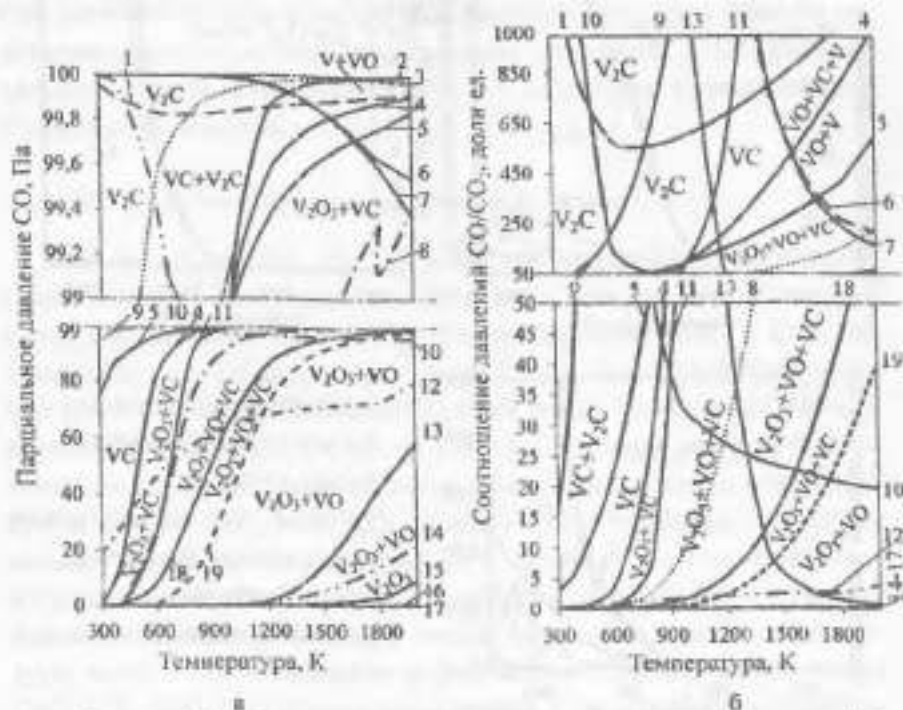


Рисунок 4.4 – Диаграмма термодинамического равновесия в системе V-O-C. Линии соответствуют равновесию следующих реакций [160]:

- |   |   |
|---|---|
| 1. $1/5V_2O_5 + CO = 1/5V_2C + 4/5CO_2$ ; | 10. $1/5V_2O_5 + CO = 2/5V + CO_2$ ;      |
| 2. $VO + CO = V + CO_2$ ;                 | 11. $1/3VO + CO = 1/3VC + 2/3CO_2$ ;      |
| 3. $1/3V_2O_5 + C = 2/3V + CO$ ;          | 12. $1/2V_2O_5 + CO = VO + CO_2$ ;        |
| 4. $1/7V_2O_5 + CO = 2/7VC + 5/7CO_2$ ;   | 13. $2VC + CO_2 = V_2C + 2CO$ ;           |
| 5. $1/6V_2O_5 + CO = 1/6V_2C + 5/6CO_2$ ; | 14. $1/3V_2O_5 + CO = 2/3VO + CO_2$ ;     |
| 6. $1/4V_2O_5 + CO = 1/2V + CO_2$ ;       | 15. $V_2O_4 + CO = V_2O_3 + CO_2$ ;       |
| 7. $V_2O_5 + CO = 2VO + CO_2$ ;           | 16. $1/2V_2O_5 + CO = 1/2V_2O_3 + CO_2$ ; |
| 8. $1/8V_2O_5 + CO = 1/4VC + 3/4CO_2$ ;   | 17. $V_2O_5 + CO = V_2O_4 + CO_2$ ;       |
| 9. $1/2VO + CO = 1/4V_2C + 3/4CO_2$ ;     |   |

Из рис. 4.4 а,б видно, что данным требованиям в достаточной мере соответствует часть диаграммы выше кривой 4 при  $T=300-1200K$  и выше кривой 1 при  $T>1200K$ . При этом видно, что в отмеченной части графика реакции с образованием VC вероятны при более низких концентрациях CO и температуре, чем с образованием  $V_2C$  и V. Анализ диаграммы на рис. 4.4 дополняет и хорошо согласовывается с проведенными выше термодинамическими расчетами (рис.3.2) и указывает на более высокую вероятность первоочередного образования карбида VC при углеродотермическом восстановлении, по сравнению с  $V_2C$ . Появление же ванадия свободного в системе V-O-C в рассмотренном температурном интервале без параллельного присутствия карбидных фаз маловероятно.

## 5. МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНГИДРИДОВ И РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В СИСТЕМЕ (MO,W,V)-O-C

5.1 Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангидрида молибдена углеродом.

Из дифрактограмм на рис. 5.1 и соответствующей им табл. 5.1 с результатами количественного анализа видно, что образец, восстановленный при 1073 К, в основном состоит из оксида  $MoO_3$ . Карбид  $Mo_2C$  представлен лишь линией с небольшой интенсивностью со значением  $d_{hkl}=2,28$ . Следовательно, были выполнены условия для перехода  $MoO_3$  в  $MoO_2$ . Карбидообразование же в данном случае затруднено. С повышением температуры восстановления до 1173 К наблюдается повышение количества карбида  $Mo_2C$  с 4 до 19 % (рис. 5.1). Молибден в количестве 54 % выявлен в образцах после тепловой обработки при 1273 К. Также отмечено активное карбидообразование. Содержание оксида  $MoO_2$  носит остаточный характер в количестве 6 %. Повышение температуры тепловой обработки до 1373 К приводит к повышению содержания молибдена в образцах до 97 % со снижением количества карбида  $Mo_2C$ . Оксид  $MoO_2$  из дифрактограмм на рис. 5.1 не прослеживается. После тепловой обработки образцов при 1473 К их фазовый состав представлен в основном карбидом  $Mo_2C$ . Пики Mo и  $MoO_2$  не выявлены.

Таблица 5.1 – Количественное соотношение основных фаз:  $MoO_2$ ,  $Mo_2C$ , Mo в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
$MoO_2$	96	81	6	0	0
$Mo_2C$	4	19	40	3	100
Mo	0	0	54	97	0

Углеродотермическое восстановление молибденосодержащих таблеток на основе  $MoO_3$  проходит по схеме

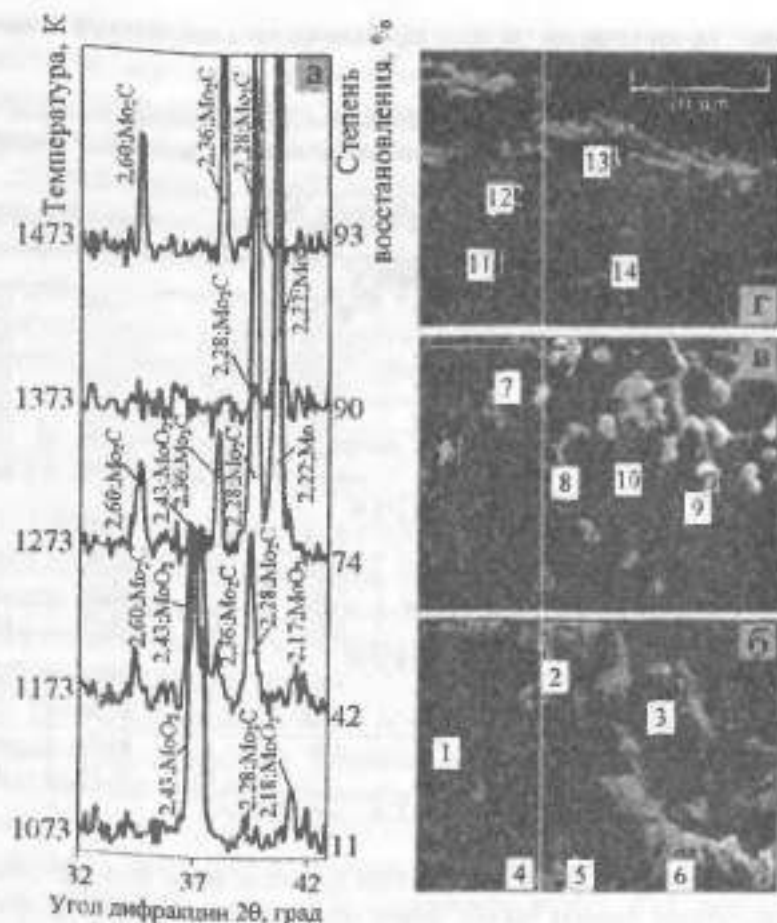
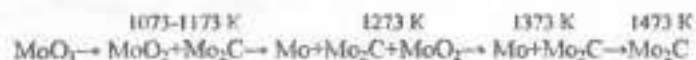


Рисунок 5.1 – Участок дифрактограмм (а) и фотомикрограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе  $MoO_3$  с увеличением  $\times 3000$  (б),  $\times 3000$  (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073 К; в – 1273 К; г – 1473 К.

Из рис. 5.1, б видно, что после восстановления при 1073 К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядочено расположенных частичек размерами до 30 мкм. Отчетливо выделяются частицы с относительно высоким содержанием молибдена (спектры 3, б) и частица примеси (спектр 1), которая представлена монокристаллическим образованием (табл. 5.2). Остальные спектры ук-

зывают на частицы со схожим по количеству содержанием в молибдена и примесей Ca, Si и Al.

Таблица 5.2 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах.

Спектр	Химический состав, % мас.						Итого
	O	F	Al	Si	Ca	Mo	
1073 К							
1	7,45	0,47	2,47	80,50	0	9,09	100
2	15,30	0,76	2,05	52,20	0,64	29,10	100
3	14,90	0	0,56	6,84	1,23	76,50	100
4	7,13	0	1,94	49,90	2,24	38,80	100
5	5,00	0	1,45	39,20	3,85	50,50	100
6	11,40	0	0	6,56	4,16	77,90	100
1273 К							
7	8,89	0	0	3,25	0	87,90	100
8	15,20	0	0	2,99	0	81,80	100
9	14,70	0	0	5,30	0	80,00	100
10	11,50	0	0	4,68	0	83,80	100
1473 К							
11	14,87	0	0,84	7,56	53,39	23,34	100
12	25,13	0	2,15	4,54	56,72	11,46	100
13	9,54	0	0	0,09	3,15	87,22	100
14	1,37	0	0,36	0,15	0,93	97,19	100

Примечание: определение элемента С не выполнялось.

Высокомолибденистые частицы имеют рваную рыхлую поверхность. Форма данных частиц может объясняться участием на начальных стадиях восстановления сублимирующих частиц оксидов молибдена, которые восстанавливаются до  $\text{MoO}_2$ , оседая на твердый углеродистый восстановитель образуя пленку. При этом на границе "углерод- $\text{MoO}_2$ " образуются газообразные продукты восстановления  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , которые прорывают образованную пленку  $\text{MoO}_2$ , открывая поверхность восстановителя новым сублимирующим молекулам оксида молибдена. В итоге образуется многослойная рыхлая структура [67, с.267-269].

С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К наблюдается повышение степени спекания структуры. Прослеживаются микропористая структура (рис. 5.1,в), состоящая из округлых части-

чек с содержанием молибдена 80,00...87,90 % мас. Данная структура, исходя из результатов проведенных выше исследований, с большой вероятностью может быть образована восстановленными частичками карбидов  $\text{Mo}_2\text{C}$  или  $\text{Mo}$  вместе с кремнийсодержащими примесями.

После тепловой обработки при 1473 К структура образцов более плотноспеченная, чем в предыдущем случае (рис. 5.1, г). Микрочастицы образуют практически однородную структуру с множеством микропор. Элементы примесей в основном сосредоточены в округлых образованиях (спектры 11, 12), молибден - в спеченных частичках с развитой поверхностью (спектры 13, 14).

## 5.2 Фазовые и структурные превращения при восстановлении ангажция вольфрама углеродом.

Образец, восстановленный при 1073 К, в основном состоит из оксида  $\text{W}_{18}\text{O}_{27}$ , который занимает промежуточную позицию по содержанию кислорода между  $\text{WO}_3$  и  $\text{WO}_2$  (рис. 5.2,а). Образование  $\text{WO}_3$ , карбидообразование и восстановление до вольфрама металлического в данном случае затруднено.

После тепловой обработки при 1173 К в образцах из вольфрамосодержащих соединений выявлены оксид  $\text{WO}_2$ , W и карбид  $\text{W}_2\text{C}$  в относительно небольшом количестве (табл. 5.3). Дальнейшее повышение температур тепловой обработки до 1273 К, 1373 К и 1473 К приводит к появлению и постепенному повышению содержания в составе карбида WC с 6 до 14 %. Содержание карбида  $\text{W}_2\text{C}$  повышается до 13 % в образцах после тепловой обработки при 1373 К, с последующим понижением до 9 % в образцах, восстановленных при 1473 К.

Из рис. 5.2,б видно, что после восстановления при 1073 К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядочено расположенных частичек. Отчетливо выделяются частицы с относительно высоким содержанием вольфрама (спектры 1, 2, табл. 5.4) и частицы примеси (спектры 3, 4, табл. 5.4). Частицы примесей имеют кристаллическую форму с отчетливо выраженными гранями и углами. Поверхность вольфрамосодержащих частиц покрыта более мелкими пластинчатыми образованиями, появление которых, по-видимому,

вызвано осаждением с паро-газовой фазы молекул оксидов вольфрама на обогащенных углеродистым восстановителем частицах с образованием  $W_{18}O_{49}$ .

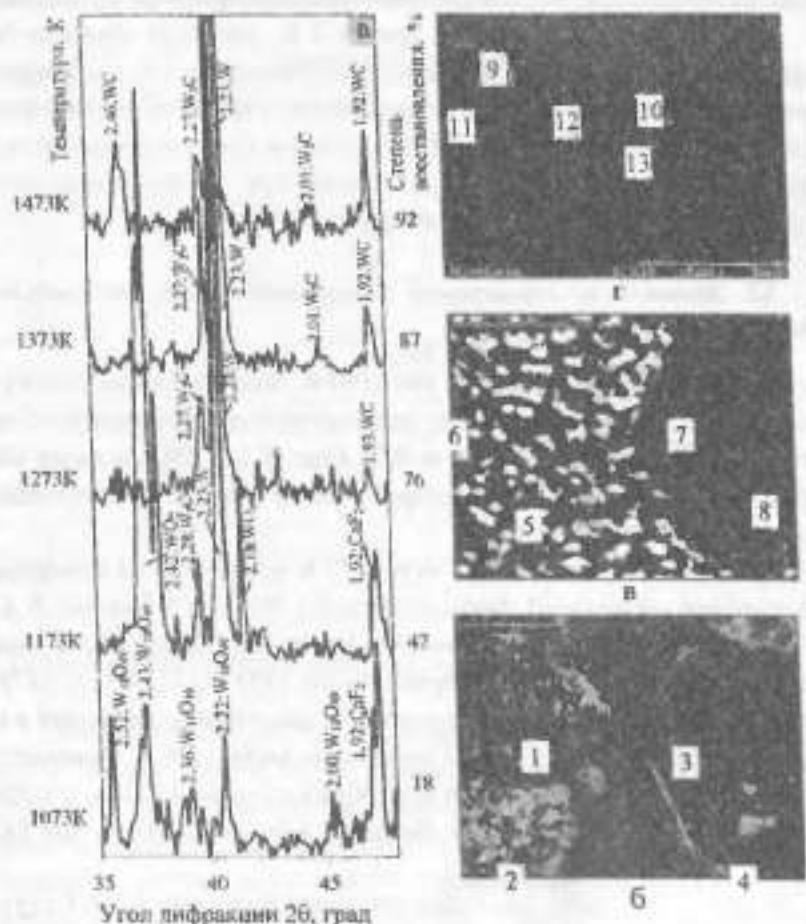


Рисунок 5.2 – Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе  $WO_3$  с увеличением  $\times 4000$  (б),  $\times 8000$  (в),  $5000$  (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073К; в – 1273К; г – 1473К.

Таблица 5.3 – Количественное соотношение основных фаз:  $W_{18}O_{49}$ ,  $WO_2$ ,  $W_2C$ , WC, W в образцах, восстановленных при разных температурах

Таблица 5.3 – Количественное соотношение основных фаз:  $W_{18}O_{49}$ ,  $WO_2$ ,  $W_2C$ , WC, W в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
$W_{18}O_{49}$	100	0	0	0	0
$WO_2$	0	69	0	0	0
$W_2C$	0	8	11	13	9
WC	0	0	6	8	14
W	0	23	83	79	77

Углеродотермическое восстановление вольфрамосодержащих таблеток на основе  $WO_3$  проходит по схеме

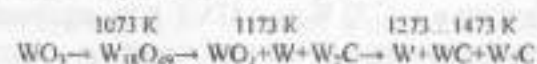


Таблица 5.4 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % масс.						Htot
	O	F	Mg	Al	Si	Ca	
<b>1073 К</b>							
1	5,55	0	0	0	14,48	0	79,97
2	6,59	0	0	0	15,29	0	78,12
3	5,80	0	0	0	94,20	0	100
4	6,27	0	0	0	93,73	0	100
<b>1273 К</b>							
5	2,02	0	0	0	16,54	4,16	77,28
6	10,20	0	0	0	41,08	1,19	47,53
7	20,42	7,17	0	1,49	20,86	50,06	0
8	16,32	3,44	0,19	3,40	17,89	58,76	0
<b>1473 К</b>							
11	23,09	0	0	2,17	21,25	43,34	10,15
13	5,38	0	0	0	4,74	2,47	87,41

Примечание: 1) Определение элемента С не выполнялось; 2) Спектры 1,2 идентичны спектру 3; 3) Спектр 4 идентичен спектру 5.

С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К наблюдается повышение степени спекания структуры (рис. 5.2, в). Выявлено светлые микровключения (спектр 5) размерами до 5 мкм расфокусированные в темной матрице (спектры 7, 8). Судя по относительно низкому содержанию примесей и повышенному - вольфрама

(табл. 5.4) и учитывая результаты фазовых исследований, светлые частицы с высокой достоверностью являются включениями восстановленного вольфрама металлического и карбидов вольфрама. А более темная матрица, по-видимому, представлена оксидными и фторидными примесными соединениями элементов, таких как Si, Ca, Al, Mg.

После тепловой обработки при 1473 К структура образцов плотноспеченная (рис. 5.2, г). Поверхность образцов микропористая со светлым сетчатым узором (спектр 13) на темной матрице. Также выявлены округлые темные образования (спектр 11). На основе полученных результатов можно отметить, что с повышением температуры тепловой обработки с 1273 К до 1473 К прослеживается увеличение количества восстановленных частиц, которые практически полностью заполняют поверхность образца. Соединения примесей же в основном сосредоточены в темной матрице и округлых образованиях (спектр 11), природа образования которых, по-видимому, связана с оплавлением отдельных участков образца.

Резкое снижение содержания Mo металлического и повышение количества  $Mo_2C$  в образцах после тепловой обработки при 1473 К (рис. 5.1), а также повышение количества карбидов вольфрама в образцах после тепловой обработки при 1273 К, 1373 К и 1473 К (рис. 5.2), по-видимому, связано с образованием более плотной спеченной или оплавленной структуры образцов с проявлением явления импеданса, что затрудняло отвод газообразных продуктов реакций восстановления CO и  $CO_2$ , [67, с. 235]. Также следует учесть, что при данных температурах восстановления в составе парогазовой фазы над реагентами преобладает монооксид углерода [67, с.54-58; 161; 162]. Одной из причин этого является активация процесса гификации углерода по реакции  $C + CO_2 = 2CO$ . Повышенное парциальное давление CO в зоне реакции, судя из диаграмм равновесия (рис. 4.1, [79]), а также по результатам работы [67, с.138-142] смещает равновесие в сторону карбидизированных продуктов реакций. Пониженное же парциальное давление CO, обеспечиваемое отводом газообразных продуктов реакции, приводит к смещению равновесия в сторону образования безуглеродных соединений.

### 5.3 Фазовые и структурные превращения при восстановлении оксида ванадия

Выявлено соединение, которое проявляет себя сильными дифракционными максимумами, наиболее интенсивные из которых имеют значения  $d_{hkl}$ : 3,10, 1,91, 1,63 (рис. 5.3, а).

Пользуясь приведенными выше справочными источниками, однозначно идентифицировать данное соединение не удалось. На основе результатов проведенных исследований и накопленного опыта выдвинуто предположение, что при относительно низких температурах в результате углеродотермического восстановления наряду с переходом  $V_2O_5$  в  $V_2O_3$  создаются условия для образования комплексного соединения оксида ванадия с кремний- и кальцийсодержащими примесями. Данное соединение далее условно обозначено формулой  $(Si,Ca)V_xO_z$ .

В продуктах восстановления после тепловой обработки при 1073 К не выявлено присутствия  $V_2O_3$  (рис. 5.3, а). Основой выступает  $(Si,Ca)V_xO_z$  с 10,5 %  $V_2O_3$  и 5,3 % C, что свидетельствует о достаточной температуре для протекания реакций понижения  $V_2O_5$  до  $V_2O_3$ . Остаточный углерод указывает на необходимость повышения температуры для более полного восстановления. Созданные условия в большей мере благоприятны для образования оксидного соединения  $(Si,Ca)V_xO_z$ .

С повышением температуры до 1173 К наблюдается повышение содержания  $V_2O_3$  в продуктах восстановления до 25,6 % с понижением концентрации  $(Si,Ca)V_xO_z$  и появление VC в количестве 5,2 % (табл. 5.5). Данные изменения вместе со снижением содержания остаточного углерода до 3,1 % свидетельствуют о дальнейшем развитии процессов восстановления. В большей мере карбидообразование активизируется при 1273 К с повышением содержания в образцах карбида VC до 85,2 % при уменьшении концентрации  $(Si,Ca)V_xO_z$  до 14,8 %. Пики, характеризующие C и  $V_2O_3$ , не были выявлены. В образцах, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при 1373 К и 1473 К, прослеживается практически полный переход оксидов ванадия в карбид VC. После тепловой обработки образцов при

температурах от 1073 до 1473 К ванадий в несвязанном виде не был выявлен.

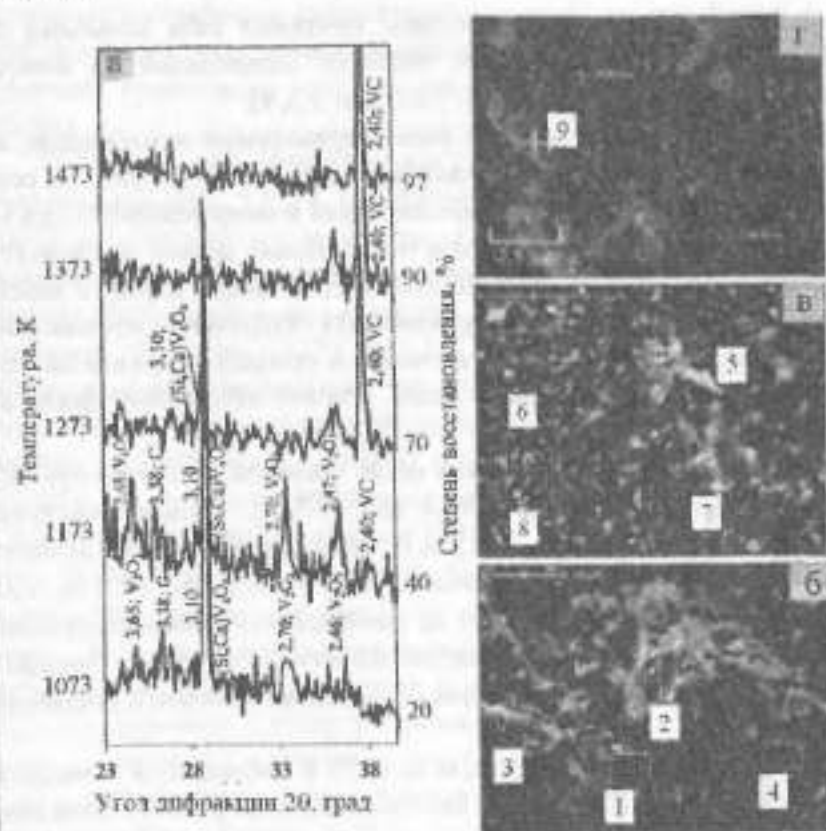
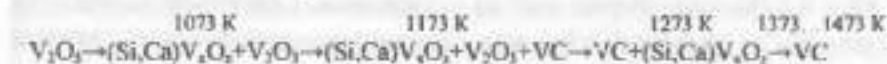


Рисунок 5.3 – Участок дифрактограмм (а) и фрактограммы продуктов углеродотермического восстановления образцов на основе  $V_2O_5$  с увеличением  $\times 3000$  (б),  $\times 4000$  (в),  $5000$  (г) после тепловой обработки при температурах: б – 1073К; в – 1273К; г – 1473К [163]

Таблица 5.5 – Количественное соотношение основных фаз  $(Si,Ca)V_2O_7$ ,  $V_2O_5$ , VC в образцах, восстановленных при разных температурах [163]

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
$(Si,Ca)V_2O_7$	84,2	66,1	14,8	0	0
$V_2O_5$	10,5	25,6	0	0	0
VC	0	5,2	85,2	100	100
C	5,3	3,1	0	0	0

Углеродотермическое восстановление ванадийсодержащих таблеток на основе  $V_2O_5$  проходит по схеме



После восстановления при 1073К структура образцов слабоспеченная, состоящая из дисперсных разупорядочено расположенных частичек разной формы. Наряду с ванадием в полученных спектрах 1-4 (табл.5.6) выявлены примеси кремния и кальция (рис.5.3,б). О неполном восстановлении свидетельствует остаточный кислород в количестве 12,18-14,77%.

Таблица 5.6 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах [163]

Спектр	Химический состав, % мас.						Итого	
	C	O	F	Al	Si	Ca		V
<b>1073 К</b>								
1	0,94	12,18	0	0	28,20	1,05	57,7	100
2	1,85	14,77	0	0	30,20	2,39	50,80	100
3	1,31	12,27	0	0	77,40	3,21	55,90	100
4	2,83	13,87	0	0	73,60	1,08	8,61	100
<b>1273 К</b>								
5	0,69	17,26	2,77	1,14	22,51	40,85	14,78	100
6	1,45	12,57	1,30	0,82	14,04	9,81	60,00	100
7	0,95	20,91	4,06	0,41	22,19	39,99	11,48	100
8	1,71	10,16	0,82	0,86	12,67	7,80	65,97	100
<b>1473 К</b>								
9	0,93	2,13	0	0	0,24	0,21	96,49	100

Примечание: данные по углероду приведены в сравнительных целях

Фрактограмма образца, восстановленного при 1273 К (рис. 5.3,в) свидетельствует о большей степени спекания. Наблюдается начало зарождения округлых частичек восстановленной ванадийсодержащей фазы (области 6,8). Частицы примесей имеют размытые очертания, что вызвано их спеканием и образованием более плотной и однородной структуры (спектры 5,7). В образце, восстановленном при 1473К (рис. 5.3,г) выявлены зоны восстановленной ванадийсодержащей фа-

зы (спектр 9). На дальнейшее развитие процессов восстановления указывает относительно невысокое содержание остаточного кислорода - 2,13% мас. Форма частиц – округлая, округло-продолговатая, размеры в среднем 0,3-0,7 мкм. Закрепляясь между собой, частицы образуют микропористую структуру.

Продукты восстановления после тепловой обработки при 1073К, в основном состоят из оксида  $Cr_2O_3$ . С повышением температуры восстановления до 1173К наблюдается появление карбида  $Cr_7C_3$  в количестве 4,2%. Более активное карбидообразование отмечено лишь с повышением температуры до 1273К. В образцах выявлены вместе с  $Cr_2O_3$  карбиды  $Cr_3C_2$  и  $Cr_7C_3$  в количестве 20,3% и 47,4%. С повышением температуры до 1373К прослеживается дальнейшее уменьшение количества оксида хрома до 17,4% и повышение содержания карбидной фазы до 82,6%. При этом выявлен лишь один карбид  $Cr_7C_3$ . С повышением температуры восстановления до 1473К в образце выявлен карбид  $Cr_{21}C_6$  (45,1%) и хром металлический в количестве 12,6%, а пики других карбидов не выявлены. Повышение остаточного содержания  $Cr_2O_3$  до 42,3 % относительно образцов, восстановленных при 1273К и 1373К, может объясняться плотной оплавленной структурой, что могло препятствовать газообмену в процессе восстановления с развитием явления импеданса [67, с.235].

Углеродотермическое восстановление хромосодержащих таблеток на основе  $Cr_2O_3$  проходит по схеме



После восстановления при 1073К структура образцов слабоспеченная, состоящая из разупорядчено расположенных частичек размерами до 10 мкм, отмечены недовосстановленные частицы оксида хрома с небольшим содержанием сопутствующих примесей и с остаточным содержанием кислорода 9,99; 8,75 и 11,41 % мас. соответственно.

#### 5.4 Фазовые и структурные превращения при восстановлении оксидного молибденового концентрата углеродом

Продукты восстановления после тепловой обработки при 1073 К и 1173 К, в основном состоят из оксида  $MoO_2$  (рис.5.4,а). Также отмечен молибдат  $CaMoO_4$ , который, по-видимому, присутствовал в исходном КМо. Карбидообразование и восстановление с образованием молибдена металлического в данном случае затруднено. С повышением температуры восстановления до 1273 К в образцах выявлен Mo и  $Mo_2C$  в количестве 92 % и 8 %, соответственно, (табл. 5.7).

Из примесей выявлено присутствие сложного соединения  $CaAl_2SiO_6$ . Оксиды молибдена и молибдат  $CaMoO_4$  на представленной дифрактограмме не прослеживаются. Повышение температуры тепловой обработки до 1373 К приводит к преобладанию в образцах молибдена металлического. После тепловой обработки образцов при 1473 К их фазовый состав представлен в основном молибденом, карбидом  $Mo_2C$  и  $SiO_2$ , как одной из сопутствующих примесей.

Углеродотермическое восстановление молибденосодержащих таблеток на основе оксидного молибденового концентрата проходит по схеме

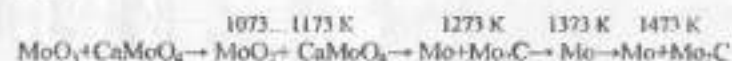


Таблица 5.7 – Количественное соотношение основных фаз:  $MoO_2$ ,  $CaMoO_4$ ,  $Mo_2C$ , Mo в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
$MoO_2$	93	93	0	0	0
$CaMoO_4$	7	7	0	0	0
$Mo_2C$	0	0	8	0	57
Mo	0	0	92	100	43

Структура продуктов восстановления после тепловой обработки при 1073 К микропористая, слабоспеченная, состоящая из разупорядчено расположенных кристаллических частичек (рис. 5.4, б). Отчетливо выделяются частицы с относительно высоким содержанием молибдена (спектры 3, 4) и частицы примеси (спектр 2), которые име-

ет округлую форму (табл. 5.8). Также выявлены частицы с повышенным содержанием молибдена и вольфрама (спектр 1).

Таблица 5.8 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мас.								Итого
	O	Na	Al	Mg	Si	Ca	Mo	W	
<b>1073 К</b>									
1	3,98	0	0	0	8,06	0	43,07	44,88	100
2	28,39	0	0	0	58,73	0	12,88	0	100
3	6,59	0	0	0	0,11	0	93,30	0	100
4	10,21	0	0	0	0,29	0	89,50	0	100
<b>1273 К</b>									
5	4,67	0,86	0	0	2,24	4,38	79,54	8,30	100
6	8,11	0,59	0	0	1,97	4,31	77,15	7,87	100
7	7,23	0,82	0	0	1,05	5,37	80,44	5,09	100
8	7,93	0,80	0	0	1,03	0	90,24	0	100
9	7,13	1,03	0	0	1,77	0	90,07	0	100
10	8,63	0	0	0	2,31	0	89,06	0	100
<b>1473 К</b>									
Интегральный анализ	9,16	0	0,27	0,32	1,13	0,86	81,48	6,78	100
11	7,05	0	0	0	1,04	0,62	87,42	3,87	100

Примечание: определение элемента С не выполнялось.

С повышением температуры тепловой обработки до 1273 К прослеживается повышение степени спекания структуры. На фактограмме (рис. 5.4, в) отчетливо выделяются 2 вида частиц: округлые, спеченные между собой высокомолибденистые частицы (спектры 8-10) и кристаллообразные, содержащие в отличие от предыдущего вида вольфрам и кальций в количестве 5,09...8,30 % мас. и 4,31...5,37 % мас., соответственно. Образования в виде паутины на рис. 5.5, в могут быть следствием осаждения паро-газовой фазы по определенным кристаллографическим направлениям. Данная структура с большой вероятностью может быть образована восстановленными частицами Mo или карбидов  $Mo_2C$  и комплексными соединениями молибдена, вольфрама и кальция вместе с примесными соединениями кремния и натрия.

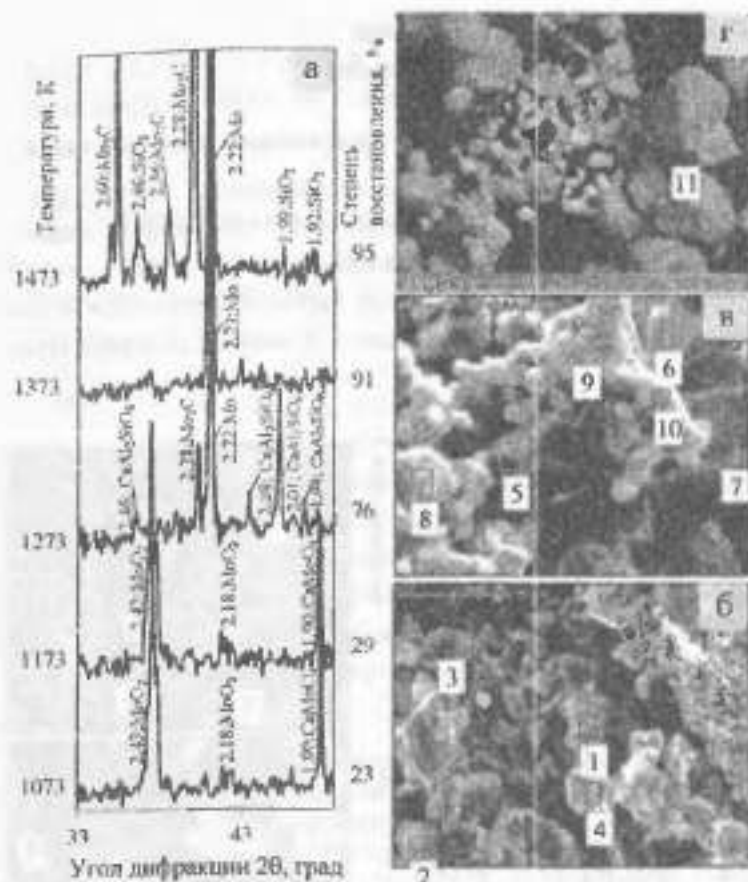


Рисунок 5.4 – Участок дифрактограмм (а) и фактограммы молибденосодержащих таблеток на основе  $K_2MoO_4$  после углеродотермического восстановления ( $O/C=1,33$ ) с увеличением  $\times 4000$  (б),  $\times 7000$  (в),  $\times 2000$  (г) восстановленных при температурах: б – 1073K; в – 1273 K; г – 1473 K

После тепловой обработки при 1473 K структура образцов более плотноспеченная, чем в предыдущем случае (рис. 5.4, г). Микрочастицы образуют практически однородную структуру. Выявлены округлые частички с выраженными кристаллическими гранями, которые, спекаясь, образуют микропористую структуру. Более светлые частички, по-видимому, представлены карбидом  $Mo_2C$  или Mo с присутствием W в виде атомов замещения и относительно небольшой

части вольфрамсодержащих соединений. Более темные частицы, по-видимому, относятся к кремний-, алюминий-, кальций- или магний-содержащим сопутствующим примесям.

### 5.5 Фазовые и структурные превращения при восстановлении шеелитового концентрата углеродом

Продукты восстановления шеелитового концентрата после тепловой обработки при 1273 К в основном состоит из  $\text{CaWO}_4$ , что свидетельствует о затруднении процессов карбидообразования и восстановления до вольфрама металлического в данных условиях (рис. 5.5, а).

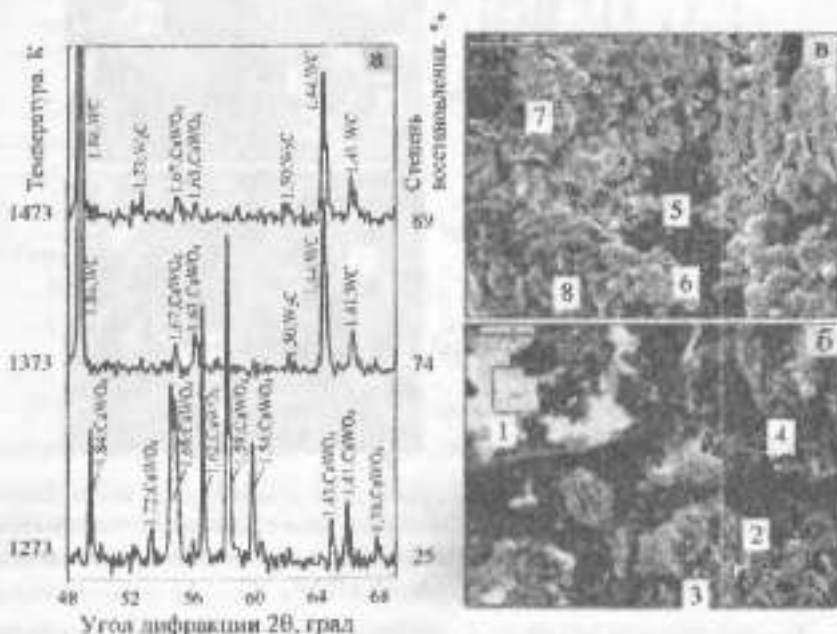


Рисунок 5.5 – Участок дифрактограмм (а) и фистограммы вольфрамсодержащих таблеток на основе шеелитового концентрата после углеродотермического восстановления ( $\text{C/C}=1,33$ ) с увеличением  $\times 1500$  (б),  $\times 1500$  (в) восстановленных при температурах: б – 1273 К; в – 1473 К

С повышением температуры восстановления до 1373 К и 1473 К в фазовом составе наблюдается преобладание карбида WC. Идентифи-

цирован также карбид  $\text{W}_2\text{C}$ . Содержание  $\text{CaWO}_4$  носит остаточный характер (табл. 5.9). В целом с повышением температуры тепловой обработки с 1273 К до 1473 К активизируются процессы перехода  $\text{CaWO}_4$  в карбиды WC и  $\text{W}_2\text{C}$  без появления вольфрама металлического.

Таблица 5.9 – Количественное соотношение основных фаз:  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ , WC в образцах, восстановленных при разных температурах

Фазы, %	Температура, К		
	1273	1373	1473
$\text{CaWO}_4$	100	8	4
$\text{W}_2\text{C}$	0	3	5
WC	0	89	91

Структура в образцах после тепловой обработки при 1273 К, как и в случае с исходным шеелитовым концентратом, состоит из разупорядоченно расположенных частиц разного размера (рис. 5.5, б). При этом выявлены следы восстановления с образованием участков с губчатой структурой. Данные участки представлены в виде “наростов” (спектр 3). Частица с содержанием углерода 50,30 % мас., по-видимому, является непрореагировавшим углеродистым восстановителем (табл. 5.10).

Таблица 5.10 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов на основе шеелитового концентрата, подвергнутых углеродотермическому восстановлению при различных температурах

Спектр	Химический состав, % мас										Итого
	C	O	F	Na	Al	Si	Cl	Ca	Mo	W	
1273 К											
1	0	7,60	0	0	0	8,74	0	22,70	7,15	53,80	100
2	50,30	2,95	0	0	0	5,78	0	11,20	4,02	25,80	100
3	2,04	7,12	1,38	0	0,32	11,10	0	26,20	9,16	42,70	100
4	3,20	6,25	1,60	0	0,33	11,30	0	27,80	4,20	45,30	100
1473 К											
5	0	0	0	0	0	0	0	91,70	0	8,29	100
6	0	0	0	0	0	0	0	95,00	0,76	4,29	100
7	0,62	0,46	0	0	0,37	14,30	0	0,63	9,32	74,30	100
8	2,07	1,48	0	0	0,49	13,20	0	2,75	10,80	69,20	100

После тепловой обработки при 1473 К структура образцов имеет микропористую губчатую структуру, сильно отличающуюся от структуры исходного шеелитового концентрата. Отчетливо видны результаты протекания восстановительных процессов. Спектры 7 и 8

(табл. 5.10) с высокой достоверностью принадлежат карбидом вольфрама  $WC$  и  $W_2C$  с присутствием относительно небольшой части карбидов молибдена, а спектры 5 и 6 указывают на участки концентрации сопутствующих примесных соединений кальция, образованных в результате распада  $CaWO_4$ .

## 6 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

Основным технологическим критерием оценки качества металлизированного материала на основе тугоплавких элементов является остаточное содержание кислорода в продукте, т.е. степень его восстановления. Наличие повышенного содержания кислорода ограничивает сортамент сталей, которые можно выплавить с его применением, а повышение окислительного потенциала приводит к дополнительным потерям дорогостоящих ЛЭ в результате угара. Поэтому для контроля основных технологических параметров производства металлизированных легирующих материалов необходимы данные о степени восстановления оксидов, определённые с высокой скоростью и достаточно высокой точностью. Для этого иногда требуется отбирать пробу непосредственно из печи по ходу процесса.

На основе проведенных исследований можно предложить метод контроля степени восстановления металлизированного сырья, который заключается в изготовлении проб-эталонов с разной степенью восстановления, проведения их химического анализа, рентгенографирования и нахождения отношения интегральных интенсивностей соответствующих интерференционных линий.

В случае с восстановлением оксида молибдена  $MoO_3$  (рис. 4.1, а) и оксидного молибденового концентрата (рис. 5.3, а) четко прослеживается закономерность того, что интегральная интенсивность линий  $MoO_2$  и  $Mo$  или  $Mo_2C$  зависит от температуры обработки и, следовательно, от степени восстановления молибденосодержащего оксидного сырья. Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с  $d_{MoO_2} = 2,43$   $MoO_2$  и с  $d_{Mo} = 2,22$   $Mo$  или  $d_{Mo_2C} = 2,28$   $Mo_2C$ .

В случае с восстановлением оксида  $WO_3$  аналогично для сравнения выбраны линии соединений  $WO_2$  и  $W$  или  $WC$ . Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с  $d_{WO_2} = 2,42$   $WO_2$  и с  $d_W = 2,23$   $W$  или  $1,92$   $WC$  (рис. 5.2,а).

В случае с восстановлением ангидрида ванадия  $V_2O_5$  аналогично для сравнения выбраны линии соединений  $V_2O_3$  и  $VC$ . Следова-

но, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с  $d_{hkl} = 2,47 \text{ V}_2\text{O}_3$  и с  $d_{hkl} = 2,40 \text{ VC}$ .

В случае с восстановлением шеелитового концентрата аналогично для сравнения выбраны линии соединений  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{WC}$ . Следовательно, для определения степени восстановления необходимо найти интегральные интенсивности линий с  $d_{hkl} = 1,84 \text{ CaWO}_4$  и с  $d_{hkl} = 1,86 \text{ WC}$ .

После этого необходимо построить градуировочные зависимости  $\text{IMoO}_3/\text{IMo}$  ( $\text{IMo}_2\text{C}$ ),  $\text{IWO}_2/\text{IW}$  ( $\text{IWC}$ ),  $\text{ICr}_2\text{O}_3/\text{ICr}_7\text{C}_3$  ( $\text{ICr}_{23}\text{C}_6$ ),  $\text{ICaWO}_4/\text{IWC}$ . После этого отбираются пробы контролируемого материала, подвергаются рентгенографированию и определяются отношения  $\text{IMoO}_3/\text{IMo}$  ( $\text{IMo}_2\text{C}$ ),  $\text{IWO}_2/\text{IW}$  ( $\text{IWC}$ ),  $\text{ICr}_2\text{O}_3/\text{ICr}_7\text{C}_3$  ( $\text{ICr}_{23}\text{C}_6$ ),  $\text{ICaWO}_4/\text{IWC}$ . Затем по градуировочной зависимости устанавливается степень восстановления проб. При одинаковой кристаллической структуре контролируемых проб, т.е. при незначительном различии физического уширения интерференционных линий, вместо отношения интегральных интенсивностей можно аналогичным образом использовать максимальные интенсивности этих же линий.

Предложенные линии выбраны для контроля, так как имеют большую интенсивность, малочувствительны к микронапряжениям, которые появляются при измельчении проб, хорошо разделяются между собой и их брегговские углы отличаются на несколько градусов, что сокращает время рентгенографирования.

Использование данного метода дало достаточно точные результаты определения степени восстановления, которые хорошо согласуются с проведенным комплексом исследований.

Приведенные результаты определения степени восстановления металлоксидного хромо-, ванадий- и ниобийсодержащего сырья, восстановленного углеродотермическим способом, отличаются высокой сходностью с таковыми, полученными стандартным аналитическим способом [164, 165].

## 7 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ВНЕДРЕНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ОТХОДОВ И СПЛАВА ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### 7.1 Оптимизация состава металлизующего молибденового концентрата для легирования конвертерной стали

Классическое совершенствование металлизации молибденовых концентратов в системах без появления жидких фаз сопряжено с оценкой современных сырьевых и экономических ресурсов. В первую очередь следует учитывать резкое уменьшение поставок молибденовых концентратов на рынок потенциальных потребителей, снижение концентрации ведущего элемента в молибденсодержащем сырье, значительный скачок цен на сырьевые и энергоресурсы. Вместе с тем, спад производства металлопродукции открывает перспективу использования резерва мощностей нагревательных печей, имеющегося практически на всех участках переделных и обрабатывающих цехов. Поэтому результаты более глубокого изучения кинетических закономерностей восстановления оксида молибдена углеродом и использования для их разработки технологий получения легирующих материалов с наперед заданными технологическими свойствами с учетом приведенных факторов, оказывающих определяющее значение на технико-экономическую эффективность сквозного использования молибденсодержащего сырья, представляют практический интерес.

Восстановление оксидов металлов, осуществляемое за счет присутствующего в системе углерода, принадлежит к группе важнейших металлургических процессов, перспективы использования которых далеко не исчерпаны. Наибольшее распространение должны получить те процессы, которые не имеют жестких ограничений по углероду [67, с. 242, с. 260]. Однако на практике традиционное противоречие заключается в получении стандартного ферромolibдена силикоалюмотермией и металлического молибдена дорогостоящими методами порошковой металлургии, а использование их на 75 % [107, с. 309] (по данным [97, с. 397, 83] на 95 %) предназначено для легирования стали мартенситного класса и чугунов, где углерод играет определяющую

роль в формировании упрочняющих фаз через карбидообразование тугоплавких элементов, что усложнено технологически и экономически неоправданно.

Целью настоящей работы явилось совершенствование состава, технологии получения и использования губчатого молибдена для расширения возможностей введения его в сталь, в конкретные задачи заключались в углублении исследований термодинамических и кинетических закономерностей восстановления молибдена в системе Mo-O-C-H.

Как показано в работе [166], основной причиной потерь молибдена при металлизации концентрата и его использовании при выплавке стали является высокая летучесть триоксида молибдена, которая описывается линейной зависимостью  $\lg i = -(862,85/T) + 0,3245$ .

В течение эксплуатации технологии получения металлизированного молибденового концентрата [127] проблема уменьшения потерь молибдена в газовую фазу длительное время решалась путем обеспечения низкотемпературного нагрева шихты и повышенного давления в период перехода высших оксидных соединений к низшим. Однако восстановление низших оксидов до молибдена протекает в диффузионной области, и на его долю приходится большая часть затрат времени и энергии [127, 166-167]. Исследованиями установлена достаточная степень восстановления молибдена из концентрата (40%), достижение которой обеспечивает отсутствие легковозгоняемого триоксида молибдена [103, 162, 168, 169], и в исследуемых температурных пределах в системе исключаются значительные потери молибдена в газовую фазу. Следовательно, температура восстановления в исследуемых пределах не оказывает определяющего значения на скорость сублимации соединений молибдена. Поэтому дальнейшее повышение степени восстановления не лимитируется потерями молибдена за счет сублимации, и для резкого увеличения скорости восстановления целесообразно перенести процесс удаления остаточного кислорода в жидкую ванну.

В процессе освоения производства губчатого ферромolibдена методом комбинированного восстановления молибденовых концентратов определяющая роль в удалении кислорода из оксидов молиб-

дена принадлежит твердому углероду и только 17,5...19,5% – водороду конвертированного природного газа [103].

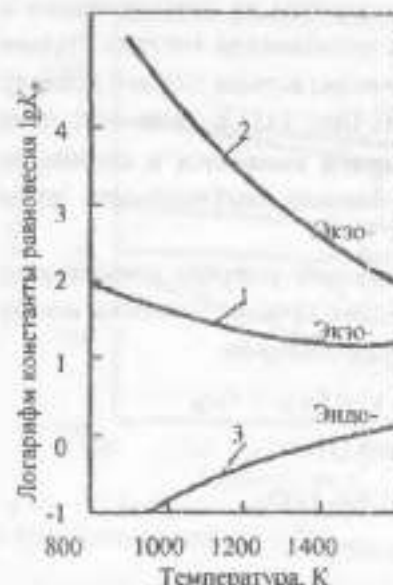


Рисунок 7.1 – Зависимость логарифма константы равновесия водородного восстановления оксидов молибдена по реакциям 1-3 от температуры

Восстановление протекает по следующим реакциям (рис. 7.1)



$$\Delta G_T^\circ = -24465,67 + 6,866T, \quad \lg K_p = \frac{1280,054}{T} - 6,359,$$



$$\Delta G_T^\circ = -126602 + 41,77T, \quad \lg K_p = \frac{6623,869}{T} + 2,185,$$



$$\Delta G_T^\circ = +46102 - 31,185T, \quad \lg K_p = -\frac{2412,076}{T} + 1,108.$$

Восстановление триоксида водородом протекает по стадиям с образованием металлизированного продукта (реакция 1) и диоксида молибдена (реакция 2). Оба процесса сопровождаются выделением теп-

лоты. С повышением температуры равновесие реакций смещается в сторону исходного вещества – триоксида молибдена. Восстановление диоксида молибдена водородом до металлического молибдена (реакция 3) сопровождается поглощением теплоты. Повышение температуры способствует увеличению выхода голдного продукта. Эта стадия является лимитирующей. При 1473 К знак  $\Delta G_1^0$  изменяется, а выше 1473 К равновесие реакции смещается в сторону металлизированного продукта, чем и обусловлена необходимость проведения процесса выше 1473 К.

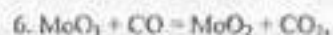
Так как контакт твердого углерода с восстанавливаемыми оксидами крайне несовершенен процессе удаления кислорода облегчается участием газовой фазы по реакциям



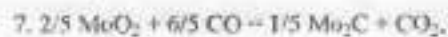
$$\Delta G_1^0 = -83440,01 + 152,10T$$



$$\Delta G_1^0 = -61651 + 26,6050T$$



$$\Delta G_1^0 = -202187 + 75,3350T$$



$$\Delta G_1^0 = -168613,2 + 36,4780T$$



$$\Delta G_1^0 = +9517,5 + 2,2770T$$

Как видно из рис.7.2, в исследуемом интервале температур наиболее предпочтительными являются условия протекания реакций карбидообразования молибдена.

Вероятность получения безуглеродистого продукта восстановления ничтожно мала. Это хорошо согласуется с ранее полученными результатами восстановления различными восстановителями [163, 162, 166, 168-171]. Следовательно, установленная закономерность может быть использована при формировании качественного состава

металлизированного молибдена, а величина остаточного углерода будет определяться кинетикой восстановления.

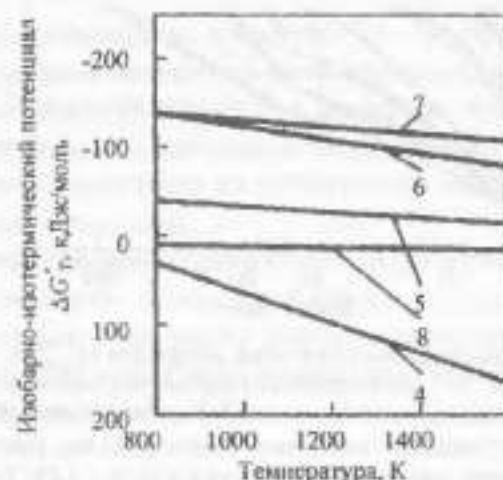


Рисунок 7.2 – Влияние температуры на величину изобарно-изотермического потенциала реакции (4)–(8)

Исследования кинетики восстановления газовым и твердым углеродом выполнены по методике [127] с усовершенствованиями. Кинетические кривые восстановления молибденовых концентратов водородом и углеродом представлены на рис. 7.3.

Из рисунка видно, что скорость восстановления молибдена из концентратов зависит практически от двух факторов – температуры и вида восстановителя, причем определяющим является температура, которая обуславливает разность скоростей восстановления. Это наглядно проявляется при тепловой обработке образцов при 1373 К – наблюдается более высокая скорость восстановления углеродом относительно восстановления водородом. При достижении степени восстановления 60...85 % эта разность существенна. В этих условиях легко протекает реакция газификации углерода с образованием оксида углерода, который активно участвует в удалении кислорода из оксидов молибдена. Это косвенно подтверждается составом отходящей газовой фазы (80...92 % CO).

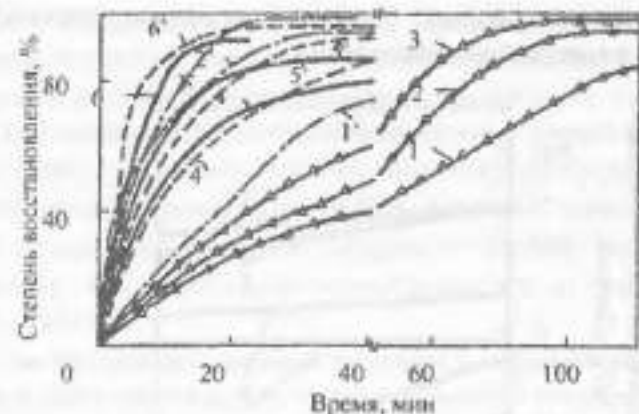


Рисунок 7.3 – Кинетика восстановления водородом (1...3; 1...3) и древесным углем (4...6; 4...6) молибденовых гидраметаллургического (1...6) и обожженного (1...6) концентратов (к – степень восстановления) [103]. Расход водорода –  $25 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с, линейная скорость потока – 0,035 м/с. При восстановлении углем соотношение кислорода и углерода в шихте – 1,83. Температуры восстановления, К: 1, 1, 4, 4 – 1173; 2, 2, 5, 5 – 1273; 3, 3, 6, 6 – 1373

С точки зрения возможностей снижения угара молибдена при введении его в сталь наиболее предпочтительны соединения остаточного углерода в целевом продукте – карбиды молибдена типа  $\text{Mo}_2\text{C}$ , которые не обладают заметной скоростью сублимации до 2273 К. Их разрушение наиболее вероятно при температуре  $> 1673$  К



$$\Delta G_T^\circ = +227293 - 171\Delta.$$

Для подтверждения ожидаемых результатов теоретического обоснования получения металлизированного полупродукта в шахтных муфельных печах получены промышленные партии молибденового концентрата со степенью восстановления 63...77 % [содержание кислорода 3...10 % (по массе)] и остаточным содержанием углерода 3...7 % (по массе). Содержание ведущего элемента находилось в пределах 54,0...61,4 % (по массе) [среднее значение 60,3 % (по массе)].

Выход годного по молибдену в испытанных партиях достиг 99,415 % (среднее значение по массе), а граничные значения некоторых партий колебались в пределах от 98,684 до 99,998 %. В остальном все сопутствующие примеси находились в соответствии с требо-

ваниями ТУ 48-5-224-81, % мас.: Cu – 0,67...0,93, S – 0,023...0,033, P – 0,028...0,030,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{SiO}_2$ , MgO – 14...19, Fe – остальное [169]. Плотность используемых брикетов из металлизированного молибденового концентрата колебалась в пределах 3,2...3,6 г/см<sup>3</sup>.

Подготовленный металлизированный материал в барабанах массой по 100 кг заваливали на подину 50-т конвертора под лом, а затем заливали чугун. Продувку кислородом металлошихты и все последующие операции осуществляли по действующей технологии без каких-либо значимых отклонений.

Традиционно на этих марках стали для легирования расплава молибденом используют стандартный ферромolibден ФМо-60. В последнее время для восполнения дефицита молибдена начали применять лигатуру АМТ с содержанием ведущего элемента 48...52 % мас., выпускаемую по ТУ 48-4-365-75.

Промышленные испытания технологии конверторного производства стали проведены с использованием нового легирующего материала с относительно низкой степенью восстановления и избыточным содержанием восстановителя на марках 09ХМ и 38ХМ. Количество вводимого в конвертор металлизированного концентрата задавали из расчета на нижний граничный предел молибдена на этих марках стали и отсутствия легированных молибденом отходов в твердой части шихты. Доводку расплава металла по молибдену проводили в конверторе и частично в ковше. Степень усвоения молибдена достигла 0,94...0,96, что выше степени усвоения из ферромolibдена (0,85...0,89) и несколько ниже чем из лигатуры (0,98...0,99). Полученный металл соответствовал требованиям сдаточного контроля по ОСТ 14.21-77, а по неметаллическим включениям проведено металлографическое исследование в соответствии с ГОСТ 1778-70, где подтверждено допустимое их содержание. Скорость растворения молибдена в расплаве стали из металлизированного концентрата в 7...8 раз выше, чем из стандартного ферромolibдена [166, 169, 172], имеющих губчатую и плавную структуру соответственно. Это позволяет снизить окислительный потенциал элемента в жидкой стали, что является причиной снижения угара при высоких концентрациях в стали молибдена [127]. Остаточное содержание углерода (3...7 % мас.) в испытанных партиях губчатого ферромolibдена при

низких расходных коэффициентах на выплавляемой стали (0,008...0,021) не оказывает определяющего влияния на концентрацию углерода в стали, но является главным фактором в предотвращении окисления молибдена при растворении его в стали, так как остаточный углерод практически полностью связан в карбиды молибдена.

Этот же предотвращающий от окисления молибдена фактор при использовании лигатуры принадлежит дорогостоящему алюминию, степень усвоения молибдена из которой ближе к единице. Повышение экономической эффективности использования губчатого молибдена при выплавке конверторной стали 09ХМ и 38ХНМ достигается за счет повышения степени усвоения молибдена и повышения производительности печного агрегата и составила 1,4...1,7 руб. на 1 руб. дополнительных капитальных вложений (расчет выполнен по новой методике ресурсосбережения при использовании молибденосодержащих материалов [173]).

Анализ термодинамических закономерностей восстановления оксидов молибдена в гетерогенной системе Mo-O-C-H свидетельствует о том, что процесс получает развитие через стадию карбидообразования. Вероятность получения металлического молибдена без связанного углерода несоизмеримо мала. Установлена оптимальная степень восстановления концентрата для легирования расплава стали молибденом. Она составляет 63...77 % при остаточном содержании углерода 3...7 % мас. Процесс получения нового легирующего материала на основе молибдена позволяет сократить время восстановления, исключить использование конвертированного природного газа и снизить энергетические затраты на 22...38 %. При легировании молибденом конверторной стали 09ХМ и 38ХНМ степень усвоения молибдена из полученного молибденового концентрата расплавом металла составляет 0,94...0,96. Процесс довосстановления молибдена из низших оксидов протекает в расплаве стали практически одновременно с его растворением. Это позволяет производить на этих марках внепечное легирование расплава молибденом металлизированного концентрата в ковше.

## 7.2 Математическое моделирование параметров производства губчатого ферромolibдена

В процессе металлизации молибденосодержащих материалов, состоящих из триоксида молибдена и железной окалины, состав шихты и целевого продукта определяется соотношением основных компонентов, которое позволяет получить конечный продукт с массовой долей молибдена от 5 до 70 %. Исходные компоненты шихты измельчают, брикетизируют и восстанавливают газовой смесью. Полученную губку подвергают дроблению и повторному брикетированию для увеличения плотности металлизированных материалов<sup>1</sup> до 4,5...6,1 г/см<sup>3</sup>. К числу недостатков такого состава шихты (8...85 % MoO<sub>3</sub>, остальное – железо) следует отнести низкую скорость металлизации триоксида молибдена газовой смесью по сравнению с комбинированным восстановлением твердым углеродом и конвертированным природным газом.

В отечественной практике получила развитие и длительное время эксплуатировалась технология производства металлизированного молибденового концентрата в шахтных электропечах из брикетированной шихты [127], параметры которой совершенствовались и оптимизировались [125, 166, 174]. Целью работы была разработка технологических параметров восстановления молибдена из концентрата и состава шихты, а настоящих исследований – математическое моделирование параметров, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства губчатого ферромolibдена.

Поставленная цель достигается тем, что шихта для получения губчатого ферромolibдена, содержащая молибденовый концентрат, связующее, углеродистый восстановитель и металлический порошок, дополнительно содержит увлажнитель, а в качестве молибденового концентрата – гидromеталлургический и/или уротропиновый концентрат, поставляемый по ГОСТ 212-69. Концентрат содержит, % мас.: 52...58 Mo; 0,01...0,02 P; 0,01...0,02 Cu; 0,01...0,02 Sb; 0,03...0,07 As; 0,03...0,07 Zn; 0,8...1,0 SiO<sub>2</sub>; 0,01...0,03 Bi; 2,0...5,0 H<sub>2</sub>O.

Увлажнитель вводят в шихту вместе с гидromеталлургическим концентратом, влажность которого составляет 0,5...1,5 % по уровням

<sup>1</sup> Пат. США №3865573.

поставки. Остальная часть увлажнителя задается в виде паров воды при 393...413 К под давлением 200...400 кПа во время перемешивания шихты в смесителе с паровым обогревом. В качестве увлажнителя может быть применена вода, нагретая до 60...90 °С. Ввод увлажнителя в состав шихты позволяет практически исключить механические потери компонентов и, что главное, сделать его непосредственно реагентом комбинированного восстановления оксидов молибдена в печных агрегатах. При 1073...1473 К увлажнитель (водяной пар) взаимодействует с углеродом по следующим реакциям



Выделившийся в результате реакций (7.1) и (7.2) свободный водород взаимодействует с оксидами молибдена



Таким образом, взаимодействие увлажнителя проявляется через парокислительный механизм и имеет каталитическую природу, ускоряя процесс восстановления оксидов молибдена, и обеспечивает повышение производительности печных агрегатов. Увлажнитель, кроме того, способствует формированию более высокой пористости шихты и металлизированного продукта, что также улучшает газообмен в реакционной зоне, повышает скорость процесса металлизации шихты и обеспечивает более высокую степень ее восстановления.

Реакция восстановления сульфида молибдена водородом в интервале температур 1073...1373 К идет практически до полного удаления серы при достаточном времени выдержки. Эта реакция идет параллельно с удалением кислорода за счет твердого (древесного угля, каменноугольного пека) или газообразного (конвертированного природного газа) восстановителя. Таким образом, в результате окисления сульфида молибдена или восстановления его водородом образуются  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , которые интенсивно удаляются с потоком στραботанного восстановительного газа. При этом газообмен через газопроницаемые вставки перфорированных стаканов между продуктами реакций и

восстановительным газом, основным компонентом которого является водород, смещает равновесие вправо.

Дефосфорация металлизированного продукта происходит по аналогичной схеме. При нагреве шихты выше 773 К фосфор взаимодействует с водородом, образуя летучие фосфины типа  $\text{PH}_3$ , а соединение  $\text{P}_2\text{O}_5$  возгоняется при 620 К. При незначительных концентрациях фосфора в шихте равновесие этих реакций смещается в область более высоких температур (>1073 К).

В промышленности был проведен эксперимент с изменением состава шихты и технологических параметров в широких пределах для установления наиболее значимых зависимостей. Выполнен их анализ и отобраны, а потом оптимизированы и выделены в систему параметры, которые определяют технико-экономические показатели технологического процесса и состава целевого продукта. Выделена система количественных признаков ( $y_i, x_j$ ) при  $i=1, \dots, 5, j=1, \dots, 4$ , где  $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$  – массовая доля в шихте, %, молибденового концентрата, каменноугольного пека, углеродсодержащего восстановителя, металлического порошка, увлажнителя соответственно;  $x_1$  – выход сырых брикетов, %;  $x_2$  – степень восстановления, %;  $x_3$  – производительность процесса, кг/ч;  $x_4$  – плотность металлизированных брикетов, г/см<sup>3</sup>.

Каждая зависимость указанного вида представляет собой ряд дискретных значений (пар чисел). Для удобного представления таких зависимостей решали задачу аппроксимацией точечных значений на  $K$ -том интервале области определения зависимостей  $y=f(x)$  кривыми 1-го и 2-го порядка

$$y_i = f_i^{(k)}(x_j) = a_j^{(k)}(x_j)^2 + b_j^{(k)}x_j + c_j^{(k)}, \quad (7.5)$$

где  $k=1, \dots, S_0, m_{j1}^{(k)} < x_j < m_{j2}^{(k)}$ ,

$a_j^{(k)}, b_j^{(k)}, c_j^{(k)}$  – коэффициенты зависимости,

$S_0$  – количество интервалов разбиения для зависимости.

При  $a_j^{(k)}=0$  зависимость (7.5) становится линейной.

Определение границ интервалов, коэффициентов  $a_j^{(k)}, b_j^{(k)}, c_j^{(k)}$ , определяющих вид функциональной зависимости на  $K$ -том интервале для  $y(x_j)$  осуществлялись методом наименьших квадратов.

В исследуемом случае было достаточно использовать в качестве функциональных зависимостей на интервалах линейные зависимости вида

$$y_i = f_{ij}^{(k)}(x_j) = b_{ij}^{(k)} x_j + c_{ij}^{(k)}$$

В результате зависимость  $y_i(x_j)$  принимает вид:

$$y_i = \begin{cases} f_{ij}^{(1)}(x_j), m_{ij}^{(1)} \leq x_j < m_{ij}^{(2)} \\ f_{ij}^{(2)}(x_j), m_{ij}^{(2)} \leq x_j < m_{ij}^{(3)} \\ \dots \\ f_{ij}^{(S_j)}(x_j), m_{ij}^{(S_j)} \leq x_j < m_{ij}^{(S_j+1)} \end{cases} \quad (7.6)$$

где  $m_{ij}^{(k)}$ ,  $m_{ij}^{(k+1)}$  – границы соответственно слева и справа для  $K$ -того интервала.

При этом на границах зависимость не терпит разрывов:

$$f_{ij}^{(k-1)} \Big|_{x_j = m_{ij}^{(k)}} = f_{ij}^{(k)} \Big|_{x_j = m_{ij}^{(k)}}, \quad (7.7)$$

для  $K=2, S_j$ .

Вычисления произведены с точностью до 0,01 и вполне удовлетворяют требованиям точности для технологических параметров в производственных условиях.

На основании результатов анализа предшествующих работ по совершенствованию технологических параметров производства губчатого ферромolibдена [103, 125, 127, 162, 168, 169] разработаны определенные условия изменения ингредиентов в составе шихты и выделены те, которые оказывают наиболее существенное влияние на показатель относительно целевой задачи настоящих исследований. Исходя из этого, в первой серии активного эксперимента массовые доли молибденового концентрата и металлического порошка во всех случаях были одинаковыми – 46,0 и 33,5 % соответственно. Для удобства графического и математического представления оптимальных зависимостей на модели они не показаны. Результаты моделирования основных параметров получения металлизированного молибденового концентрата приведены на рис.7.4-7.7 и в табл.7.1-7.4. На рисунках содержание каменноугольного пека, углеродсодержащего восстановителя и увлажнителя представлено парами кривых, т.е. верхними и нижними граничными пределами, а области между ними отражают

оптимальные значения параметров. По технической сущности и достигаемому положительному результату они наиболее предпочтительны [173].

Установлено рафинирующее воздействие конвертированного природного газа в процессе комбинированного восстановления обожженного молибденового концентрата на содержание сопутствующих примесей серы и фосфора. С целью улучшения качества выпускаемого губчатого ферромolibдена отработаны и внедрены технологические параметры процесса восстановления исходного молибденового сырья, которые обеспечили снижение серы и фосфора в 4...6 раз каждого. Скорость десульфурации восстанавливаемых брикетов зависит от скоростей их нагрева и скорости движения газа в печи.

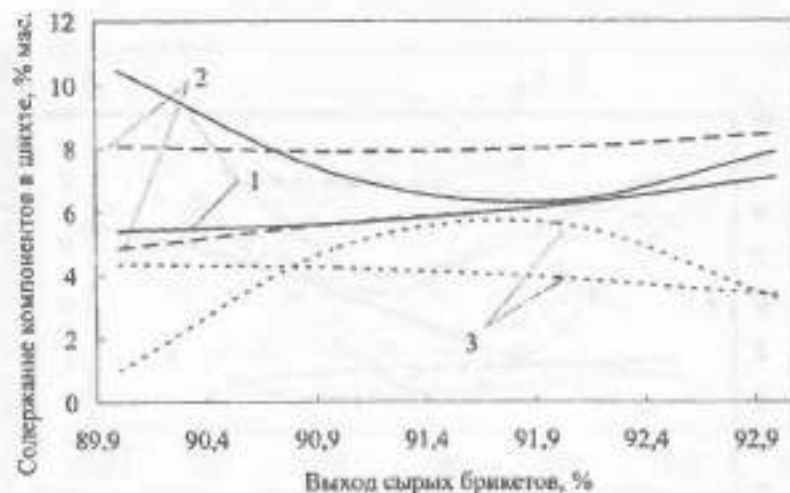


Рисунок 7.4 – Влияние содержания компонентов в шихте на выход сырых брикетов: 1 – каменноугольный пек; 2 – углеродсодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель [173]

Таблица 7.1 – Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса, соответственно, рис. 7.4.

$y_i$	$x_i$	Интервал		$a_i^{(1)}$	$b_i^{(1)}$	$c_i^{(1)}$
		$m_{x1}^{(1)}$	$m_{x2}^{(1)}$			
$y_2$	$x_1$	90	93	1,2157	-223,33	10263
		90	93	0,1667	-20,944	1350,1
$y_3$	$x_1$	90	93	0,1556	-28,354	1299,6
		90	93	0,0056	-1,1796	65,663
$y_4$	$x_1$	90	93	-1,5652	287,19	-13168
		90	93	-0,1	17,967	-802,67

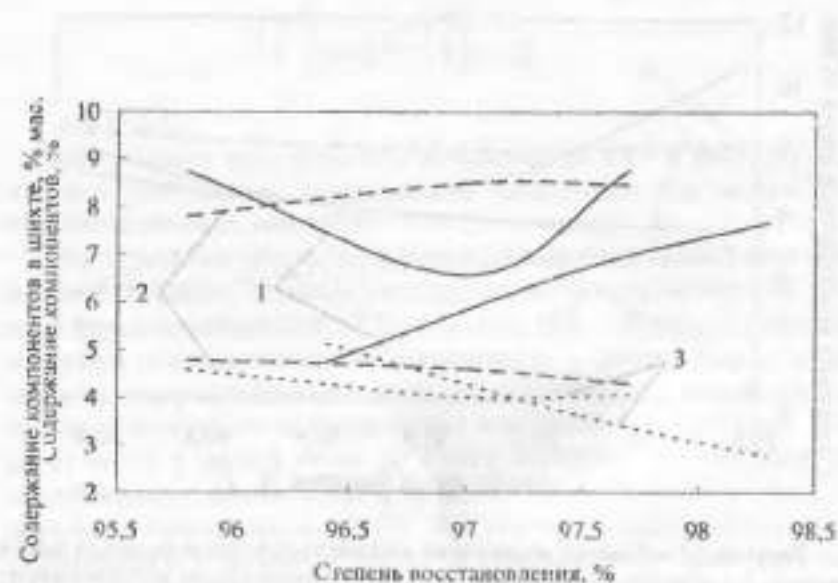


Рисунок 7.5 – Влияние содержания компонентов в шихте на степень восстановления: 1 – каменноугольный пек; 2 – углеродосодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель [173]

Таблица 7.2 – Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса, соответственно, рис.7.5.

$y_i$	$x_i$	Интервал		$a_i^{(1)}$	$b_i^{(1)}$	$c_i^{(1)}$
		$m_{x1}^{(1)}$	$m_{x2}^{(1)}$			
$y_2$	$x_2$	95,8	97,7	2,6063	-504,3	24401
		96,4	98,3	-0,3148	62,847	-3128,3
$y_3$	$x_2$	95,8	97,7	-0,3313	64,462	-3127,1
		96,4	98,3	-0,0993	19,072	-910,96
$y_4$	$x_2$	95,8	97,7	0,2977	-57,881	2817,4
		96,4	98,3	0,1722	-34,772	1756,9

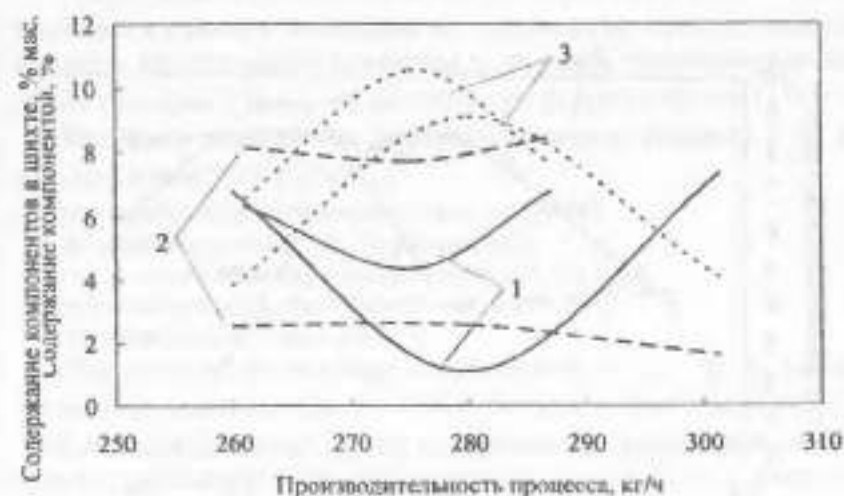


Рисунок 7.6 – Влияние содержания компонентов в шихте на производительность процесса восстановления молибдена из концентрата в шахтной печи: 1 – каменноугольный пек; 2 – углеродосодержащий восстановитель; 3 – увлажнитель [173]

Таблица 7.3 – Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса, соответственно, рис.7.6.

$y_i$	$x_j$	Интервал		$a_{ij}^{(1)}$	$b_{ij}^{(1)}$	$c_{ij}^{(1)}$
		$m_{ij}^{(1)}$	$m_{ij}^{(2)}$			
$y_2$	$x_1$	261	287	0,0132	-7,2162	990,57
		259,9	301,4	0,0139	-7,7888	1092,2
$y_3$	$x_1$	261	287	0,0034	-1,8513	259,72
		259,9	301,4	-0,0011	0,5951	-77,818
$y_5$	$x_1$	261	287	-0,0203	11,166	-1524,9
		259,9	301,4	-0,012	6,7411	-937,6

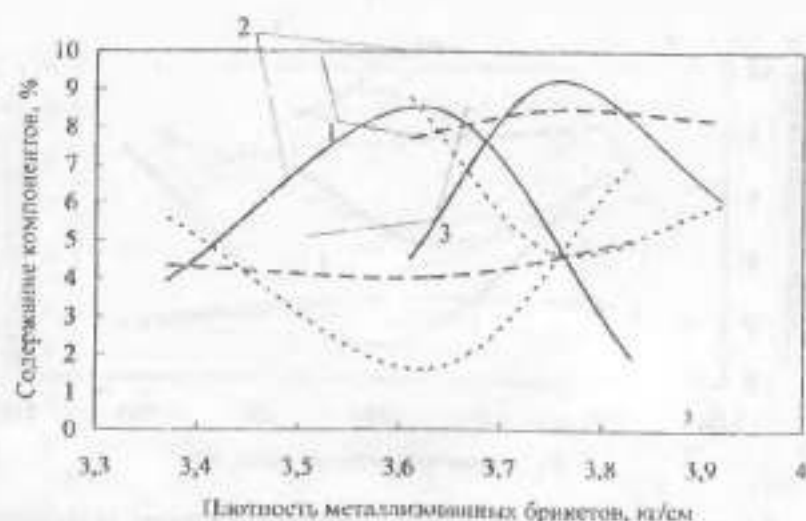


Рисунок 7.7 – Влияние содержания компонентов в шихте на угар молибдена при выплавке стали в печи ДСП-18: 1 – каменноугольный пек; 2 – углеродосодержащий восстановитель, 3 – увлажнитель [173]

Таблица 7.4 – Коэффициенты функциональных зависимостей между параметрами технологического процесса соответственно рис.7.7.

$y_i$	$x_j$	Интервал		$a_{ij}^{(1)}$	$b_{ij}^{(1)}$	$c_{ij}^{(1)}$
		$m_{ij}^{(1)}$	$m_{ij}^{(2)}$			
$y_5$	$x_2$	3,61	3,92	-167,84	1268,9	-2388,9
		3,37	3,83	-109,34	782,91	-1392,7
$y_4$	$x_2$	3,61	3,92	-23,044	175,12	-324,17
		3,37	3,83	13,371	-94,798	171,96
$y_4$	$x_2$	3,61	3,92	116,2	-884,033	1685,8
		3,37	3,83	92,708	-664,27	1191,3

Разработана математическая модель параметров технологии металлizingации оксидов молибдена из концентрата, которая позволила выделить их оптимальные значения и улучшить экономические показатели производства и качества губчатого ферромolibдена [173].

Изучалась зависимость производительности процесса  $y$  от следующих параметров [125]:

- $z_1$  - молибденовый концентрат, % мас.  $z_1 \in [46-68]$ ;
- $z_2$  - каменноугольный пек, % мас.  $z_2 \in [2-1]$ ;
- $z_3$  - углеродсодержащие восстановители, % мас.  $z_3 \in [4-8]$ ;
- $z_4$  - металлizingующий порошок, % мас.  $z_4 \in [17-39]$ ;
- $z_5$  - увлажнитель, % мас.  $z_5 \in [1-7]$ .

Для составления математической модели  $y(z_1, z_2, z_3, z_4, z_5)$  были проведены эксперименты по плану второго порядка Бенкина [175, 176] для пяти факторов. Расчет коэффициентов модели выполнен используя множественный регрессионный анализ. После проведения регрессионного анализа [175] указанное модельное соотношение получено в форме

$$y = 279 + 0,8125z_1 + 13,5z_2 + 3,062z_3 + 6,87z_4 + 6,25z_5 + 3z_1z_2 - z_1z_3 + 5,75z_1z_4 - 2,5z_1z_5 - 2z_2z_3 + 0,75z_2z_4 + 3,5z_2z_5 + 2z_3z_4 + 9,8z_4^2 - 7,62z_5^2 - 7,04z_1^2 - 6,29z_2^2 - 6,45z_3^2$$

и представлено на рис.7.8.

Разработана и оптимизирована математическая модель ведущих многофункциональных технико-экономических показателей производства металлургического молибденового концентрата и выплавки стали 08X17H15M3T (ЭП-580) с его применением. Определены граничные пределы наиболее предпочтительных значений. Подтверждены и обоснованы технические и экономические преимущества производства и использования в сталепроизводстве нового легирующего материала на основе молибдена методами порошковой металлургии [125].

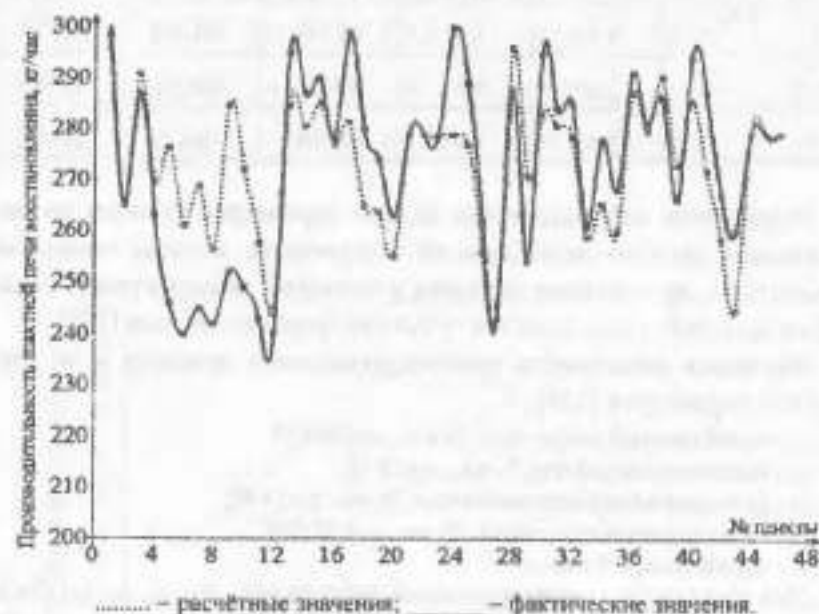


Рисунок 7.8 – Сравнение фактических и расчетных значений технико-экономических показателей получения металлургического молибденового концентрата

### 7.3 Получение сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей с высоким содержанием кремния

С целью классификации и упорядочения техногенных отходов, из которых окалина быстрорежущих сталей определена как главный компонент шихты для выплавки сплава, разработаны технические ус-

ловия ТУ 14-143-431-90 "Окалина быстрорежущих и инструментальных сталей". В зависимости от химического состава (табл.7.5) окалина подразделяется на следующие группы:

ОВ – окалина быстрорежущих и инструментальных сталей без кобальта: марок Р6М5, Р6М5Ф3, ЭП894, ЭИ347,95Х18,Х12 и др.;

ОКВ – окалина быстрорежущих сталей с кобальтом марок Р6М5К5, Р9К5, Р9М4К8, Р12М3К5Ф2 и др.

При сборе окалины одной марки стали в сертификате на нее указывается перед маркой стали индекс "О", обозначающий окалину (пример ОР5М5, ОЭИ347, ОР12М3К5Ф2).

Таблица 7.5 – Химический состав окалины быстрорежущих и инструментальных сталей согласно ТУ 14-143-431-90

Марка окалины	Массовое содержание элементов, %									
	C	Cr	Mo	V	W	Co	S	P	Si	Mn
							не более			
ОВ	0,1-1,2	0,7-4,2	1,4-4,0	0,7-1,4	2,1-6,0	н.б.1,0	0,030	0,035	0,60	0,60
ОКВ	0,1-1,2	0,7-4,2	0,5-2,0	0,7-4,1	2,1-9,0	2,4-7,0	0,030	0,035	0,60	0,60

При сборе и классификации окалины по ТУ 14-143-431-90 выполнялись следующие основные химические требования:

– для получения сплава поставлялась окалина технологических переделов обработки металла давлением, не содержащая крупных включений в виде окислов, металлов других марок сталей;

– допускалось в окалине наличие просечек, обесчеч, мелкой обрети, соответствующих химическому составу группы марок сталей ОВ и ОКВ;

– допускалось наличие в окалине (смешивание) стружки слывового шлифования сталей, входящих в состав ОВ и ОКВ в любых пропорциях. Количество стружки и окалины в общей массе отходов указывалось в сопроводительном документе для последующего составления шихты на плавку.

Химический анализ окалины при необходимости производился по ГОСТ 12350-78, ГОСТ 12354-81, ГОСТ 12358-78, ГОСТ 12345-80, ГОСТ 12347-77.

В промышленных условиях при выплавке сплава испытаны различные плавильные агрегаты и способы получения нового комплексного материала. При выплавке сплава положительные результаты

были достигнуты на электродуговой печи косвенного нагрева емкостью до 1000 кг, трехфазной печи ДСП-1,5 с кислой футеровкой. В этих агрегатах наилучшие показатели выплавки сплава достигнуты в случае получения продукта с содержанием углерода и кремния на уровне нижних граничных пределов 0,17 и 1,6 % мас. соответственно. При использовании высококонцентрированных отходов в этих агрегатах получен сплав для легирования и раскисления быстрорежущих сталей при массовом содержании некоторых элементов, %; 16,6...18,5 W; 7,4...9,5 Mo; 4,6...5,5 Cr; 4,4...5,5 V; 9,4...11,0 Co; 0,5...0,6 Mn; 0,023...0,025 S; 0,023...0,024 P [177].

В условиях Запорожского завода ферросплавов испытаны составы шихты для получения сплава и способ его получения с использованием в качестве восстановителя окислы расплава ферросилиция и или металлического кремния в количестве 15...60 % мас. В состав шихты вводили ферросилиций ФС45 фракций  $(1...6) \cdot 10^{-3}$  м (крупка), которую смешивали с некондиционным порошком быстрорежущей стали крупностью  $(0...16) \cdot 10^{-3}$  м. Восстановление окислы осуществляли в чугунных поддонах, используемых при выплавке ферросплавов "на блок". Завалку окислы производили на смесь крупки ферросилиция и некондиционного порошка быстрорежущей стали. При контакте расплава ферросилиция с компонентами шихты начинается интенсивный процесс восстановления легирующих элементов с образованием на поверхности расплава шлаковой корки. Это позволило повысить скорость восстановления металлооксидной шихты; время стопроцентного восстановления сократилось с 16...18 часов (время металлизации окислы в шахтных печах или нагревательных печах) до 28...55 мин. за счет протекания реакций удаления кислорода в жидкой фазе при относительно высокой температуре. Расплав ферросилиция вводился в поддоны из разливочного ковша при температуре 1873...2173 К (повышается с уменьшением концентрации железа в расплаве ферросилиция) [177].

Получены промышленные партии нового раскисляющего и легирующего материала, которые направлены на завод "Днепропечесталь" для использования при выплавке быстрорежущих сталей. Химический состав сплава в партиях колебался в пределах, приведенных в табл. 7.6.

Таблица 7.6 – Химический состав сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали, полученного в чугунных поддонах

Марка сплава	Массовое содержание элементов, %								
	Si	C	Co	Mo	Cr	W	V	S	P
								не более	
СнР	35,00-	0,01-	0,10-	1,50-	0,90-	1,50-	1,50-	0,025	0,015
	37,00	0,09	0,60	2,00	1,00	2,00	2,00		

Промышленную апробацию прошел вариант технологии восстановления окислы быстрорежущей стали в футерованном ковше емкостью 5т расплавом ферросилиция ФС-25. При контакте расплава с шихтой протекает интенсивное восстановление металлооксидов кремнием с образованием на поверхности расплава шлаковой корочки.

Промышленные испытания технологии получения сплава для легирования и раскисления сплава показали:

- возможность получения нового комплексного ферросплава с повышенным содержанием кремния внепечным способом, причем при обработке окислы расплавом ферросилиция ФС-25 удалось снизить содержание кремния до 18,00...20,00 % мас. и повысить концентрацию ведущих легирующих элементов примерно в 1,5...2,0 раза;
- высокую скорость восстановления легирующих элементов за счет протекания реакций удаления кислорода в жидкой фазе при относительно высоких температурах.

После предварительных испытаний сплава с содержанием кремния 35...37 % мас. материал направлен в цех №1 завода "Днепропечесталь" для выплавки стали в дуговой печи ДСП-18, где расходуются большие объемы ферросилиция. Сквозная степень утилизации легирующих элементов из окислы в этом случае повышена с 0,50 до 0,91, чем подтверждена технологическая возможность получения сплава для легирования и раскисления стали внепечным способом и обоснована экономическая целесообразность.

#### 7.4 Выплавка комплексного легирующего материала с пониженным содержанием раскислителя в дуговой электропечи СКБ-6069

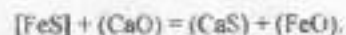
С целью оптимизации составов шихты, сплава для легирования и раскисления стали и технологического режима получения целевого продукта в условиях Никопольского завода ферросплавов в электродуговых печах СКБ-6069 с угольной футеровкой проведены плавки, согласно разработанной технологической инструкции ВТН14-9-01-89, введенной в действие с 17.01.1989г. В состав шихты дополнительно к окалине вводили от 10 до 50 % мас. шлифованной пыли [179]. Кроме того испытывали возможность использования в составе шихты окалины и стружки высокохромистых сталей марок 95X18 и X23 [177], которые образуются на переделах обработки металла давлением и доводки сортовых заготовок металла до кондиционных размеров. Введение этих компонентов шихты повышало содержание хрома в целевом продукте. Для восстановления оксидных соединений металлов использовали отходы углеродистого производства и ферросилиций ФС-45. В качестве шлакообразующего компонента шихты применяли флюс АН-295 (ГУ14-1-165-75), ВГС (ГУ14-16-12-86), который служил рафинирующим компонентом шихты и защитной средой от вторичного окисления элементов жидкого сплава [178].

Выплавку сплава проводили на 3, 4, 5 ступенях напряжения с номинальной мощностью 4370, 4000 и 3500 кВт соответственно. Розжиг проводился в ванне с заправленной шихтой с последующим проплавлением, доводкой до заданной температуры 1813-1833 К и выдержкой для усреднения и стабилизации химического состава по всему объему ванны печи. Слив плавки производили на кантователе в металлические поддоны либо на стэнд с мульдами. Полученный сплав в кусках массой не более 180 кг (обычно 20-30 кг) направлен для испытаний при производстве стали в условиях ЦПМ завода "Днепроспецсталь".

При введении в состав шихты стружки силового шлифования поверхностей товарной продукции сера и карбиды кремния переходят в расплав сплава [179]. Поскольку карбиды кремния вносят кремний и углерод в сплав, лимитирует качество сплава степень его рафинирования от серы. Массовая доля серы в стружке силового шлифования в нашем случае находилась в пределах 0,12-0,18 %, однако переработке

могут подвергаться загрязненные отходы с массовой долей серы до 0,61 % [180, с. 422]. Как правило содержание серы в окалине находится на уровне ее содержания в соответствующей товарной металлопродукции (с учетом разбавления кислородом). В связи с этим общую концентрацию серы в расплаве определяли соотношением окалины и пыли в составе шихты для получения сплава, которое с точки зрения технико-экономической целесообразности в промышленном варианте оптимально установлено (1,0...0,66)...1,0 [179].

Содержание серы в металле в процессе плавки снижается, в результате смещения реакции десульфурации железа в сторону образования сульфида кальция и перехода его в шлак [181]



При выпуске промышленных партий сплава остаточная массовая доля серы была на уровне или ниже ее доли в соответствующих марках быстрорежущей стали, практически 0,015...0,022, а степень десульфурации колебалась в пределах от 1,35 до 3,73 [178, 179].

Основным итогом промышленных исследований оптимизации состава шихты [177, 178, 180] и отработки технологических параметров выплавки явилась разработка и обоснование граничных пределов комплексного сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей, технико-экономические показатели которого представлены в табл.7.7 [182].

Таблица 7.7 – Технико-экономические показатели сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали (получение и использование) [177]

Пример	Сплав	Содержание элементов в сплаве, % мас.						
		W	Mo	Cr	V	Co	Si	Mn
1	С пониженным содержанием кремния	1,5	0,25	6,00	0,20	0,15	0,80	0,40
2		9,0	4,10	9,60	3,20	6,00	6,90	0,66
3		18,5	9,50	12,00	5,00	11,00	12,00	0,80

Продолжение табл. 7.7

Пример	Сплав	Содержание элементов в сплаве, % мас.		Марка выплавочной стали с учетом содержания в сплаве для легирования и раскисления стали	Расход металлического хрома или феррохрома на 1 т стали, кг	Степень утилизации хрома при выплавке 1 т стали, %	Условное раскисление при выплавке стали, %	Стоимость 1 т стали при использовании сплава, руб. (в ценах 1989 г.)
		1,5-18,5	0,25-9,50					
1	Сплав с повышенным содержанием хрома	1,80	ост.	P6M5K3	20,0/30,8	0,50	98-100	1833,15
2		3,20	ост.	P18K5Ф2	16,4/25,2	0,59	99-100	1615,15
3		6,00	ост.	ЭИ347	19,7/30,8	0,51	99-100	1430,39
4	Сплав с повышенным содержанием хрома	0,10-1,60	ост.	P6M5K3- P18K5Ф2 ЭИ347 (8X4BФ2)	22,5-26 34,6-40	0,35-0,44	98-99	1863,91

Примечание: 1, 2 – содержание хрома в исходной металлошихте 1,4 % мас., содержание хрома в стали 02P6M5K3 и P18K5Ф2 – 3,80-4,0 % мас., ЭИ347 – 4,0-4,60 % мас.; 3 – числитель: количество использованного металлического хрома, выпускаемого по ГОСТ 5905-80, содержание хрома – 99,0 % мас.; 4 – знаменатель: количество использованного феррохрома ФХ800А, выпускаемого по ГОСТ 4557-79, содержание хрома – 65,5 % мас.

Дальнейшее совершенствование технологии выплавки и оптимизации состава сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали с учетом накопленного опыта его использования в сталеплавильном производстве (уточненных расходных коэффициентов на тонну стали) разработаны технические условия ТУ 14-146-87-90 на опытную партию 1500 т. Согласно ТУ сплав для легирования и раскисления быстрорежущих сталей выпускается четырех марок: СпР1, СпР2, СпР3, СпР4. Основными различиями марочного состава сплава является структура и содержание легирующих элементов молибдена, вольфрама, кобальта, ванадия.

Сплав поставляется в кусках не более 50 кг. Отклонения в содержании элементов сплава в отдельных плавках и партий не должно превышать  $\pm 10\%$  от верхнего и нижнего пределов содержания элементов, которые приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.8 – Химический состав сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей согласно требованиям ТУ 14-146-87-90

Марка сплава	Массовое содержание элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co	S	P
СпР1	2-4,5	1-4,5	н.б.0,6	1-6	2-5	1-2	3-6	н.б.0,6	н.б.0,03	н.б.0,03
СпР2	2-4,5	1-4,5	н.б.0,6	1-6	2-5	1-2	3-6	3,5-6,0	н.б.0,03	н.б.0,03
СпР3	2-4,5	1-4,5	н.б.0,6	1-6	2-5	1-2	6-10,6	5-10	н.б.0,03	н.б.0,03
СпР4	2-4,5	1-4,5	н.б.0,6	1-6	н.б.1,2	1-2	12-18	н.б.1,0	н.б.0,03	н.б.0,03

Примечание: Определение химического состава производится в соответствии с ГОСТами 12344-78; 12346-78; 12348-78; 12350-78; 12354-81; 12351-81; 12353-78; 12345-80; 12347-77; по методике ЦЗЛ НЭФ.

С целью снижения утара и повышения концентрации тугоплавких легирующих элементов в сплаве за счет вторичного сырья разработан состав шихты для получения сплава для легирования и раскисления стали с использованием шлака алюмотермического производства лигатур [183]. Шлак соответствовал требованиям, приведенным в табл. 7.9.

Таблица 7.9 – Требования технических условий ТУ 48-0514-34-87 "Шлак алюмотермического производства лигатур"

№ п/п	Наименование показателей	Норма
1	Оксид алюминия, % мас.	не менее 68,0
2	Оксид кремния, % мас.	не более 2,0
3	Оксид железа, % мас.	не более 2,0
4	Сумма оксидов тугоплавких элементов (Mo, W, Cr, Co и др.), % мас.	не более 8,0
5	Оксид кальция, % мас.	остальное
6	Крупность, мм	не более 80,0

Шлак алюмотермического производства лигатур образуется на Донецком химико-металлургическом заводе при алюмотермии гидроксидов и особо чистых концентратов тугоплавких элементов. На практике сумма оксидов тугоплавких металлов и неотделившийся металл достигает 15 % мас.

Промышленные испытания разработанной шихты для получения сплава для легирования и раскисления стали, технико-экономические показатели которых подробно описаны в работе, позволили рекомендовать граничные пределы содержания шлака в шихте (3...17 % мас.) и выявить ряд преимуществ по сравнению с базовым составом шихты [183]:

- снизить угар кремния с 36...48 до 2...19 % мас. за счет наведения шлаковой смеси, значительно уменьшающей контакт расплава металла с кислородом атмосферы печи;

- повысить концентрацию тугоплавких элементов на 1,26...7,14 кг/т сплава за счет восстановления и дополнительного извлечения из оксидов тугоплавких металлов из шлака алкмотермического производства;

- за счет резкого снижения непрочных окалин, металлического порошка и шлаковых включений в сплаве и повышения полноты разделения металлической и шлаковой составляющей плавки повысить выход годного с 65...82 до 94...99 % мас.

Дальнейшие промышленные исследования сплава были направлены на повышение показателей технологичности и эффективности его использования в порошковом производстве быстрорежущих сталей, а конкретные решения заключались в снижении угара ведущих легирующих элементов из расплава стали за счет понижения окислительного потенциала реакционной системы печи. Известно [1, с. 44, 179, 184, с. 81, 185, 186], что угар элементов снижается при введении их в расплав стали в связанном с железом (ферросплавы) восстановителями и активными металлами (лигатуры). При стабилизации химического состава выпускаемых партий сплава СиР по сопутствующим примесям фосфора его расход повышается с 45...70 до 150...200 кг/т стали. При таком расходе сплава повышение содержания фосфора до 0,05 % мас. в его составе не оказывает практически влияния на качество расплавленного металла быстрорежущей стали. Расширение пределов содержания углерода в сплаве с 2,0...4,5 до 2,0...6,0 % мас., позволило значительно сократить, а при повышенном расходе сплава с содержанием углерода около 6,0 % мас. исключить использование графита для науглероживания расплава стали. Эти и некоторые другие (повышение содержания хрома до 6,0 и марганца до 1,0 % мас.) изменения положены в основу уточненного варианта технических условий на поставляемый сплав СиР (ТУ 14-143-427-90).

7.5 Математическое моделирование технологических показателей получения сплава для легирования и раскисления сталей из техногенных отходов

При производстве специальных марок сталей в условиях действующих производств используются значительные объемы легирующих элементов и ферросплавов на их основе, многие из которых поставляются из-за рубежа. Радикальное изменение структуры металлургического производства в направлении широкомасштабного освоения ресурсосберегающих технологий на основе принципиально нового технического оснащения в ближайшее десятилетие из-за отсутствия крупных источников финансирования не представляется возможным. В этой связи наиболее эффективным направлением повышения степени использования материальных ресурсов является разработка технических условий вовлечения в действующие технологические циклы все новых видов ранее не использовавшихся отходов, что подтверждено внедрением авторских разработок [179, 187, 188].

Известны шихта и технология для получения сплавов ферровольфрама и ферромolibдена, которые содержат в своем составе соответственно концентраты вольфрамовой и молибденовой руд. Для извлечения тугоплавких элементов из оксидных соединений в концентратах используют соответственно твердый углерод и газообразный восстановитель. Полученные сплавы используются как легирующие добавки при производстве специальных сталей [189].

Недостатками приведенных составов шихты является повышенное содержание высших оксидных соединений вольфрама и молибдена, которое ограничивает скорость восстановления вольфрама и молибдена из-за высоких потерь в виде сублимирующихся частиц в газовую фазу. Использование углеродистых и газообразных восстановителей рассчитано на восстановление шихты в гетерогенных системах, где ограничена скорость восстановления элементов диффузионными процессами, нет условий для рафинирования сплава от вредных примесей.

При использовании гидрometаллургического концентрата это направление получило развитие при выпуске порошков ферромolibде-

на [92, с. 89]. Это позволяет повысить технологические показатели молибденсодержащего порошка: прессуемость и формуемость.

К недостаткам известного технического решения относятся высокая концентрация высших оксидных соединений ведущего элемента, что исключает возможность высокотемпературного скоростного восстановления из-за высоких потерь молибдена. При этом снижается производительность печного агрегата. Исключается возможность рафинирования полученного продукта от вредных примесей, что снижает его качество как легирующего материала. Однако, с экономической точки зрения, все последние технические решения выгодно отличаются от производства стандартных ферросплавов на основе редких металлов, так как они снижают потери легирующих элементов и обеспечивают экономно энергоресурсов [1, с. 16, 182, 190].

С целью повышения степени извлечения тугоплавких элементов из техногенных отходов различных источников образования и снижения себестоимости получения сплава для легирования и раскисления сталей разработаны технологические параметры выплавки нового материала с использованием в составе шихты шлака алюмотермического производства лигатур, удовлетворяющего требованиям технических условий ТУ 48-0514-34-87. Шлак является комплексным вторичным сырьем, содержащим продукт алюмотермического восстановления оксидов тугоплавких металлов – глинозем, остаточные оксиды металлов и включения неотделившегося металла.

Введение в состав шихты шлака алюмотермического производства лигатур обеспечивает снижение расхода флюса АН-295, снижение утара кремния и тугоплавких элементов сплава, а также дополнительного извлечения легирующих элементов: молибдена, вольфрама, хрома, ванадия повышение их концентрации в сплаве. На практике сумма оксидов тугоплавких металлов и неотделившегося металла составляет 15 % мас. Основой шлака является сложный оксид  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . При выплавке ванадийсодержащих лигатур в шлаке выделяется конденсированная фаза  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ , а хром представлен фазами  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_7\text{O}_{12}$ . Кроме оксидов тугоплавких элементов в шлаке присутствуют металловключения интерметаллидного типа  $\text{Al}_{75}\text{Mo}_{20}\text{W}$  и  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_3$ , [183].

Использование шлака алюмотермического производства лигатур в составе рафинирующей смеси при получении сплава для легирования и раскисления на основе металлооксидных отходов быстрорежущих сталей позволяет значительно сократить расход стандартного флюса АН-295. Наилучшие результаты выхода годного 95,5...97,4 % достигнуты при содержании кремния в сплаве от 3,6 до 10,5 % мас. [177, 183].

Введение в состав шихты для получения сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали от 3,0 до 17,0 % мас. шлака алюмотермического производства лигатур повышает концентрацию тугоплавких легирующих элементов в сплаве на 1,26...7,14 кг/т за счет восстановления и дополнительного извлечения из оксидов тугоплавких металлов и металловключений из вновь вводимого компонента рафинирующей смеси.

С применением нового состава шлакообразующей смеси при производстве сплава типа СпР по ТУ 14-146-8 7-90 отмечено некоторое повышение степени десульфурации жидкого сплава [178]. За счет резкого снижения непроплавов окалины, металлического порошка и шлаковых включений в сплаве и повышения полноты разделения металлической и шлаковой составляющих плавки удалось повысить выход годного с 65...80 до 94...99 % мас.

Отработка технологических параметров получения сплава для легирования и раскисления стали с максимальным использованием техногенных отходов и вторичного сырья в промышленных условиях позволили разработать математическую модель многомерной системы взаимосвязанных технико-экономических показателей [191].

Для модели были отобраны наиболее значимые зависимости, определяющие экономическую сущность технологии в целом. Использовались системы количественных признаков

$$(y_i, x_j) \text{ при } i=1, \dots, 3, j=1, \dots, 4,$$

где  $y_1$  – степень восстановления тугоплавких легирующих элементов (%),  
 $y_2$  – повышение концентрации тугоплавких легирующих элементов за счет их восстановления из шлака (% кг/т сплава),  
 $y_3$  – выход годного (% мас.),

Таблица 7.10 – Коэффициенты функциональных зависимостей между технико-экономическими показателями технологического процесса  $y_1(x_1)$ ,  $y_2(x_1)$ ,  $y_1(x_2)$ .

$y_i$	$x_j$	Интервал		$a_{ij}^{(1)}$	$b_{ij}^{(1)}$	$c_{ij}^{(1)}$
		$m_{ij}^{(1)}$	$m_{ij}^{(2)}$			
$y_2$	$x_1$	3	4,5	0,6667	-3,6667	102,5
		4,5	18,5	0	0	99,5
		18,5	19	0	1	81
		19	20	0	0	100
$y_1$	$x_1$	3	20	0	0,42	0
$y_2$	$x_2$	3	4	0	0	95
		4	4,5	0	2	87
		4,5	6,5	0	0	96
		6,5	8	0	0,3333	93,8333
		8	10	0	0	96,5
		10	12	0	0,5	91,5
		12	17	0	0	97,5
		17	18,5	0	-0,3333	101,167
		18,5	20	0	0	97

$x_1$  – содержание шлама алюмотермического производства в шихте (% мас.),

$x_2$  – содержание кремния в сплаве (% мас.),

$x_3$  – угар кремния (% мас.),

$x_4$  – сумма концентраций тугоплавких легирующих элементов в сплаве (% мас.).

Таблица 7.11 – Коэффициенты функциональных зависимостей между технико-экономическими показателями технологического процесса  $y_2(x_2)$ ,  $y_2(x_3)$ ,  $y_2(x_4)$ ,  $y_3(x_2)$ ,  $y_3(x_3)$ ,  $y_3(x_4)$ .

$y_i$	$x_j$	Интервал		$a_{ij}^{(2)}$	$b_{ij}^{(2)}$	$c_{ij}^{(2)}$		
		$m_{ij}^{(1)}$	$m_{ij}^{(2)}$					
$y_2$	$x_2$	1,94	2,42	0,71461	-4,4282	14,3012		
		2,42	5,16	0,0811	-0,9977	9,7097		
		5,16	6,6	0,4151	-5,6115	24,6213		
		6,6	9,15	0,2936	-5,2011	27,207		
		9,15	9,85	0	-2,1	23,415		
		9,85	10,35	0	-2,94	31,689		
	$y_2$	$x_3$	3	4,5	0,9333	-7,8867	23,31	
			4,5	9	0,0622	-1,0733	10,29	
			9	11,5	0,336	-7,476	45,738	
			11,5	12	0	-1,68	23,52	
12			12,5	0	-1,26	18,48		
12,5			18	0	-0,267	6,071		
$y_2$			$x_4$	24	24,2	0	2,25	-55,23
				24,2	24,52	0,233	-12,005	161,24
	24,52	25,73		1,4263	-73,0376	940,62		
	25,73	26,47		1,2718	-62,6926	776,78		
	26,47	28,0		7,8125	-376,0312	4577,37		
	28,0	28,28		0	7,35	-175,14		

Продолжение таблицы 7.11

$y_2$	$x_2$	1,94	2,42	0	0	97
		2,42	3,67	0	0,4	96,032
		3,67	7,14	0	0	97,5
		7,14	9,15	0	-0,498	101,0522
		9,15	9,5	0	0	96,5
		9,5	9,85	0	-1,429	110,0714
		9,85	10,1	0	0	96
		10,1	10,35	0	-4	136,4
	$x_1$	3	3,5	0	1	94
		3,5	9,5	0	0	97,5
		9,5	11,5	0	-0,5	102,25
		11,5	12	0	0	96,5
		12	12,5	0	-1	108,5
		12,5	13,5	0	0	96
		13,5	18	0	-0,222	99
	$x_1$	24	24,1	0	10	-145
		24,1	24,2	0	0	96
		24,2	24,38	0	2,778	28,7778
		24,38	24,52	0	0	96,5
		24,52	25,47	0	1,053	70,6825
		25,47	27,28	0	0	97,5
		27,28	28	0	-0,694	116,444
		28	28,28	0	0	97

Каждая зависимость представляет собой ряд дискретных значений (пар чисел). Для удобства представления зависимостей ставилась задача аппроксимации точечных значений на  $K$ -ом интервале области определения зависимостей  $y=f(x)$  кривыми 1-го и 2-го порядка (прямыми и параболлами)

$$y_i = f_0^{(k)}(x_j) = a_0^{(k)}(x_j)^2 + b_0^{(k)}x_j + c_0^{(k)},$$

где  $k=1, \dots, S_0$ ,  $m_{01}^{(k)} < x_j < m_{02}^{(k)}$ ,

$a_0^{(k)}, b_0^{(k)}, c_0^{(k)}$  – коэффициенты зависимости,

$S_0$  – количество интервалов разбиения для зависимости.

При  $a_0^{(k)}=0$  данная зависимость становится линейной.

Определение границ интервалов, коэффициентов  $a_0^{(k)}, b_0^{(k)}, c_0^{(k)}$ , определяющих вид функциональной зависимости на  $K$ -том интервале для  $y_i(x_j)$  осуществлялись методом наименьших квадратов.

Результаты вычислений представлены в виде таблиц 7.10., 7.11. Вычисления произведены с точностью до 0,01 и вполне удовлетворяют требованиям точности для технологических параметров в производственных условиях [192].

Целью дальнейших исследований являлась оптимизация технико-экономических показателей получения сплава  $\text{SiP}$  для легирования и раскисления быстрорежущей стали, а конкретная задача настоящего этапа заключалась в оптимизации состава шихты и разработке функциональных зависимостей между ведущими технологическими показателями и результатами промышленных испытаний выплавки стали.

В промышленных условиях в электродуговых печах СКБ-6063 испытаны опытные партии шихты для получения сплава для легирования и раскисления стали с изменением параметров в широких пределах.

Металлический порошок в процессе получения сплава улучшает массообмен между реагентами шихты, стабилизирует химическую однородность расплава, позволяет с высокой степенью извлечения легирующих элементов утилизировать некондиционный порошок той марки стали или группы марок стали и одну из его разновидностей – шлифовальную пыль.

В качестве компонентов, содержащих тугоплавкие легирующие элементы, использовали окалину, стружку и шлифовальную пыль обработки товарных заготовок быстрорежущих сталей Р6М5 и Р6М5Ф3, а также сталей 95Х18 и Х23, которые образуются на переделах обработки металла давлением и доводки продукции до кондиционных размеров.

Розжиг электродуговой печи производился при ванне с загруженной шихтой. Далее проводили плавление и доводку расплава до заданной температуры с последующей выдержкой для усреднения и стабилизации химического состава по всему объёму ванны печи.

Полученный сплав  $\text{CrP}$  в кусках массой не более 20...30 кг испытывали в качестве легирующего и раскисляющего материала при производстве порошков быстрорежущих сталей в условиях цеха порошковой металлургии завода «Днепроспецсталь». Выплавка стали осуществлялась в индукционной печи промышленной частоты фирмы «ASEA STORA» методом переплава легированных отходов.

Определена система количественных признаков ( $Y_i: X_j$ ) при  $i=1...5, j=1...5$ , где  $Y_1$  - содержание окислы быстрорежущих сталей Р6М5 и Р6М5Ф3 (смесь), %мас.;  $Y_2$  - содержание окислы сталей, высоколегированных хромом 95Х18 и Х23 (смесь), %мас.;  $Y_3$  - содержание стружки сталей, высоколегированных хромом 95Х18 и Х23 (смесь), %мас.;  $Y_4$  - содержание измельченного ферросилиция марки ФС45, %мас.;  $Y_5$  - содержание металлического порошка (шлифовальная пыль силовой обработки стали Р6М5 и Р6М5Ф3), %мас.;  $X_1$  - концентрация хрома в сплаве, мас.%;  $X_2$  - расход феррохрома при выплавке стали с использованием сплава, кг/т;  $X_3$  - расход металлического хрома при выплавке стали с использованием сплава, кг/т;  $X_4$  - концентрация кремния в сплаве, мас.%;  $X_5$  - степень утилизации отходов легированных сталей.

Функциональная зависимость технико-экономических показателей технологического процесса получения сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей от содержания компонентов в шихте представлена на рис. 7.9.-7.12.

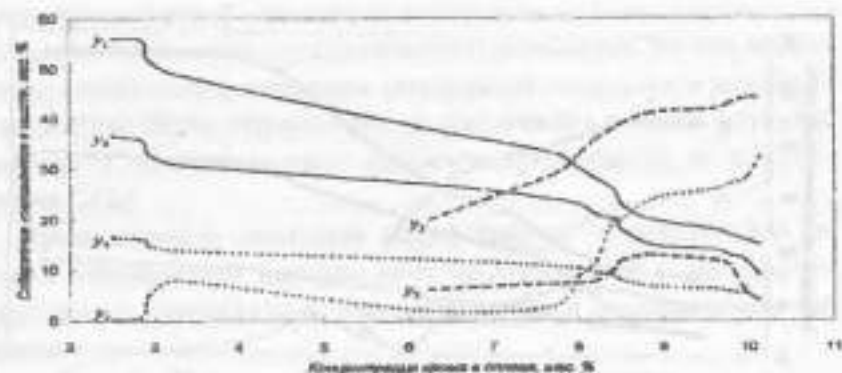


Рисунок 7.9 – Зависимость концентрации хрома в сплаве от содержания компонентов в шихте

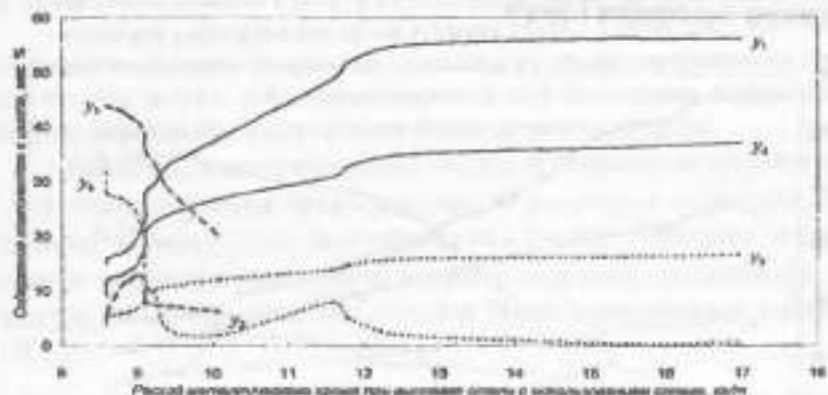


Рисунок 7.10 – Зависимость расхода металлического хрома при выплавке стали с использованием сплава от содержания компонентов в шихте

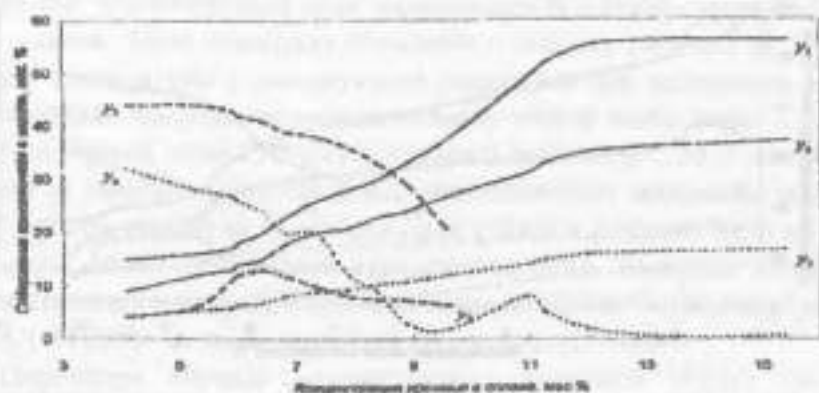


Рисунок 7.11 – Зависимость концентрации кремния в сплаве от содержания компонентов в шихте

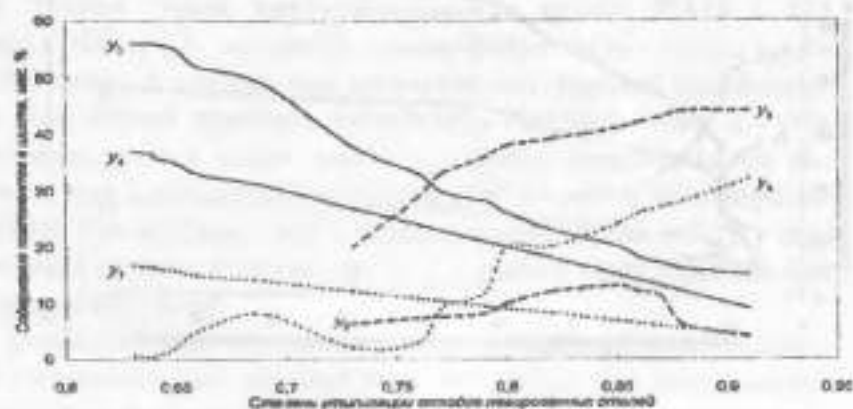


Рисунок 7.12 – Зависимость степени утилизации отходов легированных сталей от содержания компонентов в шихте

Итогом исследований является разработка математической модели технико-экономических показателей получения сплава для легирования и раскисления стали из техногенных отходов различных источников образования. Установлены оптимальные пределы ведущих функциональных зависимостей, определены преимущества по сравнению с наиболее близким по технической сущности и достигаемому положительному результату вариантом решения. В частности, пока-

затели предложенной математической модели выгодно отличаются от противопоставляемого технологического регламента, так как обеспечивает значительную экономию легирующих элементов и расширяет возможности более эффективного использования отходов металлургических и обрабатывающих переделов производства металлопродукции [222].

Промышленные испытания разработанных технологических режимов подтверждают высокое качество сплава СнР и рационально подобранное содержание в нём легирующих и раскисляющих элементов.

При выплавке быстрорежущих сталей это позволяет:

- снизить расход феррохрома и металлического хрома с 18,5...28,1 и 13,2...20,3 до 13,7...18,2 и 8,9...12,5 кг/т стали соответственно за счёт введения в состав шихты окислы и (или) стружки сталей, высоколегированных хромом;
- повысить концентрацию хрома в сплаве с 0,48...2,60 до 2,90...9,61 % мас. и степень утилизации легирующих элементов из отходов легированных сталей с 0,50...0,66 до 0,65...0,86 соответственно за счёт оптимизации состава шихты и более эффективного использования высокохромистых отходов.

Разработана математическая модель функциональных зависимостей технико-экономических показателей получения сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей. Показаны технические и экономические преимущества утилизации легирующих элементов из металлооксидных отходов более совершенным способом [193].

7.6 Использование шлака алюминотермического производства лигатур при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали

Опыт формирования безотходных производств свидетельствует о высокой их эффективности [55, 194-197]. Если в отечественной и зарубежной практике имеется определенный опыт по использованию отходов и вторичного сырья на металлической основе и достигнут высокий уровень эффективности их переработки [12, 188, 195, 198], то в утилизации отходов шлакообразования эти показатели незначительны и у нас должного развития не получили [181, с. 112]. Большая часть металлосодержащих техногенных отходов загрязнена сопутст-

вующими вредными примесями, и при их переработке необходимы рафинировочные операции [26, 179, 188, 198].

Наиболее жесткие требования к отходам предъявляют при выплавке сплавов мало- и безшлаковым способом для использования их в порошковом производстве быстрорежущих сталей. Все рафинировочные процессы переработки металлоотходов должны быть вынесены за пределы плавильного агрегата.

Наилучшие результаты достигнуты отечественной практикой при переработке мелкодисперсных отходов (окалины, стружки силового шлифования поверхности заготовок и др.) методом рафинировочной плавки в среде с избыточным восстановителем [195]. Поэтому такую технологию получения сплава для его использования в порошковом производстве быстрорежущих сталей целесообразно далее совершенствовать.

Целью настоящей части работы являлось повышение степени использования техногенных отходов при получении сплава для раскисления и легирования стали, а конкретные задачи заключались в разработке параметров применения шлаков алюмотермического производства лигатур (АПЛ) при наведении рафинировочной смеси.

Введение в шихту стружки силового шлифования поверхности заготовок неизбежно связано с загрязнением расплава серой. Опыт получения сплава типа СпР свидетельствует, что массовая доля серы по расплавлению находится в пределах 0,12...0,18 %. При использовании промасленной окалины быстрорежущих сталей, а также мелкодисперсной шлифовальной пыли массовая доля серы может повышаться до 0,61 %. Общая концентрация серы в расплаве определяется соотношением окалины и стружки в составе шихты для получения сплава: установлено, что с точки зрения технико-экономической целесообразности в промышленном варианте это соотношение оптимально, если оно составляет 0,66-1 [183].

Понижение содержания серы в расплаве происходит в результате смещения реакции десульфурации железа в сторону образования сульфида кальция и перехода его в шлак



константа равновесия этой реакции определяется уравнением

$$\lg K_s = \lg \frac{N_{\text{CaO}} \cdot N_{\text{FeO}}}{[\text{FeS}] \cdot N_{\text{CaO}}} = \frac{2047}{T} - 0,337.$$

Согласно ионной теории строения жидких сплавов, реакция десульфурации описывается уравнениями [177, с. 95, 135]



$$L_s \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})(a_{\text{S}^{2-}})}{[a_s]} = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}} N_{\text{S}^{2-}} f_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{S}^{2-}}}{[S] f_s},$$



$$K_S = \frac{(a_{\text{S}^{2-}})[a_o]}{[a_s](a_{\text{O}^{2-}})} = \frac{N_{\text{O}^{2-}} [o] f_o f_s}{[S] N_{\text{O}^{2-}} f_o f_s}.$$

где  $L_s$  – степень десульфурации;

$N$  – мольная доля соответствующих образований;

$f$  – коэффициент активности.

При выпуске промышленных партий сплава типа СпР по ТУ 14-146-87-90 содержание серы находится на уровне ее содержания в соответствующих марках быстрорежущих сталей или ниже<sup>1</sup>, на практике остаточная массовая доля серы составляет в среднем 0,015...0,022 %.

Для восстановления металлооксидов использовали мелкодисперсные отходы углеродистого производства и ферросилиций ФС45. В качестве шлакообразующего компонента шихты применяли флюс АН-295 (ТУ 14-1-165-75), ВГС (ТУ 14-16-12-86), который служил рафинирующим компонентом шихты и защитной средой от вторичного окисления элементов жидкого сплава.

Чтобы определить практическую ценность шлаков АПЛ при использовании их в качестве компонента шлакообразующей смеси в производстве сплава типа СпР, исследовали его химический, фазовый и вещественный составы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-

<sup>1</sup> Технологическая инструкция по производству порошковых быстрорежущих сталей в ЦМП: ЦПМ-1-87 // МЧМ СССР, ВПО "Союзспецсталь", завод "Днепроспецсталь". Введен 01.01.87. Взамен ЦПМ-1-87. – Запорожье: изд. ин-та "Черметинформацион", 1987. – 6с.

УМ1 и излучении кобальтового катода с железным фильтром в режиме 30 кВ и 10 мА. Микрофотографии изломов образцов шлаков с различным увеличением снимали на растровом электронном микроскопе РМ-200У по методике, описанной в работах [133, 183].

Согласно ТУ 48-0514-34-87, шлак содержит (массовая доля, %): оксид алюминия > 68; оксид кремния < 2; оксид железа < 2; сумма оксидов тугоплавких металлов (Mo, W, Cr, V и др.) < 8,0; оксид кальция — остальное. Существенным преимуществом таких шлаков по сравнению с другими видами шлакообразующих отходов металлургических производств является концентрация примесей серы и фосфора, не превышающие 0,01 % каждого, что удовлетворяет самым жестким требованиям получения качественной металлопродукции.

Анализ химического состава промышленных партий шлака свидетельствует, что фактическая массовая доля оксидов тугоплавких элементов значительно больше верхнего предельного значения ТУ и иногда достигает 15 %. При этом форма их присутствия может быть и металлической — в виде королек. В шлаке в смеси с гарнисажем могут находиться включения непрореагировавшего алюминия.

Известно, что высшие оксидные соединения молибдена, вольфрама, ванадия и хрома обладают высокой скоростью сублимации в области температур образования расплава шлакообразующих смесей [127], что является одной из причин высоких потерь этих элементов при выплавке сталей [162].

Анализ фазового и вещественного составов шлаков алюмотермического производства лигатур АМТ, АХМК, АХМ, АЦМ, выпускаемых соответственно по ТУ 48-4-365-76, ТУ 48-4-353-75, свидетельствует, что основная часть представлена сложными оксидами  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{AlTiO}_4$ . Основной самостоятельно выделившейся фазой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлен шлак производства лигатуры Н6А по ТУ 48-4-412-78, а ведущий элемент в шлаке — ниобий выявлен в виде соединения  $\text{FeNbO}_4$ , концентрация которого незначительна — десятые доли процента. Более активный редкий элемент — ванадий — в шлаке АМВТ по ТУ 48-4-306-74 выделяется конденсированной фазой  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ , массовая доля которого составляет 5...10 %.

Хром в шлаке лигатуры АХМ присутствует в виде соединений  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ . Редкие элементы в форме металловключений в шлаке

(королек) выделяются в интерметаллидные конденсированные фазы типа  $\text{Al}_{75}\text{Mo}_{20}\text{W}_5$ ;  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ , соответствующие фазовому составу выплавляемой лигатуры. Таким образом, в исследованных шлаках не выявили фаз и соединений, обладающих высокой скоростью возгонки в интервале температур, на которые рассчитана технология получения сплава для легирования и раскисления стали (1823...1973 К). Следовательно, лимитирующими звеньями количества вводимого шлака АПЛ в качестве компонента шлакообразующей смеси для выплавки сплава будут его фактический химический состав, и общая рафинирующая способность наводимой шлаковой смеси.

Испытание шлакообразующей смеси с использованием шлака АПЛ и отработку технологических параметров получения сплава SiP по ТУ 14-146-87-90 проводили в 3-х печах СКБ-6069. Окалину быстрорежущей стали Р6М5, Р6М5К5, Р12МЗК8Ф2 поставляли в соответствии с требованиями ТУ 14-143-431-90 "Окалина быстрорежущих и инструментальных сталей" типа ОКВ (окалина кобальтвольфрамовая) следующего состава, %: 0,7...1,2 С; 1,1...4,2 Cr; 0,5...4,3 Mo; 0,3...1,5 V; 2,1...9 W; 2,4...7 Co; S, P, Si, Mn не более 0,030; 0,035; 0,60; 0,60; до 27 O<sub>2</sub>; Fe — остальное. В состав шихты вводили стружку силового шлифования поверхности товарных заготовок, металлоабразивную пыль, загрязненные серой, фосфором, карбидом кремния в количестве 1,5...28 %.

При выплавке сплава испытали шлакообразующую смесь, состоящую из флюса АН-295, плавикового шпата и шлака АПЛ. Последний изменяли в пределах 0,5...20 % от массы шихты на плавку. Результаты испытаний некоторых технологических параметров представлены на рис. 7.13 и рис. 7.15. Снижение в составе шихты содержания окалины быстрорежущей стали, практически пропорционально уменьшает расход кремнистого восстановителя. Вместе с тем повышение содержания металлодобавок сопровождается увеличением концентрации примесей серы.

С ростом концентрации кремния в сплаве повышается его расход в шихте за счет угара из расплава (рис. 7.13.), при этом изменение выхода годного колеблется в незначительных пределах. Нанлучшие результаты выхода годного достигнуты при массовой доле кремния в сплаве от 3,6 до 10,5 %. При оптимальном содержании углерода в

сплаве (2...4,5 %) концентрация кремния, согласно ТУ 14-146-87-90, должна соответствовать 1,0...4,5 %. Повышение концентрации кремния в сплаве до 10,5 % не ухудшает эффективности его применения при выплавке быстрорежущей стали, а лишь, снижает удельные нормы расхода на 1 т. выплавляемой стали. В этом случае выход годного составил 95,5...97,4 %.

Введение шлака АПЛ в состав шлакообразующей смеси связано с практическим интересом к ее рафинирующей способности, снижению себестоимости сплава и возможность дополнительного извлечения из шлака в сплав тугоплавких элементов. Испытаны варианты изменения соотношения компонентов шлакообразующей смеси и его влияние на изменение концентрации тугоплавких элементов в сплаве, результаты которых приведены на рис. 7.14.

Как видно из рис.7.14., повышение содержания шлака АПЛ в наводимой смеси сопровождается некоторым ростом концентрации тугоплавких элементов в сплаве. В диапазоне исследуемых параметров наиболее достоверные результаты повышения концентрации тугоплавких элементов в сплаве установлены при содержании шлака АПЛ 3...17 % от массы шихты на плавку. Такой расход дополнительно вводимого компонента обеспечивает повышение концентрации тугоплавких легирующих элементов на 1,26...7,14 кг/т сплава за счет восстановления и дополнительного извлечения из оксидов тугоплавких металлов из шлаковой смеси. Дальнейшее повышение содержания нового компонента шлакообразующей смеси связано с ростом затрат на технологическую энергию.

Ранее установлено, что содержание серы в окалине находится на уровне ее содержания в металле соответствующих марок сталей, поэтому общая концентрация серы после расплавления шихты определяется соотношением окалины и мелкодисперсных металлоабразивных отходов [183].

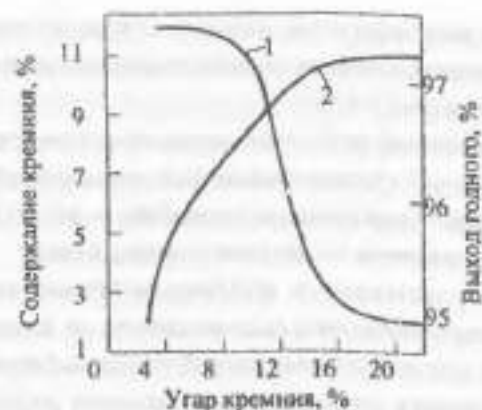


Рисунок 7.13 – Зависимость выхода годного (1) и угара кремния (2) от содержания кремния в сплаве

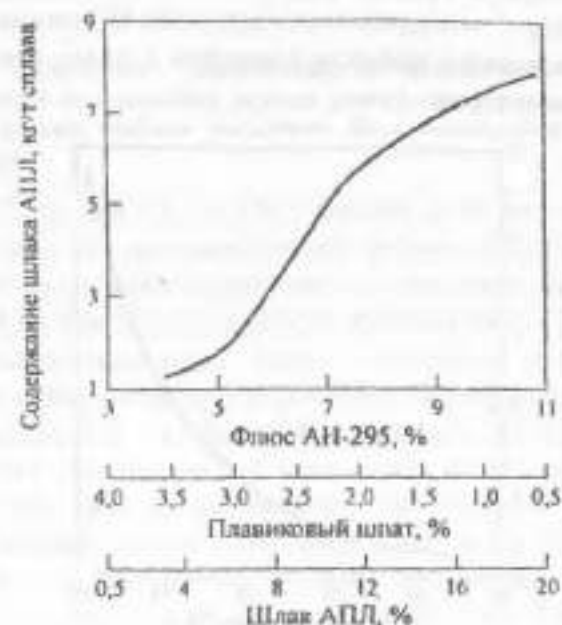


Рисунок 7.14 – Влияние содержания шлака АПЛ в шихте на концентрацию тугоплавких легирующих элементов сплава

Зависимость десульфурации жидкого сплава от компонентов металлошхты с использованием новых составов шлакообразующей смеси приведены на рис. 7.15.

Испытания показали, что содержание серы в конечном сплаве во всех случаях было на уровне требований порошковой металлургии производства стали безшлаковым способом – не более 0,030 %, а фактические результаты анализа находились в пределах 0,015...0,023 %. Представляется возможным повышение содержания загрязненных металлодобавок в составе шхты на плавку. С введением шлака АПЛ в состав рафинирующей смеси наблюдалось некоторое повышение степени десульфурации расплава по сравнению с использованием флюса АН-295 [183]. По-видимому, это следует связать с более чистым по сере составом нового компонента шлакообразующей смеси по сравнению со стандартным флюсом и смещением реакции десульфурации в сторону дополнительного образования CaS. Этому способствует экзотермичность протекающей реакции за счет остаточного алюминия в примесях гарнисажа в шлаке, что проявилось ростом температуры.

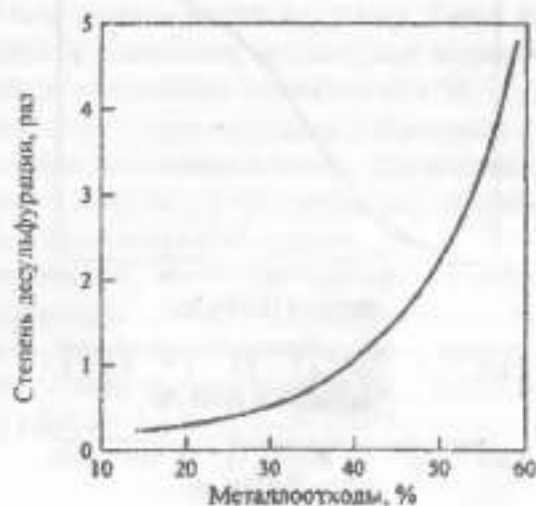


Рисунок 7.15 – Зависимость степени десульфурации жидкого сплава от соотношения компонентов металлошхты с использованием новых составов шлакообразующей смеси

Выполненные расчеты показывают экономическую целесообразность использования шлака АПЛ в качестве компонента рафинирующей смеси при получении сплава для легирования и раскисления стали. Разработана методика экономической эффективности предложенного технического решения. В зависимости от вида используемого шлака АПЛ и остаточной концентрации тугоплавких легирующих элементов в нем достигнута экономическая эффективность 0,33...0,41 (ден.ед./год)/ден.ед. [182].

Таким образом, использование шлака алюмотермического производства лигатур в составе рафинирующей смеси при получении сплава для легирования и раскисления на основе металлооксидных отходов быстрорежущих сталей позволяет значительно сократить расход стандартного флюса АН-295. Наилучшие результаты выхода годного 95,5...97,4 % достигнуты при массовой доле кремния в сплаве 3,6...10,5 %.

**7.7. Разработки организационно-технических мероприятий, направленных на изыскание резерва мощности цеха железного порошка для расширения объемов внедрения металлизированного молибденового концентрата**

С 1979 по 1985г.г. на оборудовании цеха железного порошка (впоследствии цех восстановленного ферромolibдена) осуществлен выпуск промышленных партий нового легирующего материала по ТУ 48-5-224-81 с наращиванием объема производства с 99,8 до 425 т/год соответственно приложения. Однако дальнейший рост объемов производства металлизированного концентрата был ограничен отсутствием резерва мощностей – коэффициент использования печи достиг 0,94, что является предельным для такого вида оборудования. Шахтные электрические печи сопротивления, при известных достоинствах, имеют ряд недостатков: ограниченную (не выше 1453 К) рабочую температуру на нагревателях, низкий коэффициент использования полезного объема печи (0,31), продолжительность цикла восстановления шхты составляет в среднем 16 часов, высокий расход жаропрочных хромоникельсодержащих сплавов на нагреватели и другие. Приведенные недостатки и определили основные направления исследований в промышленных условиях по расширению объема внедре-

ния губчатого ферромолибдена. Одним из таких направлений было повышение производительности печных агрегатов при производстве железного порошка методом восстановления.

Более половины выпускаемого в мире железного порошка получают методом восстановления оксидов железа в виде железной руды или прокатной окалины с использованием твердых или газообразных восстановителей [95, с. 46, 199, с. 30]. Порошковая металлургия обладает значительными потенциальными возможностями для создания экономичных и высококачественных материалов. Однако и здесь имеются определенные резервы. В настоящее время актуальна проблема рационального использования вторичного сырья и отходов производства в процессе получения порошковых материалов.

На Днепровском алюминиевом заводе железный порошок производился из брикетированной шихты в вертикальных муфельных печах непрерывного действия методом комбинированного восстановления железной окалины [199-202]. Исходные материалы производства: железная окалина, молотая чугунная стружка, древесный уголь, каменноугольный пек и возвратный железный порошок. Перед брикетированием железосодержащие компоненты шихты подвергаются предварительной подготовке: грохочению на виброгрохотах, размолу в шаровой мельнице. Восстановленная железная губка измельчается в молотковых мельницах до определенной грануляции. Процессы измельчения железосодержащих компонентов шихты и восстановленной железной губки сопровождаются интенсивным пылевыведением. Мелкодисперсная пыль отсасывается из дробильных агрегатов и оседает в циклонах очистных устройств. Среднесуточное количество пыли составляет более 1500 кг. Скопившаяся пыль из циклонов направляется в отвал.

В настоящей работе приведены результаты лабораторных и промышленных исследований возможности эффективного использования циклонной пыли в процессе восстановления железной окалины при получении железной губки. В опытах использовали исходные материалы, применяемые в цехе железного порошка в производстве товарной продукции. Испытана шихта для восстановления железной окалины чистовых клетей прокатных станков без добавок - А и с до-

бавлением - Б циклонной пыли следующего состава (массовая доля, %).

Циклонная пыль направляется в бункер-накопитель с грохота рассева порошка, двухкамерной мельницы и шаровой мельницы. Среднее содержание циклонной пыли соответственно с каждого агрегата в общем объеме, а также химический состав и другие показатели циклонной пыли представлены в табл.7.12 [194].

	А	Б
Железная окалина	70,7	70,7
Древесный уголь	7,6	7,6
Каменноугольный пек	10,2	10,2
Возвратный железный порошок и (или) чугунная стружка	11,5	3,2
Циклонная пыль	-	8,3

Химический (массовая доля, %) и гранулометрический ( $m \cdot 10^{-3}$ , %) составы компонентов шихты после измельчения были следующими:

	Fe	C	S	P	Si	Mn	H/O	O
Железная окалина	74,5	0,37	0,23	0,008	0,12	0,30	0,32	ост.
Чугунная стружка	95,7	2,50	0,030	0,024	0,12	0,25	ост.	-
Древесный уголь	$C_{ост} - 80\%$ ; $C_{вк} - 75,9\%$							
Каменноугольный пек	$C_{ост} - 80\%$ ; $C_{вк} - 75,9\%$							

	+063	+045	+025	+016	+01	+0071	-0071
Железная окалина	3	3	25	28	16	5	20
Чугунная стружка	0... +045						
Древесный уголь	0... +045						
Каменноугольный пек	0... +045						

Восстановление шихты с добавками циклонной пыли и без них в лабораторных условиях проводили комбинированным методом на термогравиметрической установке проточного типа [203]. Для исследований были отпрессованы под давлением  $15 \text{ Н/мм}^2$  образцы диаметром  $10,5 \cdot 10^{-3}$  и высотой  $15,0 \cdot 10^{-3}$  м из шихты известного состава и предлагаемого с добавками циклонной пыли.

Расчеты комбинированного восстановления (твердый и газооб-

разный восстановитель) железной окалины показывают, что в зависимости от режима процесса, доля участия углерода в восстановлении составляет 0,6...0,7, а водорода – 0,3...0,4, причем водород конвертированного природного газа используется на 17...24 % [200] и положительно влияет в определенные периоды процесса восстановления [199].

Таблица 7.12 – Основные характеристики циклонной пыли

Содержание элементов, массовая доля, %									Фракционный состав, $\text{м} \cdot 10^{-3}$							Насыщенная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Среднее содержание циклонной пыли с каменноугольным агломератом, %
Fe	C	S	P	Si	Mn	H/C	O		+063	+045	+025	+016	+01	+007	-007		
92,40	34,01	0,130	0,0240	44,883	1,6	1,3	-	Ca	0,2	38	1,5	54,5	Сст	1,92-1,94	39,5		
74,60	150,0180	0,0070	0,03	0,31	0,1	24,79	-	-	0,2	78	6	16	Сст	2,37-2,40	21,0		
74,40	190,0170	0,0070	0,04	0,30	0,2	24,65	-	Ca	1,5	88	5	3,5	Сст	2,44-2,47	39,5		

Конвертированный газ, подаваемый в реакционное пространство термогравиметрической установки с линейной скоростью  $1,8 \cdot 10^{-3}$  м/с, выполняя функции реагента во время удаления кислорода из системы и защитной среды при охлаждении образца.

При металлзации брикетов в промышленных шахтных печах наиболее длительное время шихты находится в области температур 1173...1373 К, поэтому практический интерес представляют кинетические закономерности восстановления исследуемых составов шихты в этом температурном интервале. Результаты лабораторных исследований приведены на рис. 7.16.

При комбинированном восстановлении железной окалины с добавками циклонной пыли при температуре 1173 К в изотермическом режиме на начальных стадиях процесса наблюдается значительное увеличение скорости восстановления, по сравнению с шихтой без добавок циклонной пыли. Однако достигаемая степень восстановления составляет немногим более 54 % [194].

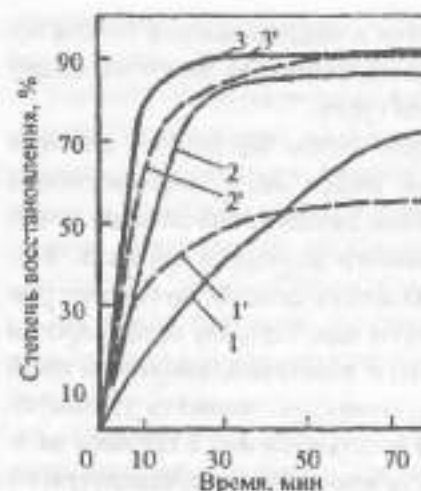


Рисунок 7.16 – Кинетика комбинированного (древесный уголь – конвертированный природный газ) восстановления железной окалины при стехиометрическом соотношении кислорода и углерода в шихте: сплошные линии – обычная шихта, пунктирные линии – шихта с добавками циклонной пыли; 1, 1' – 1173 К; 2, 2' – 1273 К; 3, 3' – 1373 К;  $\eta$  – степень восстановления, %

Это связано с наличием в шихте значительного количества мелких фракций восстановленной окалины, которые способствуют образованию спеченного слоя на поверхности образца. Торможение процесса восстановления оксидов железа (кривая 1') на стадии FeO-Fe обусловлено образованием плотного металлического покрова вокруг невосстановившихся частичек железа [202]. С увеличением температуры процесс рекристаллизации железа усиливается и приводит к разрушению блокирующего слоя (кривая 2'). Скорость восстановления шихты с добавками циклонной пыли при 1273 К оказывается несколько выше, чем скорость восстановления шихты без добавок циклонной пыли (кривые 2, 2'). При повышении температуры до 1373 К добавки циклонной пыли в шихту с железной окалиной практически не оказывают влияния на скорость восстановления оксидов железа (кривые 3, 3').

Восстановление брикетированной железной окалины в шахтных печах Днепровского алюминиевого завода организовано с постепен-

ным перемещением шихты в зону более высоких температур. Поэтому процессы коксования и восстановления шихты протекают с относительно большими скоростями без заметных следов ее спекания с образованием пористой губки.

При восстановлении шихты без добавок циклонной пыли в промышленных условиях имеет место недовосстановление брикетов внутри перфорированной емкости, что снижает выход годного и увеличивает долю возвратного железного порошка. Введение 8,3 % циклонной пыли в состав шихты способствует более равномерному восстановлению брикетов по всему объему перфорированных емкостей.

Применение шихты с добавками циклонной пыли, по сравнению с шихтой без добавок, позволило повысить удельную производительность шахтных печей восстановления в среднем на 6 % в результате более высокой скорости коксования и предварительной металлизации в верхних зонах шахтных печей.

Химический состав и сортность железного порошка, полученного из шихты с добавлением циклонной пыли и без нее практически на одном уровне и соответствуют требованиям ГОСТ 9849-74. Использование порошка потребителями показало, что основные технологические характеристики (прессуемость, формуемость) не снижаются и остаются на уровне требований ГОСТа.

В развитии направления ресурсо-энергосбережения в порошковой промышленности методом восстановления разработан состав шихты для получения железного порошка [А.С. 1356326]. Целью предложенного технического решения является повышение степени восстановления и производительности шахтных электрических печей. Указанная цель достигается тем, что шихта для легирования железного порошка методом восстановления на основе железной окалины, содержащая углеродистый восстановитель, каменноугольный пек и железный порошок, дополнительно содержит циклонную пыль железа при следующем соотношении компонентов, % мас.: углеродистый восстановитель – 6,9...9,8; каменноугольный пек – 7,0...10,2; циклонная пыль железа – 0,5...18,3; железный порошок – 4,3...7,3; железная окалина – остальное.

В промышленных условиях проведены испытания шихты с изменением ее состава в широких пределах. Шихту получали смешивани-

ем приведенных ингредиентов в смесителе СМБ-2000 с паровым обогревом. Циклонная пыль представляет собой мелкодисперсный порошок, крупностью менее 20 мкм, являющийся отходами производства железного порошка на стадии помола и отсева.

Восстановление шихты проводили комбинированным способом в шахтных электропечах в противотоке движения перфорированных стаканов с брикетами и конвертированного природного газа, содержащего 74 % водорода. Температура двух верхних зон составляла 1393 К; нижних четырех – 1453 К. Расход конвертированного природного газа 350...380 м<sup>3</sup>/ч на одну печь. Восстановленную железную губку подвергали разлому по принятой технологии. Результаты испытаний приведены в табл. 7.13.

Как следует из приведенных в табл. 7.13 данных, предложенная шихта для получения железного порошка (составы 1-5) обеспечивает по сравнению с шихтой известного состава (9-11) повышение степени восстановления и производительности печных агрегатов.

При содержании компонентов в шихте за оптимальными пределами (составы 6-8) степень восстановления и производительность снижаются.

Целью последующего изобретения является снижение себестоимости шихты при сохранении степени восстановления [А.С. 1499810].

Предложенная шихта для получения железного порошка восстановлением на основе железной окалины имеет следующий состав, % мас.: железная окалина – 58,5...76,2; древесный уголь – 6,7...9,9; каменноугольный пек – 7,0...10,2; измельченная чугуниная стружка – 0,5...14,6; по крайней мере одно вещество, выбранное из группы, содержащую циклонную пыль железа и некондиционный железный порошок – остальное.

Таблица 7.13 – Технико-экономические показатели получения железного порошка методом восстановления с использованием циклонной пыли железа

Со- став	Содержание компонентов в шихте, % мас.					Содержание элементов в же- лезном порошке, % мас.				Степень восста- нов- ления железной окалины, %	Произво- ди- тельность процесса восстано- вления, кг/ч
	же- лез- ная ока- лина	дре- вес- ный уголь	камен- но- уголь- ный пек	же- лез- ный поро- шок	ци- клон- ная пыль	Fe	C	O <sub>2</sub>	S		
1	75,2	9,8	10,2	4,3	0,5	98,8	0,026	0,20	0,022	99,19	285
2	71,6	9,1	9,2	5,3	4,8	98,8	0,025	0,19	0,020	99,23	288
3	67,3	8,5	8,6	6,6	9,0	98,9	0,024	0,20	0,017	99,19	292
4	63,8	7,6	7,8	7,3	13,5	98,9	0,024	0,20	0,017	99,19	289
5	60,5	6,9	7,0	7,3	18,3	98,8	0,025	0,21	0,015	99,15	284
6	61,0	6,5	6,5	7,6	18,4	98,7	0,024	0,26	0,015	98,95	281
7	60,5	6,4	6,5	7,6	19,0	98,6	0,024	0,30	0,015	98,79	271
8	60,0	6,4	6,6	6,5	20,5	98,6	0,020	0,29	0,014	98,83	265
9*	76,5	9,9	10,4	3,2	-	98,5	0,031	0,24	0,031	99,03	270
10*	76,0	9,9	10,4	3,7	-	98,5	0,030	0,27	0,032	98,91	272
11*	75,4	9,9	10,4	4,4	-	98,5	0,031	0,25	0,031	98,99	280

\* – известный

В табл. 7.14 приведены составы предложенной шихты для получения железного порошка, значения себестоимости и степени восстановления в сопоставлении с себестоимостью и степенью восстановления шихты известного состава.

Как следует из приведенных в табл. 7.14 данных, предложенное техническое решение состава шихты для получения железного по-

рошка (состав 1-8) имеет в сравнении с шихтой известного состава (состав 9) пониженную себестоимость при сохранении степени восстановления.

Таблица 7.14 – Результаты промышленных испытаний шихты для получения железного порошка восстановлением на основе железной окалины

Со- став	Содержание компонентов, % мас.						Произ- во- дитель- ность шахт- ных муфель- ных пе- чей, кг/ч	Сте- пень восста- новле- ния, %	Себе- стои- мость ших- ты, руб/т	Сни- же- ние забра- тов, руб/т
	же- лез- ная ока- лина	дре- вес- ный уголь	камен- но- уголь- ный пек	из- мель- ченная чугун- ная струж- ка	ци- клон- ная пыль железа	некон- дици- онный желез- ный поро- шок				
1	76,2	9,9	10,2	0,5	1,7	ост.	279	99,23	189,32	0,09
2	70,5	9,1	9,4	2,8	2,8	ост.	282	99,23	188,88	0,53
3	67,5	8,2	8,6	7,3	3,7	ост.	287	99,91	188,01	1,40
4	62,9	7,5	7,7	11,0	-	ост.	294	99,91	187,23	2,12
5	58,5	6,7	7,0	14,6	-	ост.	294	99,91	186,99	2,42
6	70,5	9,1	9,4	2,8	-	ост.	284	99,23	188,88	0,53
7	67,5	8,2	8,6	6,9	-	ост.	288	99,91	188,01	1,40
8	62,9	7,5	7,7	10,9	-	ост.	295	99,91	187,23	2,12
9 из- ве- стные	63,8	7,6	7,8	-	13,5	ост.	289	99,19	200,79	-

Разработан и внедрен состав шихты для получения железного порошка [А.С. 1356347], целью которого является повышение качества железного порошка за счет стабилизации содержания активного углерода в шихте и снижения его себестоимости. Шихта содержит, % мас.: железную окалину – 74...75,2; древесный уголь – 0,4...0,5; возвратные углеродистые отходы электродного производства – 2,9-6,2; каменноугольный пек – 7,3...7,8 и возвратный железный порошок – остальное. Возвратные углеродистые технологические отходы электродного производства ТК 48-12-42-82 являются основным вос-

становителем железной окалины и содержат золу 1,5...15 % и выше, влагу не более 0,5 %, серу и углерод – остальное. Введение в состав шихты возвратных углеродистых отходов электродного производства в количестве 2,9...6,2 % позволяет получать железный порошок заданного качества со стабильным химическим составом, отвечающим ГОСТ 9849-74 «Железный порошок».

В табл. 7.15 приведены физико-химические свойства возвратных углеродистых отходов электродного производства.

Таблица 7.15 – Физико-химические свойства возвратных углеродистых отходов электродного производства

Содержание	ТУ 48-12-42-82	ТУ 48-20-54-84
Зола, %	1,1-15 и выше	0,9-1,0
Влага, %	не более 0,5	0,9-1,0
Сера, %	не регламент	не более 0,05
Удельное электросопротивление, Ом·мм <sup>2</sup> /мм	350-1100	–
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,2	–
Гранулометрический состав, %:		
фракция менее 0,09 мм	10-15	
фракция 0,09-2,5 мм	75,80	0,01-100
фракция более 2,5 мм	до 10	
Углерод твердый	Остальное	

Результаты экспериментальных данных испытаний различных составов шихт (известной и описываемой) с применением в качестве углеродистого восстановителя возвратных технологических отходов электродного производства приведены в табл. 7.16.

Как видно из табл. 7.16 увеличение содержания возвратных технологических отходов электродного производства выше 6,2 % приводит к увеличению содержания углерода в железном порошке, что снижает его качество (шихты 1, 1а, 1б). Недовосстановление оксидов железа (степень восстановления 97,89 % и ниже) является следствием недостатка углерода в шихте, т.е. концентрация возвратных технологических отходов электродного производства в шихте ниже 2,9 % (шихты 3, 3а, 3б). Оптимальным является содержание отходов электродного производства в шихте в пределах от 2,0 до 6,2 %, которое

обеспечивает получение железного порошка заданного качества со стабильным химическим составом, отвечающего требованиям ГОСТ 9849-74 «Порошок железный» (шихта 2-2г).

Таблица 7.16 – Результаты экспериментальных данных испытаний различных составов шихт с применением в качестве углеродистого восстановителя возвратных технологических отходов электродов

Шихта	Содержание компонентов шихты, % мас					Содержание элементов железного порошка, % мас.				Степень восстановления железной окислы, %	Относительные отклонения содержания углерода в шихте, %
	железная окисла	возвратный железный порошок	древесный уголь	каменноугольный лек	возвратные технологические отходы электродного вещества	Fe	C	O <sub>2</sub>	S		
1	72,5	14,0	0,2	6,5	6,8	97,5	0,30	0,20	0,015	99,19	±0,01
1а	73,0	13,1	0,3	7,0	6,6	97,8	0,26	0,18	0,015	99,27	±0,01
1б	73,5	12,5	0,4	7,2	6,4	98,2	0,18	0,18	0,016	99,27	±0,02
2	74,0	12,5	0,5	7,3	6,2	98,6	0,10	0,16	0,017	99,35	±0,05
2а	74,2	11,7	1,2	7,4	5,5	98,8	0,08	0,16	0,015	99,35	±0,08
2б	74,5	12,2	2,0	7,5	3,8	98,8	0,07	0,14	0,018	99,43	±0,18
2в	74,8	11,2	3,0	7,6	3,4	98,9	0,07	0,17	0,020	99,32	±0,40
2г	75,2	10,1	4,0	7,8	2,9	98,9	0,08	0,20	0,020	99,19	±0,60
3	75,3	9,9	4,1	7,9	2,8	98,2	0,08	0,52	0,031	97,89	±1,30
3а	75,5	9,1	4,5	8,3	2,6	97,8	0,09	1,05	0,035	95,75	±1,50
3б	75,7	12,8	4,8	8,4	2,3	97,2	0,08	1,67	0,036	93,24	±1,90

Каменноугольный лек в составе шихты является связующим компонентом, который включает до 20 % активного углерода, остальное – летучие вещества органического происхождения. Количество каменноугольного лека 7,3 % является нижним пределом концентрации в шихте. Понижение содержания лека за нижний предел резко ухудшает прочностные характеристики сырых брикетов, что приводит к их разрушению при транспортировке и разгрузочно-погрузочных операциях. Верхним пределом концентрации каменноугольного лека в шихте является 7,8 %. Превышение содержания лека за верхний предел приводит к увеличению серы в железном порошке за предельно допустимые концентрации.

Применение шихты, содержащей более 75,2 % железной окалины при установившихся оптимальных параметрах восстановления, приводит к повышенному содержанию кислорода в железном порошке, что снижает его качество. Для достижения заданного качества железного порошка при избыточном содержании окислы в шихте необходимо увеличить длительность периода восстановления, что ведет к снижению производительности печных агрегатов. В составе описываемой шихты содержится от 0,5 до 4,0 % древесного угля, который принимает активное участие в восстановлении железной окалины. Наличие в древесном угле от 20 до 30 % летучих органических соединений при коксовании и предварительной металлизации способствует образованию дополнительной пористости в брикетах, что улучшает газообмен между восстановленным и продуктами реакции.

Снижение концентрации древесного угля в шихте менее 0,5 % исключает возможность воздействия углеродистого восстановителя на пористость брикетированной шихты. Если концентрация древесного угля в шихте превышает 4,0 %, то это приводит к дестабилизации углерода в шихте и к ухудшению качества железного порошка. Введение в состав шихты возвратного железного порошка способствует повышению производительности печных агрегатов и увеличению коэффициента выхода годного за счет снижения отходов производства железного порошка на 10...15 %.

Применение описываемого состава шихты для производства железного порошка методом восстановления обеспечивает повышение качества получаемого порошка за счет стабилизации химического со-

става шихты и постоянного содержания углерода из возвратных технологических отходов электродного производства. Возвратные технологические отходы электродного производства имеют постоянный гранулометрический состав (-0,45 мм), требуемый для брикетирования шихты, что исключает операцию размола углеродистого восстановителя в процессе приготовления шихты и обеспечивает однородность брикетов по всему объему;

Снижается себестоимость железного порошка за счет введения в состав шихты более дешевых возвратных технологических отходов электродного производства, содержащих активного углерода на 20...30 % выше, чем древесный уголь.

#### 7.8 Особенности легирования мартеновской стали 38ХНМ молибденом металлизированного концентрата

Для выплавки стали 38ХНМ в мартеновском цехе Донецкого металлургического завода была поставлена опытная партия КММ массой 79,70 т по техническим условиям ТУ 48-01.05-47/0-80. Содержание молибдена в опытной партии колебалось в пределах 54...62 % мас. (среднее 59,5); меди 0,25...0,33 % мас.; серы 0,110...0,137 % мас.; (среднее 0,123); вольфрам 0,47...0,79 % мас.; оксида кремния 2,7...3,7 % мас.; углерода 2,20...4,22 % мас. (среднее 3,45). Плотность концентрата определялась Донецким металлургическим заводом расчетным путем 1,73...2,5 г/см<sup>3</sup> (среднее 2,2). Химический состав использованных материалов концентрате (КМо), стандартного ферромolibдена (ФМо60), поставляемых из ЧЭМКа и КММ приведены ниже в табл. 7.17.

В опытной партии КММ в сравнении ФМо60 отмечалось повышенное содержание серы, оксида кремния, углерода, пониженное содержание меди и колебание содержания основного элемента до 8 % абс. Опытные плавки стали 38ХНМ выплавляли в 150-тонных мартеновских печах, работающих в скрап-рудном процессе, в соответствии с требованиями технологической инструкции ТИ-1-М-76 Донецкого металлургического завода. КММ присаживали в печь и ковш по следующим вариантам технологии:

1. В период завалки и частично в период доводки;
2. В период доводки;

3. В период доводки и частично в ковше;
4. В ковше.

Таблица 7.17 – Химический состав исходных молибденсодержащих материалов, % мас.

Наименование компонентов	ТУ 14-5-88-77		КМо-2 фактич. в партии	ФМо-60 по ГОСТ 6759-79	КММ-1 по ТУ48-5-224-81	КММ фактич. в партии
	КМо-1	КМо-2				
не менее						
Молибден	55	53	55,8	60	58	59,5
не более						
Медь	0,6	1,0	0,71	0,5	0,6	0,31
Кислород	-	-	27,2	-	1,00	0,57
Свинец	-	-	0,22	-	-	0,04
Мышьяк	0,05	0,06	0,04	0,02	-	0,02
Олово	0,03	0,05	0,04	0,01	-	0,03
Сурьма	-	-	0,02	0,01	-	0,01
Фосфор	0,03	0,05	-	0,05	0,03	-
Углерод	0,2	0,5	-	0,05	0,80	3,45
Сера	0,15	0,18	-	0,10	0,10	0,123
Цинк	-	-	0,34	-	-	0,045

Продолжение табл. 7.17

Кремний	-	-	-	0,8	-	3,23
Вольфрам	-	-	-	0,3	-	0,58

Примечание: 1. Содержание кислорода, свинца, цинка в ферромolibдене по ГОСТ 47-59-79 не регламентируется. 2. Содержание фосфора в КММ составляет от 0,003-0,008 % мас.

По действующей технологии при выплавке стали 38ХНМ использовали стандартный ферромolibден ФМо60 и молибденовый концентрат (КМо1, КМо2) с присадкой их в печь в период доводки. Технологические показатели выплавки с использованием металлизированного концентрата (КММ) приведены в табл. 7.18, а показатели сравнительных плавов, выплавленных по действующей технологии с применением ферромolibдена – в приложении А.

Присадка молибденсодержащих материалов в завалку, как показала практика выплавки молибденсодержащих сталей в различных металлургических агрегатах, нецелесообразна, так как приводит к значительным потерям молибдена.

Таблица 7.18 – Технологические показатели плавов стали 38ХНМ, проведенных с использованием КММ [198]

№ п/п	№№ плавов	Вариант технологии	Количество введенного КММ, кг				Масса плавки, т	Мо в гот. стали, %	Усвоение Мо, %
			в завалку	в доводку	в ковше	всего			
1	5263	1	900	-	100	1000	176,4	0,32	85,3
2	2266	1	760	150	-	910	149,0	0,33	83,3
среднее значение по варианту 1						955	162,7	0,325	84,3
3	2267	2	500	500	150	1150	167,6	0,31	70,0
4	3268	2	400	350	-	750	159,5	0,38	96,6
среднее значение по варианту 2						900	163,5	0,345	83,3
5	2272	3	-	600	150	750	148,4	0,31	93,3
6	1266	3	-	1000	-	1000	161,0	0,38	94,6
7	2375	3	-	540	300	840	162,9	0,31	93,3
8	2374	3	-	800	150	950	168,2	0,30	81,8
среднее значение по варианту 3						885	160,1	0,325	90,75
9	2382	4	-	-	520	520	163,8	0,31	90,3

Примечание: 1. Температура металла перед раскислением колебалась в пределах 1893-1913 К; 2. В плавку плавки № 3268 введено 50 тонн отходов стали 38ХНМ; 3. Содержание молибдена в стали после расплавления шихты принято равным 0,03%; 4. Плавки №1354 как вариант технологии с применением КММ не учтены, т.к. количество используемого КММ не превышало 100 кг.

Это связано с тем, что молибден легко окисляется кислородом газовой фазы или твердыми окислителями, а образующиеся оксиды молибдена интенсивно испаряются при температурах более 1073 К [204]. Присадка молибденсодержащих материалов в жидкий металл (из практики выплавки высоколегированных молибденом сталей в

дуговых электропечах) способствует уменьшению потерь молибдена на 7...10 % мас.

Так как действующая технология легирования стали предусматривает присадку ферромolibдена в период доводки, то сравниваться могут только плавки с применением КММ, выплавленные по аналогичной технологии (вариант 3). Усвоение молибдена в этом случае составляет в среднем 90,75 %, что несколько лучше показаний действующей технологии (87,8 %).

Колебания усвоения молибдена на опытных плавках (82,8...94,6 %) и действующей технологии (75,8...96,7 %) может объясняться возможными отклонениями фактического содержания молибдена в ферросплавах, определенного анализом и принятого в расчете, а также погрешностями во взвешивании шихты и ферросплавов. Следует отметить, такое более высокое содержание молибдена в готовой стали на опытных плавках (0,33 %), по сравнению с плавками по действующей технологии (0,31 %), причем 20 % плавков в технологии имеет содержание молибдена на нижнем пределе допуска.

Таким образом, проведенные промышленные испытания показали возможность применения КММ наряду с ферромolibденом. Кроме этого, установлена возможность легирования стали молибденом в ковше во время выпуска плавки, что является значительным технологическим преимуществом. Окончательные выводы по этому варианту легирования могут быть получены после проведения более широких исследований с вводом в ковш до 100 % нового материала<sup>1</sup>.

Плотность КММ составила в среднем 2,2 г/см<sup>3</sup>, что ниже плотности расплавленного металла и находится на уровне плотности жидкого шлака, поэтому его растворение в сталеплавильной ванне проходит на границе раздела металл-шлак, что исключает контакт с кислородом газовой фазы. Наличие в брикетах остаточного углерода 3,45 % мас. в контакте с окисленным шлаком и металлом способствует быстрому разрушению брикетов и переходу молибдена в расплав стали.

<sup>1</sup> В испытаниях КММ в маргеновском производстве стали 38ХНМ принимали участие Заозерный Н.Т., Старцев А.Ф., Попов А.Н.

Растворение молибдена в ванне из КММ оценивали по содержанию его в пробах металла, отобранных через различные промежутки времени. Полученные результаты приведены в табл. 7.19.

Представленные данные свидетельствуют о том, что КММ введенный в кипящую ванну, как и плавленый ферромolibден, усваивается за время до 35 минут после его ввода [205].

Учитывая сравнительно низкую плотность КММ и относительно плавленого ферромolibдена низкую прочность брикетов с целью снижения потерь опробована технология легирования стали молибденом КММ вводом его в ковш при выпуске металла.

КММ вводили в ковш из лотка вместе с остальными ферросплавами в количестве от 100 до 520 кг (10...60 % мас.), вторую половину нового легирующего материала присаживали в завалку или в период доводки. Данные по содержанию молибдена в стали при вводе КММ в ковш приведены в табл. 7.20.

Таблица 7.19 – Содержание молибдена в металле при присаде КММ

№№ п.п.	№№ плавки	Количество введенного КММ, кг		Содержание молибдена (% мас.) через (мин.) после его ввода			
		в завалку	в доводку	35-40	55-60	70-75	по расплв.
1.	2266	760	150	0,31	0,30	0,30	0,29
2.	2272	-	600	0,27	0,27	-	0,03
3.	2375	-	340	0,24	0,23	-	0,03
4.	2374	-	800	0,26	0,26	-	0,03

Благодаря интенсивному перемешиванию металла в ковше при выпуске плавки за счет кинетической энергии падающей струи, КММ полностью растворяется в расплаве стали. При вводе от 10 до 60 % мас. молибдена в ковш от необходимого количества для легирования стали металл в объеме ковша получается однородный. Разброс значений молибдена по сифонам составил 0,01...0,02 % абс., что находится в пределах допустимых погрешностей химического анализа. Анализ данных по усвоению молибдена опытных плавков и плавков, выплаваемых по обычной технологии показал, что на опытных плавках с присадкой в ковш 100-150 кг КММ усвоение составило

70...96 % (среднее 85,3). На плавках с присадкой большого количества КММ (300...520 кг) усвоение повысилось до 92 %. Из-за отсутствия достаточного количества КММ на заводе опыты с присадкой в ковш в больших количествах не были проведены.

По действующей в цехе технологии присадка стандартного ферромолибдена и обожженного молибденового концентрата в ковш не производится.

Качество металла исследовали в объеме сдаточного контроля для стали 38ХНМ по ОСТ 14.21-77. Контролировали балл неметаллических включений, механические свойства, результаты макроконтроля, содержание водорода в стали и химическую неоднородность стали по сифонам.

Результаты контроля содержания неметаллических включений опытных и сравнительных плавов, проведенные в металлографической лаборатории в соответствии с ГОСТ 1778-70, представлены в табл. 7.21.

Таблица 7.20 – Содержание молибдена в стали 38ХНМ при легировании молибденом КММ [205]

№№ п/п	№№ плавов	Количество введенного КММ, кг	Содержание молибдена в печи на выпуске, %мас.	Содержание молибдена по сифонам в порядке разлива, % мас					Содержание молибдена в готовой стали, %
				0,32	0,30	0,50	-	-	
1.	5263	100	0,25	0,32	0,30	0,50	-	-	0,32
2.	2272	150	0,27	0,31	0,30	-	-	-	0,31
3.	2371	150	0,26	0,30	0,30	0,30	-	-	0,30
4.	2375	300	0,23	0,31	0,30	0,30	-	-	0,31
5.	2382*	520*	0,03	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31

\* – дополнительно ввели 350кг обожженного молибденового концентрата.

Результаты контроля неметаллических включений опытных и сравнительных плавов свидетельствуют примерно об одинаковом загрязнении металла.

Результаты контроля макроструктуры горячим травлением темплетов диаметром 0,140 м, прокатанного из опытного металла, приведены в табл. 7.22 и свидетельствуют о соответствии макроструктуры требованиям технических условий.

Таблица 7.21 – Содержание неметаллических включений (металлографическое исследование)

Технология присадки молибдена	Кол-во плавов	Содержание неметал, включений, балл		
		сульфиды	оксиды	силикаты
Металлизированный молибденовый концентрат /КММ/	7	$\frac{3,0...4,0}{3,5}$	$\frac{0,5...4,1}{3,2}$	$\frac{0...4,4}{0,6}$
Ферромолибден ФМо60	26	$\frac{1,8...4,0}{3,4}$	$\frac{0,5...4,3}{2,9}$	$\frac{0...4,3}{0,3}$

Примечание: числитель – пределы колебаний, знаменатель – среднее значение.

Таблица 7.22 – Результаты макроконтроля (горячим травлением) темплетов опытных плавов стали 38ХНМ

Штанги	№№ сифонов	Характеристика моноструктуры, балл.			
		Центральная пористость	Точечная неоднородность	Ликвационный квадрат	Подкорковый пузырь
Головная «А»	1	0,5	0,5	0	0
	2	0,5	0,5	0	0
	5	0,5	0,5	0	0
Средняя «С»	1	0,5	0,5	0	0
	3	0,5	0,5	0	0
	4	0,5	0,5	0	0
Донная «О»	1	0,5	0,5	0	0
	3	0,5	0,5	0	0
	5	0,5	0,5	0	0

Химическую неоднородность стали 38ХНМ определяли по содержанию молибдена в пробах отобранных в процессе разлива и прокатанном металле (круг 0,140 м) штанг "А" и "О" по сифонам 1, 3,

5, 6. Результаты контроля химической неоднородности приведены в табл. 7.23.

Таблица 7.23 – Содержание молибдена в стали 38ХНМ с использованием КММ

№№ п/п	№№ плавки	Содержание молибдена в маркировке	Количество введенного молибдена, кг		Содержание молибдена по сифонам, % мис.				
			печь	ковш	1	3	5	6	
1.	2375	0,31	540	300	0,31 0,30	0,31 0,30	0,30 -	0,31 0,32	«А» «О»
2.	2382	0,31	-	520	0,30 0,36	0,30 0,31	- -	- -	«А» «О»
3.	2374	0,30	800	150	0,29 0,30	0,29 0,31	- -	0,32 0,30	«А» «О»
4.	2272	0,31	600	150	0,35 0,31	0,34 0,31	0,34 0,34	- -	«А» «О»

Металл опытных плавов практически однороден по содержанию молибдена, за исключением двух плавов. Колебания содержания молибдена в готовом металле находятся в пределах требований ОСТ.14.21-77.

Таблица 7.24 – Механические свойства образцов опытных и сравнительных плавов стали 38ХНМ

Характеристика плавов	Предел текучести кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности кг/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %	Сужение %	Ударная вязкость +20°C	Кол-во плавов
Опытные с присадкой КММ	58-71 63,6	82-90 85	13-17 15,5	43-61 53	5,2-10,5 7,36	10
Сравнительные	55-69 63,1	75-91 84	14-22 16,8	49-62 56,8	6,0-17,2 9,7	23
ОСТ 14.21-77	55	75	12	40	5	

Примечание: числитель – пределы колебания, знаменатель – среднее значение.

Отклонение величины ударной вязкости на одной плавке в пределах требований ОСТ, очевидно, можно объяснить присадкой в ковш КМО, который внес значительное количество примесей цветных металлов. Присадка КМО в ковш не предусматривалась программой исследований, табл. 7.24.

Для определения влияния присадки КММ на газонасыщенность металла определяли содержание водорода в стали перед раскислением, перед выпуском и во время разливки.

Таблица 7.25 – Содержание водорода в металле

№№ плавки	Расход губчатого молибдена, кг		Температура, °C	Содержание водорода, см <sup>3</sup> /100 г.			
	печь	ковш		Перед раскисл.	Перед Выпуском	На разливе	
						1 сиф.	2 сиф.
2272	600	150	1630	4,87	7,39	8,74	5,67
2375	540	300	1640	4,71	7,40	8,08	5,40
4344	-	-	1640	7,92	8,90	8,76	5,99

Примечание: плавка 4344 сравнительная с присадкой обожженного концентрата в количестве 860 кг; длительность раскисления металла составляет 25-30 минут.

Пробы отбирали с помощью кварцевой трубки с последующими закаливанием в воде и 4-х суточной выдержки в спиртовых эвлюметрах по принятой на заводе методике. Результаты определения содержания водорода в стали приведены в табл. 7.25, которые свидетельствуют о том, что содержание водорода в стали разлитой в изложницу находится на уровне обычных плавов [205].

**7.9 Выплавка порошковой быстрорежущей стали с использованием сплава для легирования и раскисления стали**

Промышленные испытания сплава СиР проведены при легировании и раскислении быстрорежущей стали марок Р6М5Ф3-МП, Р6М5К5-МП, Р12М3К8Ф2-МП, которые присаживали в завалку в количестве от 10 до 475 кг/т выплавляемой стали. После предварительных плавов пределы расхода сплава СиР значительно снижены. Нижний граничный предел не позволяет достаточно точно определить переход легирующих элементов из сплава в расплав металла из-за по-

грешностей между фактическим и расчетным содержанием элементов шихтовых материалов. Для снижения погрешности нижний граничный предел повышен в 4...5 раз. Наиболее предпочтительный расход сплава в области верхнего граничного предела (400...475 кг/т) только при условии концентрации углерода около 2,0 и кремния не более 1,0 % мас. Однако наибольшие технологические затруднения использования сплава СиР при расходе на уровне верхнего граничного предела вызывает возможное повышение содержания фосфора. Это связано с тем, что при получении сплава СиР используется в качестве раскислителя ферросилиций марки ФС 45, в котором содержание фосфора согласно ГОСТ 1415-78 – 0,05 % мас., однако на практике его содержание не контролируется. Предложенное соотношение окалины и стружки в составе шихты для получения сплава, которое с точки зрения технико-экономической целесообразности в промышленном варианте установлено 1,0...(0,66...1,0) [179]. Такое соотношение обеспечивает высокую степень десульфурации, а содержание фосфора в сплаве на уровне его содержания в порошковых быстрорежущих сталях. Фактические колебания фосфора в ферросилиции находятся в широких пределах, что может служить источником "загрязнения" сплава СиР и стать причиной неудовлетворения требований ТУ по фосфору. С целью снижения степени риска выплавки некондиционной по химическому составу быстрорежущей стали после предварительных плавки расход сплава снижен с 475 до 200 кг/т.

Для технико-экономического анализа эффективности выплавки порошковых быстрорежущих сталей с применением нового легирующего и раскисляющего материала использовали результаты 200 последовательно взятых промышленных плавки. Испытывали сплав СиР1, удовлетворяющий требованиям ТУ 14-146-87-90, с массовой долей элементов, %: 2,0...4,5 С; 1,0...4,5 Si; 0,10...0,60 Mn; 1,0...6,0 Cr; 2,0...5,0 Mo; 1,0...2,0 V; 3,0...6,0 W; не более 0,60 Co; 0,016...0,028 P; Fe – остальное. Присадку сплава проводили на подиуну тигля под металлошихту, выплавку осуществляли по действующей технологии без каких-либо отклонений.

При наиболее равных из возможных условий выплавки стали в качестве шихтовых материалов использовали паспортные заготовки стали копрового цеха, кусковые отходы, обреш подшипниковых, бы-

строрежущих и других сталей, близких к выплавляемому по химическому составу [179]. Расчеты коэффициентов усвоения элементов и расчеты экономии за счет увеличения коэффициентов усвоения элементов по маркам Р6М5Ф3-МП и Р6М5К5-МП представлены таблицами, которые приведены в разделе «Технико-экономическая эффективность повышения степени использования и утилизации тугоплавких элементов с использованием новых легирующих и раскисляющих материалов».

Видна общая тенденция к увеличению степени использования ведущих легирующих элементов из легированных отходов и ферросплавов. Так, общий коэффициент усвоения хрома на стали Р6М5Ф3-МП возрос с 0,777 до 0,847, вольфрама с 0,822 до 0,847. Даже при относительно высоком содержании раскислителя на плавках стали Р6М5Ф3-МП без использования сплава СиР1 усвоение молибдена и ванадия различаются незначительно.

Более отчетливая картина повышения степени усвоения наблюдалась на марках стали Р5М5К5-МП и Р12М3К8Ф2-МП. Так, использование сплава на стали Р6М5К5-МП позволило повысить коэффициенты усвоения хрома с 0,725 до 0,866, молибдена с 0,664 до 0,888, вольфрама с 0,760 до 0,895, ванадия с 0,754 до 0,824, кобальта с 0,813 до 0,856. Коэффициенты усвоения ведущих легирующих элементов на стали Р12М3К8Ф2-МП с применением сплава примерно на уровне соответствующих коэффициентов на стали Р6М5К5-МП [206].

В поставленной партии сплава, где фактическое содержание кремния колебалось в пределах 8...10 % мас., введение его в состав шихты ограничено до 200 кг на плавку (плавки № 017354, 017355). Установлены возможные источники загрязнения сплава вредными примесями серы и фосфора, наиболее достоверным из которых является ферросилиций ФС45 и ФС25 Запорожского завода ферросплавов. Использование ферросилиция Стахановского завода ферросплавов исключило внесение дополнительного количества загрязняющих элементов.

Оптимизация расхода сплава СиР1 при выплавке быстрорежущей стали для получения порошка позволила установить наиболее предпочтительные пределы в которых наблюдается прямая зависимость расхода чистых элементов от расхода нового материала. Ре-

зультаты изменения расхода легирующих элементов с использованием сплава марки СпР1 представлены на рис. 7.17 [206].

Установлена высокая эффективность сплава в производстве порошка быстрорежущей стали бесшлаковым способом. Так, при выплавке стали Р6М5К5-МП в результате присадки сплава в количестве 45...70 кг/т стали снижился массовый расход хрома на 2...3 %, молибдена на 3...4 %, вольфрама на 30...36 %, ванадия на 7...8 %.

Некоторое повышение расхода кобальта в плавках стали Р6М5К5-МП связано с использованием в той серии промышленных исследований бескобальтового сплава марки СпР1, в которой массовая доля кобальта ограничена верхним пределом 0,60 % и отсутствием кобальта в исходной шихте [179]. Товарная продукция, полученная с использованием нового сплава в объеме более 700 т порошковой стали направлена потребителю в соответствии с заказами.

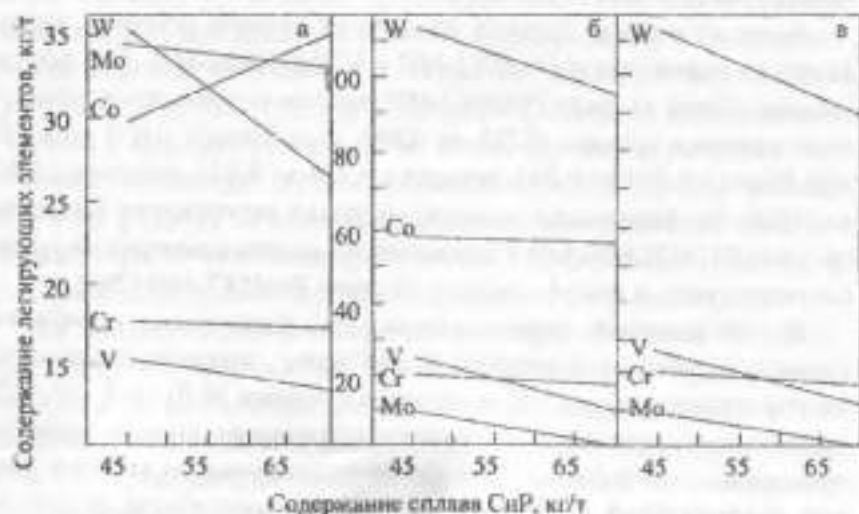


Рисунок 7.17 – Зависимость расхода чистых элементов из легирующих материалов (ЛЭ) от расхода комплексного сплава для легирования и раскисления стали марок: Р6М5К5-МП (а), Р12М3К8Ф2-МП (б), Р6М5Ф3-МП (в)

Количество выплавленной порошковой стали по всем видам испытаний удовлетворяло требованиям ТУ 14-1-3647-83. Экономический эффект рассчитывали по специально разработанной и внедренной методике учитывающей не только традиционные критерии оцен-

ки. К числу таких критериев относятся расчет балансов по элементам, вносимым и усваиваемым при выплавке металла, сравнение расхода элемента, заданного шихтой с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения) [192, 206-208].

#### 7.10 Утилизации тугоплавких легирующих элементов из мелкодисперсных техногенных отходов в собственном производстве порошковых быстрорежущих сталей

В условиях ЦПМ завода "Днепроспецсталь" испытаны один из направлений утилизации легирующих элементов из окалины быстрорежущих сталей методом ее углеродотермического восстановления в двухкамерных нагревательных печах. Возможны следующие варианты подготовки шихты:

- размола компонентов шихты, смешение со связующим и брикетирование;
- размола компонентов шихты, смешение в отсутствие связующего.

С экономической точки зрения и технологичности предпочтительнее отдано второму варианту, а для улучшения контакта реагентов применено виброуплотнение. Шихта содержит 85 % мас. окалины быстрорежущих сталей, измельченной до фракций –  $0,63 \cdot 10^{-3}$  м и 15 % мас. графита фракций –  $0,45 \cdot 10^{-3}$  м. Регулирование содержания ведущих элементов в металлизированной окалине может проводиться рудными концентратами молибдена, вольфрама и др. [79, 87]. Металлизация окалины осуществляется в капсулах диаметром 0,550 м, высотой 1,710 м и толщиной стенки  $3 \cdot 10^{-3}$  м, снабженных трубками для отвода продуктов реакций восстановления металлооксидов. Капсулы помещались в нагревательные печи по схеме, показанной на рис. 7.18.

Для восстановления легирующих элементов из окалины разработан температурный режим нагрева капсулы с шихтой насыпью после виброуплотнения, который включает в себя:

- подъем температуры печи с максимальной скоростью до 1173 К;
- выдержку в течение 3 часов при температуре 1173 К;
- подъем температуры печи с максимальной скоростью до 1473 К;
- выдержку в течение 1 часа при температуре 1473 К;
- снижение температуры до 1423 К;
- выдержку при температуре 1423 К.

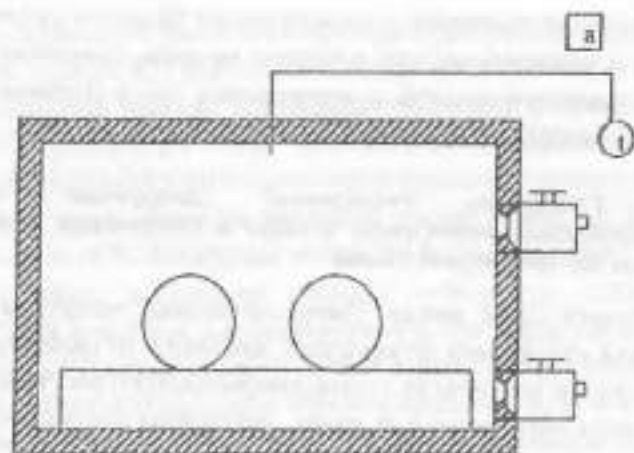


Рисунок 7.18 – Схема расположения опытных капсул с шихтой для металлизации окалины быстрорежущей стали в нагревательной печи

Общее время нагрева не должно превышать 19 часов из-за потери механической прочности капсулы вследствие окалинообразования. После оптимизации состава шихты и технологических параметров металлизация окалины быстрорежущей стали в капсулах удалось сократить время нагрева до 16 часов.

Очень важным этапом в разработке технологии металлизации окалины в капсулах явилось создание условий герметизации от вторичного окисления шихты. Нагрев и восстановление шихты в рабочей камере печи сопряжен с возможностью окисления продуктов металлизации кислородом печной атмосферы, которая содержит  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ . При температуре свыше 973 К они являются активными окислителями [79, 100]. В процессе нагрева шихты происходит выделение газовой фазы, обладающей восстановительной способностью при избыточном давлении. Это изолирует материал капсулы от окислительной атмосферы печи. После завершения процесса восстановления осуществляется охлаждение капсулы в печи или на воздухе, что является причиной вторичного окисления губчатого продукта.

С целью защиты продукта металлизации от влияния печной атмосферы и попадания кислорода воздуха разработан способ герметизации капсулы с использованием теплоизоляционной массы по ТП 4801-02-86, которая применяется при графитации обожженных заго-

товок в качестве углеродистой засыпки [209, с. 178]. Испытания восстановления шихты в капсулах в двухкамерной нагревательной печи с последующим охлаждением капсулы на открытом воздухе подтвердили целесообразность использования засыпки в качестве защитного материала – достигнутая степень восстановления окалины не ниже 90 %, максимальное содержание кислорода в приосевой части капсулы не превысило 5 % мас [210].

При выплавке быстрорежущих сталей в индукционной печи емкостью тигля 4000 кг согласно действующей в ЦПМ «ТИ ЦПМ-1-87» предусмотрено введение в качестве добавок в шихту отходов собственного производства – циклонной пыли и некондиционного порошка до 100 кг на одну тонну расплава. Существенным недостатком такого способа утилизации легирующих элементов из мелкодисперсных отходов является высокий их угар при расплавлении за счет повышенного окислительного потенциала шихты.

На основании анализа статистических данных выплавки быстрорежущих сталей в ЦПМ за 1986-1987 гг. угар легирующих элементов из металлошихты (обрезь, паспортные болванки) составил до 5 % мас. от общей массы завалки, общий процент потерь молибдена, вольфрама, ванадия, хрома, кобальта составил в среднем 9,25 % мас. Угар легирующих элементов из циклонной пыли и некондиционного порошков превысил 12 % мас. (см. плавильную карту ЦПМ № 016744), что подтверждает несовершенство утилизации отходов собственного производства.

С целью снижения окислительного потенциала порошковых отходов разработана шихта для получения спеченных паспортных заготовок из циклонной пыли, некондиционного порошка и стружки силового шлифования. Циклонной пылью и некондиционным порошком марки Р6М5К5 заполнили стальную капсулу диаметром 0,550...1,710 м, которую виброуплотняли до плотности (0,7...0,8) абсолютной плотности быстрорежущей стали, вакуумировали, промывали азотом и герметизировали (заваривали на полуавтоматической сварке).

Спекание содержимого капсулы проводилось в печной ястивке предварительного нагрева в изотермическом режиме при температуре

1423 К и выдержке в течение 8 часов с последующим охлаждением вместе с печной вставкой.

Полученная спеченная заготовка из порошковых отходов массой 1850 кг имела плотность 92 % абсолютной плотности стали Р6М5К5. Заготовки практически не изменила свою цилиндрическую форму. Общий вид и макроструктура спеченной заготовки представлены на рис. 7.19 и 7.20. Спеченная заготовка известного химического состава и заданной формы удовлетворяла всем требованиям к шихтовым материалам, предъявляемым сталеплавильным производством<sup>1</sup>.

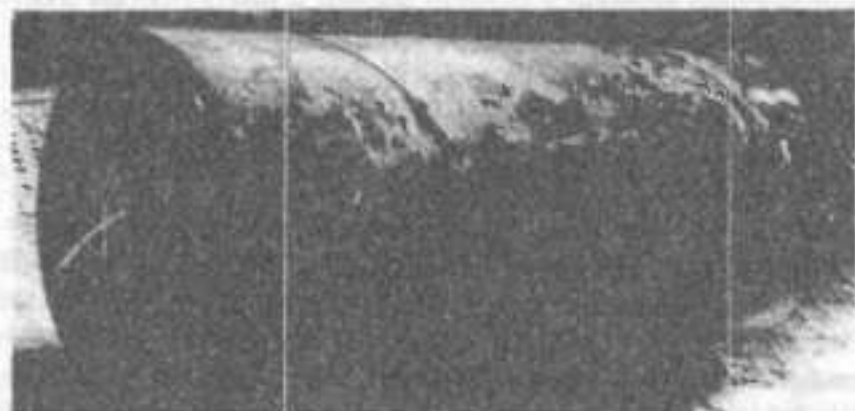


Рисунок 7.19 – Общий вид спеченной циклонной пыли и некондиционного порошка в капсуле с разрезом торцевой части

Решались задачи разработки наиболее технологичного и эффективного способа введения в сталь предварительно подготовленного вторичного сырья. Испытаны три варианта использования металлизированной окалины и спеченной циклонной пыли при выплавке быстрорежущей стали для получения порошка:

1. Завалка металлизированных брикетов окалины на подику печи с последующими подвалками;
2. Засрузка капсулы с металлизированной окалиной по подику печи;
3. Введение капсулы уменьшенных размеров с металлизированной окалиной под твердую завалку из спеченной заготовки из циклонной пыли.

<sup>1</sup> Инструкция по использованию вторичных черных металлов ТИ 143-А-Ю-83 (взамен А-10-77) МЧМ СССР, завод "Днепроспецсталь", Запорожье, изд-во "Коммунар" - 90с.

Первые исследования применения металлизированной окалины в промышленных условиях выполнены в 1981 году. В шахтных печах ДАЗа восстановлением брикетированной окалины стали Р6М5 получена спаянная партия нового губчатого материала в объеме 15 т. Из них 12 т испытаны в сталеплавильном производстве, а остальное - в качестве легирующей добавки в составе электродного покрытия [211].



Рисунок 7.20 – Макроструктура спеченной заготовки из разреза торцевой части капсулы

Испытания проведены на индукционной промышленной печи емкостью тигля 4000 кг стали с нейтральной футеровкой в условиях цеха порошковой металлургии завода "Днепроспецсталь". В порошковом производстве быстрорежущих сталей по способу ASEA STORA<sup>1</sup> не представляется возможным использование шлакообразующих смесей для обработки расплава, так как технологический

<sup>1</sup> Процесс ASEA-STORA. Метод производства быстрорежущей стали (PRELIMINARY). Том 1. Металлургия и получение порошка - 1976 - 133с.

процесс получения порошка основан на диспергировании жидкой стали, выплавленной в индукционной печи безшлаковым способом. Следовательно, все рафинировочные процессы обработки вводимых материалов должны быть вынесены из технологического цикла порошкового производства. Использование предварительно подготовленных отходов может быть эффективным в том случае, если материал удовлетворяет жестким требованиям сталеплавильного производства порошка по примесям и концентрации легирующих элементов и раскислителей.

Химический состав поставленных брикетов был в пределах соответствующих элементов стали Р6М5 с повышенным содержанием углерода (2,2...3,1 % мас). Степень восстановления окалины составила 97,6 %. Испытаны следующие варианты загрузки брикетов в тигель индукционной печи:

- россыпью на подику на 3/4 плавильного объема с подвалкой после проплавления;
- в барабанах от использованных ферросплавов под металлошихту с последующей подвалкой.

Нагрев и расплавление брикетированной шихты в тигле не вызвало технологических затруднений. На начальных стадиях процесса наблюдались локальные места интенсивного нагрева и появление жидкой фазы на стыке "брикет-брикет", "брикет-тигель". В целом же проплавление брикетированной шихты происходило равномерно по всему объему печи. После проплавления завалки шихты для заполнения объема тигля сделали две подвалки, так как плотность губчатой в два раза ниже плавящей быстрорежущей стали (3,2...4,1 и 7,7...7,9 г/см<sup>3</sup> соответственно). Общая длительность периода расплавления нового шихтового материала в индукционной печи на 20 % больше, чем плавящей обрети и кусковых отходов. При расходе металлургической окалины 150...320 кг/т стали эта разница практически не сказывается на технико-экономических показателях плавки, так как лимитирующим звеном в технологическом цикле является период диспергирования стали. Сталеплавильный передел имеет определенный резерв мощности.

Использование металлургических брикетов в барабанах аналогично их введению в завалку россыпью на подику с последующими

подвалками. Время прогресса шихты и расплавление барабанов с брикетами примерно одинаково предшествующему случаю. Легирование и доводку расплава провели по химическому составу в соответствии с требованиями выплавки стали Р6М5К5.

Усвоение ведущих легирующих элементов из металлургической окалины быстрорежущей стали при завалке брикетов россыпью и в барабанах составило: хрома 95,3; 96,1; вольфрама 97,9; 98,4; молибдена 96,7; 98,1 % мас. соответственно. Наблюдалось несколько повышенное шлакообразование для переплавного способа получения порошковой быстрорежущей стали. Повышенное относительно завалки брикетов россыпью усвоение легирующих элементов при введении их в барабанах связано со снижением окислительного потенциала ввиду понижения контакта брикетов с окислительной атмосферой печи.

Исследования выплавки заготовок быстрорежущей стали в промышленных условиях на основе предварительно металлургической окалины в капсулах диаметром 0,550...1,710 м проведены в 1987 году. Капсулы с металлургической губкой массой 600...700 кг вводились в печь на подику тигля индукционной печи. При подаче нагрузки на индуктор печи стальная емкость с губкой быстро прогрелась и появлялась жидкая фаза металла. Однако не все содержимое превращалось в жидкую фазу. Часть губки в силу разности удельной плотности расплава, металла и губки всплывала на поверхность жидкой ванны и ошлаковывалась. Такой способ введения металлургической окалины в сталь не дал желаемых результатов из-за степени шлакообразования, достигавшей 50 %, что недопустимо при выплавке быстрорежущей стали для производства порошка по неметаллическим включениям.

Испытания продолжены в направлении повышения степени металлургической металлоотходов, уплотнения и уменьшения размеров стальных капсул до диаметра 0,350...1,20 м, являющихся реакционным объемом в процессе восстановления. Параллельно получена спеченная заготовка из циклонной пыли и некондиционного порошка, массой 1350 кг по составу шихты для получения паспортных заготовок. При получении спеченной заготовки использовали смесь мелкодисперсных отходов марок Р6М5Ф3, Р9М4К8, Р6М5К5. Плотность

металлизированной губки составила 3,2...3,8 г/см<sup>3</sup>, плотность спеченной циклонной пыли достигла 7,6 г/см<sup>3</sup>.

С целью снижения потерь легирующих элементов за счет утара и шлакообразования в процессе выплавки расплава известного состава с использованием капсул с металлизированной окатиной и спеченной циклонной пылью содержание в общей завалке на 1 т расплава уменьшено примерно в 2 раза (до 450...530 кг/т стали). На подиону печи дали часть отходов порошка из отходов. Во избежание повреждения футеровки печи на "подушку" из порошковых отходов (циклонные пыли, "лепестков") введены капсулы с металлизированной губкой, на которые присажена металлошхста в виде обрезки, поковок и слитков. Расплавление проводилось по действующей в цехе технологии (ТИ ЦПМ-1-87) После проплавления и осаждения основной части шихты в расплав отдана спеченная заготовка из циклонной пыли массой более 1350 кг, которая расплавилась и растворилась в жидком металле без сколь-нибудь заметного дополнительного шлакообразования.

После полного проплавления и удаления шлака с поверхности расплава и усреднения его химического состава отобраны пробы с трехкратной перепроверкой химического состава. При достижении заданной по технологии температуры расплава металла 1813 К провели разливку в подготовленные емкости. Химический состав продукта выплавки приведен в табл. 7.26.

Таблица 7.26 – Химический состав проб с выплавленной паспортной заготовки на основе предварительно металлизированных и спеченных отходов

Содержание элементов, % мас.												
C	Si	Co	W	Mo	V	Cr	P	S	Mn	Cu	Ni	Fe
2,02	0,22	4,5	7,02	4,3	1,94	3,68	0,025	0,029	0,15	0,18	0,49	ост.

По действующей технологии выплавки быстрорежущей стали для порошка количество шлака составляет в среднем 3,2 % мас. от массы плавки. При использовании металлизированной губки в капсулах количество шлака достигало 6 % мас. Снижение шлакообразования до предельных значений достигнуто за счет отработки параметров оптимального содержания присадок металлизированной окатины, разме-

ров капсул с вводимыми губкой и спеченной циклонной пылью и способа введения нового легирующего материала в сталь (третий вариант).

После анализа качества выплавленной паспортной заготовки проведено три контрольные плавки порошковой стали P12M3K5Ф2-МП с ее использованием. Испытаны варианты с расходом нового материала 400, 500 и 600 кг/т выплавленной стали. Качество порошковой произведенной стали удовлетворяло требованиям ТУ14-1-3408-82 и ТУ14-19-6-86.

Промышленные испытания технологии выплавки паспортной заготовки с использованием металлизированных и спеченных материалов с последующим их применением при выплавке быстрорежущей стали для получения порошка показали технологичность и эффективность выбранного направления утилизации легирующих элементов из отходов в собственном производстве. При этом выявлено:

- степень сквозного извлечения из окатины и циклонной пыли и некондиционного порошка (в среднем): хрома 94,1; молибдена 95,7; вольфрама 96,3; кобальта 97,0; ванадия 92,2 %;
- существенное снижение расхода ферросплавов и металлических легирующих отходов быстрорежущих сталей;
- снижение шлакообразования до уровня требований, удовлетворяющих порошковое производство быстрорежущих сталей (3,0...3,2 % мас. от массы плавки) при завалке металлизированной окатины в капсулу под твердую шихту с последующим введением спеченной заготовки и циклонной пыли, некондиционного порошка с расходом 400-600 кг/т выплавленной стали.

#### 7.11 Разработка математической модели технологии производства металлизированных брикетов для выплавки легированных сталей

Одним из источников восполнения дефицита тугоплавких легирующих элементов в сталеплавильном производстве является повышение эффективности их использования, которое может быть достигнуто путем введения в состав шихтовых материалов на плавку предварительно подготовленных техногенных отходов. В случае использования мелкодисперсных окисных отходов, незагрязненных сопутствующими примесями серы и фосфора, экономически целесо-

образна металлзация в гетерогенной системе без появления жидких фаз [92, с. 8, 149, 212]. При этом изучены физико-химические закономерности углеродного восстановления окалины наиболее распространенных марок быстрорежущей стали и свойства целевых продуктов восстановления [184, 212, 213]. Это создало предпосылки для поиска различных вариантов технологий переработки легированных металлооксидных отходов и разработки оптимальных параметров тепловой обработки применительно к имеющемуся оборудованию и аппаратурному оснащению.

Цель работы – повышение степени использования легирующих элементов из техногенных отходов, а конкретные задачи настоящих исследований заключались в разработке основных технологических параметров металлзации брикетированной окалины быстрорежущей стали в нагревательных печах.

Практически на всех передельных участках и в цехах, где осуществляется термообработка и обработка металла давлением, имеются нагревательные печи, которые в настоящее время в связи со спадом производства имеют значительный резерв мощности. На этих же пределах металлургического и обрабатывающего производств образуются как правило наибольшие объемы металлооксидных отходов – окалина, стружка, пыль силового шлифования и т.д. Такое сочетание источников образования отходов и основных фондов создает возможности организации получения металлизованных материалов в условиях собственного производства.

Нагрев окалинодержащих шихтовых материалов сопровождается физико-химическими превращениями: восстановлением оксидов металлов, сублимацией легковогоняемых соединений, газификацией углеродного восстановителя, в случае доступа кислорода атмосферы печи – вторичным окислением элементов металлизованного материала. Эти процессы оказывают существенное влияние на кинетику восстановления металлов из окалинодержащей шихты и создают определенные трудности при расчете основных технологических параметров в промышленных условиях. Поэтому зависимости технологических параметров следует рассматривать как систему при определенных условиях.

В исследованиях использовали окалину наиболее распространенных марок быстрорежущих сталей Р6М5, Р6М5Ф3, Р6М5К5, Р12М3К5Ф2 и др. Исходные компоненты шихты измельчали до заданной степени помола (фракции менее  $4,5 \cdot 10^{-4}$  м), тщательно перемешивали с углеродистым восстановителем и связующим. Регулирование ведущих элементов металлизованного материала проводили оксидными концентратами молибдена и/или вольфрама в массовом соотношении 1:2,9...1:33,3. Брикетсы размером  $(60 \times 60 \times 80) \cdot 10^{-3}$  м изготавливали известными методами порошковой металлургии [92], которые загружались в капсулы, используемые в производстве порошковых быстрорежущих сталей [121].

Оптимальные температуры восстановления окалины быстрорежущей стали соответствуют уровню ключевых температур, до которых греют в двухкамерных печах слитки перед обработкой металла давлением. В этой связи такие нагревательные печи были выбраны в качестве теплового агрегата для осуществления металлзации собственного сырья. Капсулы, наполненные брикетами и герметизированные специальной засыпкой, помещали в нагревательные печи [9, 214].

Капсульный нагрев брикетов в нагревательной печи проводили в интервале температур от 1123 до 1623 К. Наиболее приемлемый верхний граничный предел термообработки брикетированной шихты – 1523 К. Нагрев шихты выше верхнего граничного предела сопровождается оплавлением поверхности брикетов и блокированием восстановительного процесса. При этом отмечается значительная разница степени восстановления металлооксидов в притесовой части и на поверхности капсулы.

Изменения некоторых технологических параметров получения металлизованных брикетов в нагревательной печи приведены на рис. 7.21 [211, 215].

Как видно из рисунка, определяющая роль в достижении высшей степени восстановления окалины принадлежит температуре и времени выдержки в изотермическом режиме. Так, при температуре 1123 К и выдержке капсулы в течение 72 мин достигнутая степень восстановления брикетов составила примерно 87 %. Как показали исследования фазового и вещественного составов полученного продук-

та, такая относительно высокая степень восстановления достигается за счет практически полного восстановления концентратов молибдена и вольфрама до металлических ведущих элементов. Железо окислено в конечном продукте представлено в виде низших оксидов.



Рисунок 7.21 – Зависимость степени восстановления оксидов металлов в брикетах от температурного режима нагрева брикетов в капсуле и времени выдержки в изотермическом режиме: 1 – скорость нагрева брикета в контейнере  $\nu$ , К/мин; 2 – температура выдержки брикетов в изотермическом режиме  $T_{из}$ , К; 3 – время выдержки  $t_{из}$ , ч.

Высокая температура, более 1523 К, и выдержка капсулы с брикетами в течение 6,5 ч обеспечивают восстановление оксидов окислы и концентратов более чем на 98 % (рис. 7.21, кривые 2, 3). Степень восстановления оксидов кальция, алюминия, магния, кремния не учитывали, так как они являются сопутствующими примесями концентратов молибдена и вольфрама и при введении в расплав стали брикетов переходят в шлак [211].

Скорость нагрева брикетов определяли для уменьшения градиента температур между приносевой частью и поверхностным слоем нагрева шихты в капсуле. При наиболее высокой скорости нагрева капсулы 12...14 К/мин (минимальный перепад температур в начальный период составляет 40...70 К). В конце восстановительного периода

эта разница снижается до 10...20 К, при этом степень восстановления брикетов изменяется незначительно. Снижение скорости нагрева капсулы уменьшает градиент температур по ее сечению и к завершению восстановительного периода перепад температур становится незаметным. Следовательно, этим параметром можно регулировать однородность и степень восстановления по всему объему губчатого материала.

Следует также отметить, что выдержка капсулы при температуре более 1523 К и более 7 ч в изотермическом режиме снижает механическую прочность капсулы с толщиной стенки  $3 \cdot 10^{-3}$  м за счет окисления ее поверхности. Это, в свою очередь, ухудшает условия транспортировки капсулы к плавильному агрегату. Введение в жидкий металл разрушенной капсулы с губкой увеличивает угар легирующих элементов. Поэтому такой температурный режим обработки капсулы с шихтой можно считать предельным. С целью оптимизации режима тепловой обработки капсулы в пламенной печи необходимо уменьшать термическую нагрузку на этот вид реакционного объема.

Установлена зависимость между скоростью нагрева капсулы с шихтой, массовым соотношением концентратов молибдена, вольфрама и окислы быстрорежущей стали и потерями легирующих элементов (молибден, вольфрам).

Содержание ведущих легирующих элементов в металлизированном продукте показано кривыми 2 и 3, рис. 7.22. Как видно из рис. 7.22, снижение оксидных концентратов Mo и W в составе шихты благоприятно сказывается на уменьшении потерь ведущих легирующих элементов. По-видимому, это следует связывать со снижением упругости паров  $MoO_3$  и  $WO_3$  в реакционном объеме на начальных стадиях восстановления. В случае повышенного содержания в составе шихты концентратов молибдена и вольфрама снижение потерь легирующих элементов можно добиться уменьшением скорости нагрева и начальные стадии восстановления проводить при относительно низких температурах – не более 1273 К, когда происходит переход высших оксидных соединений молибдена и вольфрама в нелетучие низшие. Отработка технологических параметров восстановления брикетированной шихты в две стадии (относительно низкотемпературную и высокотемпературную) позволяет исключить или в крайнем случае

свести потери молибдена и вольфрама в виде возгонов к минимуму [211, 215].

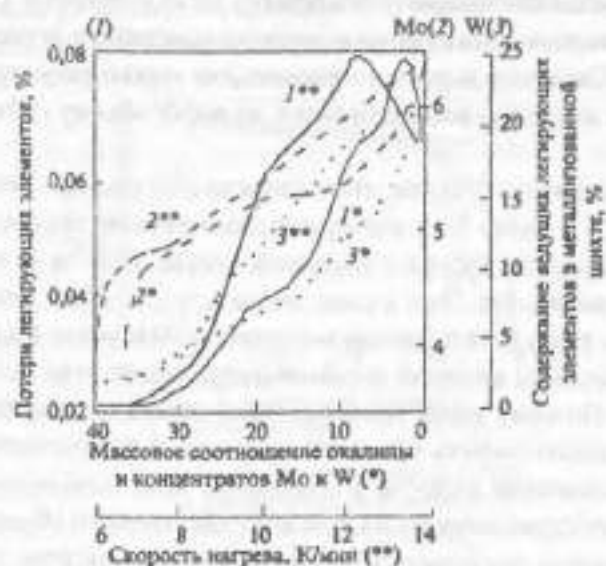


Рисунок 7.22 – Зависимость потерь ведущих легирующих элементов (молибдена, вольфрама) от скорости нагрева капсулы с шихтой и массового соотношения концентратов молибдена и вольфрама и окалины быстрорежущей стали

Как известно [216], одним из лимитирующих звеньев восстановительного процесса является теплопроводность брикетированной шихты. Поэтому из всего технологического цикла металлизации шихты около 2/3 времени занимает выход на заданный температурный режим. Интенсификация прогресса шихты и восстановления элементов из окалины может быть осуществлена за счет введения в состав шихты измельченных легированных отходов в виде стружки, шлифовальной пыли, некондиционного по химическому и гранулометрическому составам порошка и других источников образования металлодобавок.

Зависимость степени восстановления от времени металлизации окалины с металлодобавками представлена на рис. 7.23.

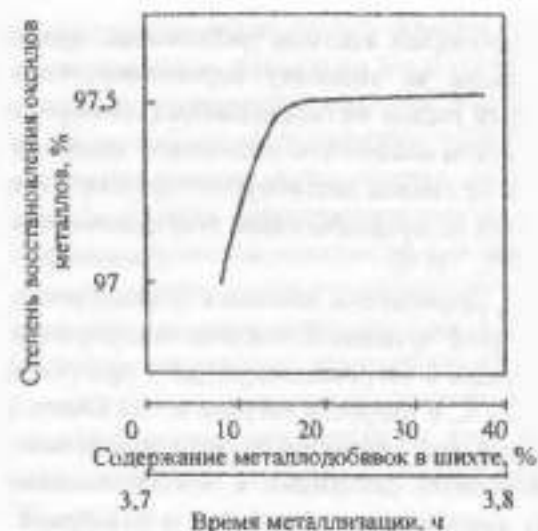


Рисунок 7.23 – Зависимость степени восстановления элементов из окалины быстрорежущей стали от тепловой обработки капсулы с брикетами и содержания металлодобавок в шихте

В данных исследованиях использовали окалину и металлодобавки высоколегированных быстрорежущих сталей типа P12M3K5Ф2, P18Ф2, P9M4, поэтому концентраты молибдена и вольфрама в состав шихты не вводили. Из рис. 7.23 видно, что конечный продукт имеет примерно одинаковую степень восстановления – более 97 %. При этом существует состав шихты, который обеспечивает восстановление элементов из окалины за наиболее краткий промежуток времени. Оптимальное количество металлодобавок фракции менее  $4,5 \cdot 10^{-4}$  м находится в пределах 15...25 % мас. Повышение содержания металлодобавок ограничивается концентрацией сопутствующих вредных примесей серы, фосфора, а также интенсивным образованием спеченного блок-слоя на поверхности брикета, который тормозит газообмен продуктов реакции и газифицированного углерода.

Введение в состав шихты оптимального количества металлодобавок позволяет повысить плотность брикетов металлизированной окалины с 3,2...3,8 до 4,8...5,3 г/см<sup>3</sup>, а это в свою очередь обеспечивает возможность увеличить расход на тонну выплавляемой стали от 175 до 320 кг. При этом не требуется рафинирование расплава от серы и

фосфора, что удовлетворяет жестким требованиям, предъявляемым к шихтовым материалам на выплавку порошковых быстрорежущих сталей. Повышенный расход металлизированных паспортных (заданного химического состава аналогично паспортной шихтовой заготовке) брикетов в капсуле не снижет достигнутого сквозного извлечения тугоплавких элементов из предварительно подготовленных металлооксидных отходов – 92...94 %.

Таким образом, разработаны основные технологические параметры металлизации брикетированной окалины быстрорежущих сталей в капсулах, помещенных в нагревательную печь при температурах, не превышающих 1523 К, и скорости нагрева 8...12 К/мин. Регулирование содержания ведущих элементов в металлизированных паспортных брикетах осуществляется добавками в состав окалиносодержащей шихты оксидных концентратов молибдена и вольфрама в массовом соотношении 1:2,9...1:33,3. Введение в шихту мелкодисперсных металлодобавок, близких по химическому составу к выплавляемым маркам сталей, повышает плотность до 4,8...5,3 г/см<sup>3</sup>, что обеспечивает возможность увеличить расход металлизированных паспортных брикетов от 175 до 320 кг на тону стали [211, 215].

Целью настоящих исследований являлась разработка технологических параметров процесса металлизации оксидных компонентов шихты, обеспечивающих сокращение длительности тепловой обработки, а конкретные задачи данного этапа заключались в математическом моделировании системы взаимосвязанных параметров процесса получения нового легирующего материала.

При производстве товарной продукции быстрорежущих и легируемых инструментальных сталей образуются значительные объемы мелкодисперсных металлических отходов (циклонные пыли, некондиционный по химическому и гранулометрическому составам порошок, стружка силового шлифования и др.), использование которых без предварительной подготовки при выплавке стали связано с высоким угаром легирующих элементов (до 40...50%) и интенсивным шлакообразованием. Это снижает технико-экономические показатели выплавки стали, а в порошковой промышленности их использование ограничено безшлаковой технологией.

Результатом настоящих исследований является разработка состава шихты и технологических параметров металлизации и карбидизации металлооксидных соединений из отходов и концентратов с использованных измельченных металлических добавок в количестве 8,6...38,5 % мас. Использование металлических добавок в оптимальном соотношении с другими компонентами шихты увеличивает эффективный коэффициент теплопроводности и коэффициент использования реакционного пространства теплового агрегата.

В промышленных условиях приведен активный эксперимент с варьированием в широких пределах технологических параметров для установления максимально возможного количества зависимостей. После анализа отобраны ведущие параметры, определяющие технико-экономические показатели процесса получения и состава целевого продукта [217].

Полученные экспериментальные данные и установленные зависимости находятся в области положительных значений, так как позволяют существенно увеличить скорость металлизации шихты и тем самым сократить время ее восстановления с 4,3 до 3,7 ч. Достигнутая степень восстановления ведущих элементов составляет 96...97 %. При этом повышение степени восстановления легирующего материала способствует созданию однородных по сечению капсулы условий для протекания восстановительных реакций и полного восстановления окисленной поверхности измельченных металлических отходов [217].

#### 7.12 Повышение качества металлизированного молибденового концентрата и продуктов его рафинирования

Наличие сопутствующих вредных примесей и легкоплавких цветных металлов существенно ограничивают возможности использования любого легирующего материала. Кристаллизуясь последними, при содержании уже тысячных и десятитысячных долей процента, они образуют на границах зерен легкоплавкие и хрупкие прослойки, которые ухудшают межзеренную связь и порождают горячеломкость и хладноломкость, являются одной из причин межзеренной ползучести (крипа) при длительном воздействии нагрузок в жаропрочных сталях и сплавах. В связи с этим область применения того

или иного легирующего материала определяется допустимыми пределами содержания этих примесей. Для улучшения качества тугоплавких металлов используют рафинировочные вакуумно-дуговой и электронно-лучевой переплавы [218, с. 36, 219, с. 91]. Однако широкого распространения они не получили из-за сложного аппаратного оснащения и высокой стоимости процесса рафинирования молибдена.

Цель настоящей части работы – исследовать возможности улучшения качества КММ более дешевыми способами, а конкретные задачи – изучить и сравнить вакуумно-термическую обработку нового легирующего материала без появления жидких фаз и низкотемпературную обработку плазмообразующей газовой смесью.

В реальных условиях обработки металлы в промышленных агрегатах при давлении 2,66 Па определяющими являются процессы испарения примесей диффузией через металлический слой, граничащий с газовой фазой, и испарение с открытой поверхности металла. При двух стадиях, лимитирующих процесс в установившемся режиме, поток примесей, согласно уравнению Фика, равен

$$\Phi = K_1(C_M - C_{II}) = K_2 C_0,$$

откуда следует,

$$\Phi = K_1 K_2 / (K_1 + K_2) \cdot C_M = K C_0,$$

где  $K = K_1 K_2 / (K_1 + K_2)$  – коэффициент массопереноса зерен всего процесса испарения,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , или  $\text{м}/\text{с}$ ;

$K_1$  и  $K_2$  – коэффициенты массопереноса через пограничный слой и десорбции с открытой поверхности соответственно;

$C_M$  и  $C_0$  – концентрация примеси в объеме металла и на поверхности соответственно.

Лимитирующей стадией при  $K_1 \gg K_2$  становятся десорбция примеси с открытой поверхности металла (в этом случае  $C_{II} \rightarrow C_M$ ), при  $K_1 \ll K_2$  – диффузия через пограничный металлический слой ( $C_{II} \rightarrow 0$ ).

Вследствие развитой поверхности реагирования КММ коэффициент массопереноса всего процесса испарения возрастет за счет увеличения как коэффициента массопереноса через пограничный слой, так и коэффициента десорбции с открытой поверхности. Его губчатая структура облегчает протекание двух лимитирующих стадий: массопереноса примесей к поверхности металла (повышения их концен-

трации на поверхности испарения); смещения равновесия системы в сторону интенсификации стадии десорбции с открытой поверхности.

Наличие в рафинируемом материале оксидных примесей кремния, алюминия, кальция и магния до 14...16 % при повышении температуры препятствует процессам спекания частиц молибдена, сохраняя пористость материала, что благоприятно сказывается на массопереносе примесей. Поверхностный слой, состоящий из металлических частиц молибдена и оксидов активных металлов, снижает силы сцепления частиц, тем самым смещает равновесие системы в сторону увеличения потока испарения примесей [220].

Экспериментальные исследования рафинирования губчатого молибдена проведены на вакуумно-термической печи с молибденовыми нагревателями в изотермическом режиме. Температура в рабочей камере  $1373 \pm 10$  К, давление 2,66...10,64 Па, время обработки 11 часов. Масса обрабатываемого концентрата во всех случаях составляла 0,15 кг. Навеску в алундовом тигле помещали в рабочую камеру. Кинетические кривые вакуумно-термической обработки КММ приведены на рис. 7.24 и 7.25. Полученные скорости испарения примесей легкоплавких цветных металлов несколько ниже расчетных. По-видимому, это следует объяснить сложным фазовым составом КММ, основную часть которого составляют интерметаллоиды и карбиды молибдена [221, с. 84, 172], а также высокой концентрацией оксидных примесей активных металлов, которые влияют на кинетику испарения примесей. Следовательно, лимитирующим звеном массопереноса можно считать диффузионные процессы внутри твердого тела.

Как видно из рис. 7.24 и 7.25, коэффициент массопереноса для различных испаряющихся примесей имеет свои количественные значения. Наиболее высокие из них получены для примесей цинка и свинца, наименьшие – для мышьяка, и олова.

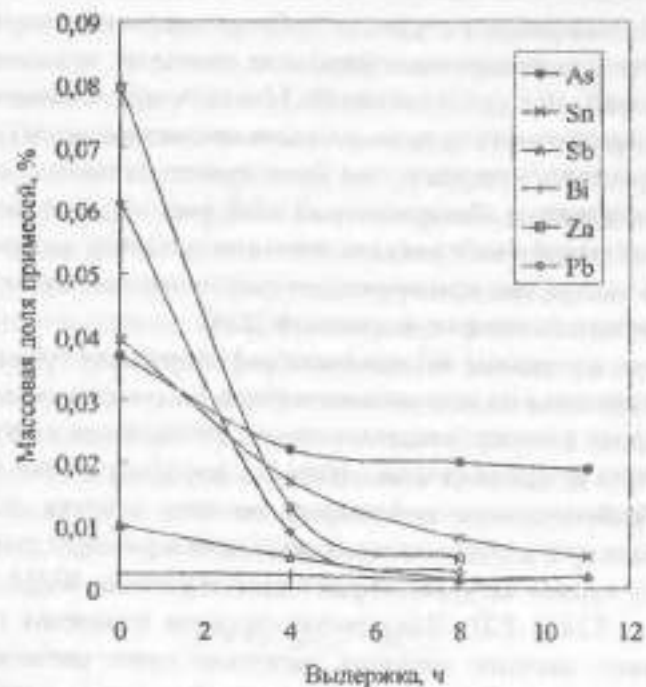


Рисунок 7.24 – Изменение концентрации сопутствующих примесей некоторых легкоплавких цветных металлов при вакуумно-термической обработке КММ на экспериментальной установке [220]

Поток испаряющихся примесей легкоплавких цветных металлов наиболее высоких значений достигает в течении первых четырех часов. По мере снижения содержания примесей в концентрате диффузионное сопротивление растет со временем и величина потока вещества снижается.

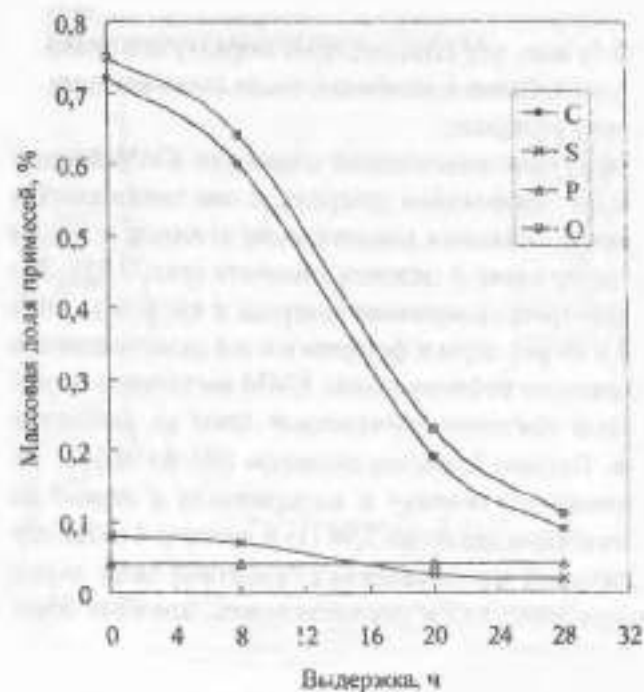


Рисунок 7.25 – Изменение концентрации некоторых неметаллических примесей при вакуумно-термической обработке КММ на экспериментальной установке [220]

Остаточный углерод в металлизированном продукте присутствует в виде карбида  $Mo_2C$ , кислород соединен в оксид  $Mo_2O_3$  [172, 220, 221, с. 100]. Водород инертен по отношению к молибдену, однако высокую массовую долю его в губчатом молибдене (0,05...0,1 %) можно объяснить способностью адсорбировать и удерживать на своей поверхности значительное количество водорода. Газообразные продукты реакций удаления кислорода могут вступать во взаимодействие по реакции водяного газа. Образовавшийся водород реагирует с сульфидом молибдена и примесями фосфора, образуя сероводород и фосфин, концентрация которых убывает (рис. 7.25). С понижением давления вероятна газификация серы и фосфора, с образованием  $SO_2$  и атомарного фосфора, однако долевое участие каждой реакции в суммарном процессе удаления серы и фосфора установить не удалось.

Остаточное содержание водорода после рафинирования составляет не более 0,0005 % мас., что соответствует порядку его содержания в металлическом молибдене в штабиках после спекания порошка в вакуумной печи или водороде.

В условиях вакуумно-термической обработки КММ интенсивно протекают реакции газификации углерода, о чем свидетельствуют кинетические кривые снижения концентрации углерода и кислорода и их остаточное содержание в целевом продукте (рис. 7.25). За время обработки концентрата содержание углерода и кислорода снизилось более чем в 12 и 25 раз, серы и фосфора в 8 и 4 раза соответственно.

Промышленное рафинирование КММ выполнено в трехкамерной горизонтальной вакуумно-термической печи со скоростью нагрева 6...10 К/мин. Партию брикетов размером  $(80 \times 80 \times 60) \cdot 10^{-3}$  м загружали на футерованную тележку и выдерживали в первой камере при 1473 К и остаточном давлении 7,98 Па в течении 4 ч. Из первой камеры через шлюзовой затвор тележка с брикетами была передвинута во вторую камеру печи, где и осуществлялась основная обработка при следующих параметрах:

Температура, К	1693...1773.
Остаточное давление, Па	2,66...3,99.
Выдержка, ч	24,0
Масса брикетов в партии, кг	96±5.

Результаты промышленных испытаний представлены на рис. 7.26 и 7.27, из которых видны общие пропорции скорости удаления примесей серы, фосфора, углерода и кислорода относительно скорости возгона легкоплавких цветных металлов. Остаточное содержание примесей в брикетах после обработки в промышленных условиях находится примерно на уровне результатов, полученных на экспериментальной установке, однако скорость испарения примесей более чем в два раза ниже. Значительное снижение скорости испарения примесей связано с повышением толщины насыпного слоя брикетов и уменьшением скорости прогрева брикетов, что согласуется с законом Ленгмора-Кнудсена и балансовым уравнением скорости испарения примесей. Остаточное содержание олова и свинца снизилось в 35 и 68 раз, висмута – более чем в 50 раз, цинка и сурьмы – в 3 и 5 раз, кадмия – в 10 раз. Незначительно (в 1,5 раза) уменьшилось содержа-

ние мышьяка в связи с относительно низким давлением его паров в области обрабатываемых температур и давлений.

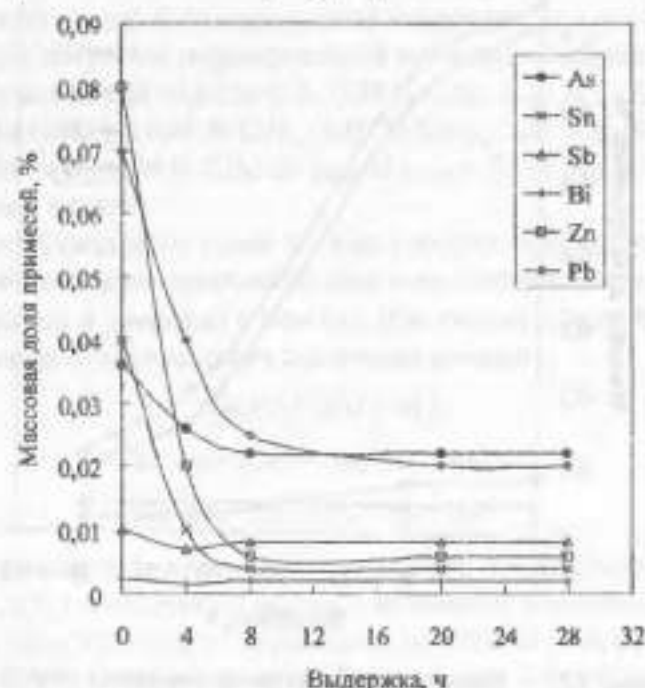


Рисунок 7.26 – Изменение концентрации сопутствующих примесей некоторых легкоплавких цветных металлов при вакуумно-термической обработке брикетов КММ в промышленной трехкамерной печи

Брикеты после рафинирования охлаждали в третьей камере при остаточном давлении 2,66...7,98 Па. Длительность всего технологического цикла составила 36 часов. По данным замеров, кажущаяся плотность брикетов повысилась в среднем с 3,2...3,4 до 3,5...3,7 г/см<sup>3</sup>, что связано с процессами спекания [220]. Однако дальнейшего развития они не получают из-за повышенного содержания оксидов алюминия, кремния, кальция и др.

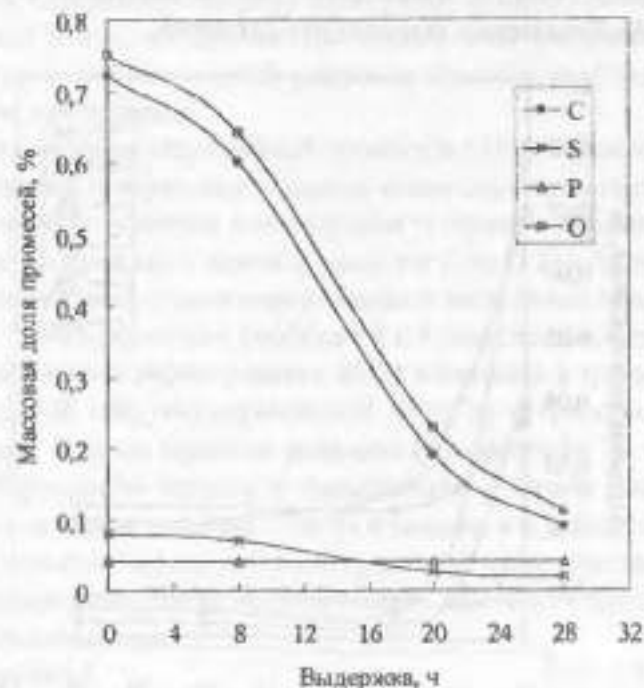
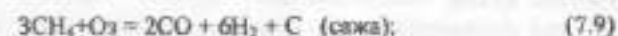


Рисунок 7.27 – Изменение концентрации некоторых неметаллических примесей при вакуумно-термической обработке брикетов КММ в промышленной трехкамерной печи

В результате анализа качества известных молибденсодержащих ферросплавов и способов их производства [1, с. 408, 172, 181, 222, с. 333, 223, 224], исследований в лабораторных и промышленных условиях рафинирования нового легирующего материала на основе молибдена [220] разработан способ получения особо чистых металлургических концентратов для легирования стали. Термовакуумная обработка предварительно осуществляется в две стадии, причем первая стадия проводится при 873...1273 К и остаточном давлении 197,5...385,0 кПа в течение 3...8 часов, а вторую стадию при 1573...1973 К и остаточном давлении 770 Па в течение 5...17 часов. Это обеспечивает снижение содержания сопутствующих вредных примесей и удешевления производства сталей и сплавов.

Повышение степени рафинирования губчатого молибдена в настоящей работе достигнуто обработкой брикетов плазмообразующей смесью, полученной в электродуговом генераторе при температуре 3473 К. Для получения рафинировочной смеси использовали природный газ, содержащий 91,66 %  $\text{CH}_4$ ; 3,70 %  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 1,12 %  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 0,30 %  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; 0,18 %  $\text{C}_4\text{H}_{18}$ ; 0,08 %  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ; 0,09 %  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ; 0,28 %  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ; 0,21 %  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ; 2,14 %  $\text{N}_2$ ; 0,24 %  $\text{CO}_2$ ; ( $\text{C}_{1,0134} \text{H}_{4,1138} = 97,62\%$ ), и кислород технической чистоты.

Плазмообразующим газом служил перегретый продукт газокислородной конверсии природного газа при оптимальном соотношении кислорода и природного газа ( $\alpha$ ). При газокислородной конверсии природного газа протекают следующие реакции



Оптимальное соотношение кислорода и природного газа ( $\alpha=0,49...0,51$ ) обеспечивает высокую активность восстановительной смеси, которая исключает «загрязнение» молибдена углеродом (реакция 7.9) или его вторичное окисление (реакция 7.10). Плазмообразующий газ представляет собой смесь ионизированных молекул водорода и монооксида углерода. В качестве реакционного объема использовали коаксиальный плазмотрон – реактор с копильником, выполненным из углерод-углеродкомпозиционных материалов.

Плазмотрон-реактор имел цилиндрическую форму диаметром 0,8 м и высотой 1 м с расширением в нижней части, в которой расположен копильник вместимостью более 50 кг металла. Для увеличения реакционной поверхности плазмообразующей смеси с расплавом металла внутренняя часть реактора выполнена перфорированной. Мощность установки 1 мВт.

Остаточное содержание примесей в плавном молибдене, обработанном рафинирующей плазмообразующей смесью с  $\alpha=0,49$  при температуре 3347 К в течение 3347 К, представлено в табл. 7.27.

Как показали исследования, оптимальный режим рафинирования обеспечивает снижение концентрации примесей мышьяка в

10...20 раз, сурьмы – в 4...10 раз, олова – до 25 раз, висмута – в 10...18 раз, цинка – в 6...20 раз, свинца – в 100...150 раз, фосфора – в 1,5...2 раза. Рафинирование КММ низкотемпературной плазмообразующей смесью обеспечивает более высокую степень очистки по сравнению с вакуумно-термической обработкой и в десятки раз с большей скоростью испарения примесей. Процессы обезуглероживания и удаления некоторых примесей протекают в 5...6 раз быстрее по сравнению с электронно-лучевым рафинированием молибдена благодаря резкому повышению давления паров испаряющихся элементов, увеличению коэффициента диффузии в газе и скорости массового переноса, которые обеспечивают высокая скорость газового потока плазмообразующей смеси над поверхностью расплава молибдена.

Испытания термовакуумированного губчатого молибдена при выплавке стали X23N18M3ДЗТ вместо стандартного молибдена в штабиках подтвердили его высокую экономическую эффективность. После рафинирования плазмообразующей смесью КММ приобретает кристаллическую структуру, которая практически не отличается от структуры молибдена после электронно-лучевого переплава. Плотность молибдена повышается до  $10,17 \text{ г/см}^3$ . Наиболее эффективно и целесообразно использовать его в качестве легирующего материала, при выплавке прецизионных сплавов типа 79НМ, а также при производстве порошковых быстрорежущих сталей без каких-либо ограничений [220].

Улучшение качества КММ и расширение области его применения могут быть достигнуты в результате внедрения вакуумно-термического рафинирования и обработки низкотемпературной плазмообразующей смесью, позволяющих существенно снизить концентрацию примесей легкоплавких цветных металлов, серы, фосфора, и достичь степени восстановления молибдена близкой к 100 %, причем последний способ обеспечивает повышение содержания молибдена до 97,55 %, плотности до  $10,17 \text{ г/см}^3$  и более глубокое рафинирование металла.

Таблица 7.27 – Химический состав обожженного молибденового концентрата, ферромolibдена, КММ и металлического молибдена, % мас [220].

Материал	Mo	C	S	P	Si	Cu	W	O
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
Ферромolibден ФМо (ГОСТ 4759-91) [237]	58,5	0,08	0,12	0,05	1,00	0,80	6,50	0,07
Металлизированный молибденовый концентрат:								
марки КММ-2 (ТУ 48-5-224-81)	84,6	0,73	0,082	0,030	2,45	0,71	0,17	0,78
после вакуумно-термической обработки на экспериментальной установке	87,6	0,04	0,01	0,015	2,01	0,33	0,16	0,01
после вакуумно-термической обработки в промышленных условиях	87,3	0,06	0,01	0,02	2,11	0,40	0,16	0,01
Плавленый молибденовый концентрат после обработки низкотемпературной плазмообразующей смесью	97,55	0,05	0,001	0,001	0,015	0,04	0,16	0,01
Молибден металлический:								
порошковый* <sup>1</sup> в штабиках, спеченный в вакууме	-	0,006	-	-	0,002	0,005	0,01	0,0025
после рафинировочной* <sup>1</sup> электронно-лучевой плавки [239]	-	0,01	-	0,001	0,004	0,0001	-	0,005
после вакуумно-дуговой* <sup>1</sup> плавки с раскислением [238]	-	0,002	-	-	-	0,001	-	10 <sup>-3</sup> Mo

Продолжение табл. 7.27.

Материал	As	Sn	Sb	Bi	In	Pb	Cd	Cr	Fe
Обоженный молибденовый концентрат марки КМо-2 (ТУ 14-5-88-77)	0,036	0,04	0,01	0,003	0,02	0,01	0,01	-	ост
Ферромolibден Фмо (ГОСТ 4759-91)	0,036	0,02	Не лимитируется						ост
Металлизированный молибденовый концентрат:									
марки КММ-2 (ТУ 48-5-224-81)	0,036	0,035	0,01	0,004	0,008	0,0068	0,001	0,07	ост
после вакуумно-термической обработки на экспериментальной установке	0,02	0,001	0,0007	0,0006	0,001	0,001	0,0001	0,1	ост
после вакуумно-термической обработки в промышленных условиях	0,02	0,003	0,001	0,0007	0,002	0,008	0,0001	0,1	ост
Плавильный молибденовый концентрат после обработки низкотемпературной плазмой с помощью смесью	0,08	0,002	0,0008	0,0007	0,0016	0,0005	0,0000	0,001	ост
Молибден, металлургический:									
порошковый* <sup>1</sup> в штабиках, спеченный в вакууме	Не регламентировано								0,03
после рафинировочной* <sup>3</sup> электронно-лучевой плавки	Не регламентировано								0,001-0,002
после вакуумно-дуговой* <sup>4</sup> плавки с раскислением	Не регламентировано								0,005-0,03

\*1 - 0,006 % N; 0,0005 % P; 0,01 % Mn; 0,05 % Ni (молибден остальное)

\*2 - 0,005 % N (молибден остальное)

\*3 -  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  % N;  $3(10^{-4} \dots 10^{-5})$  % H (молибден остальное)

\*4 - Остальное  $Al_2O_3$ , CaO,  $SiO_2$ , MgO.

Предложенные способы улучшения качества нового легирующего материала на основе молибдена открывают возможность расширения марочного состава выплавляемых сталей и сплавов с его применением. Лучшие результаты достигнуты в случае использования очищенного вакуумно-термическим способом молибденового концентрата при выплавке стали Х23Н18М3Д3Т вместо металлического молибдена в штабиках. Наиболее эффективное использование плавленного молибдена, рафинированного плазмообразующей смесью, установлено при выплавке сплава 79НМ [220].

### 7.13 Получение губчатых порошковых легирующих материалов и новые области их использования

Ограниченность природных запасов рудного сырья [21, 225 с. 4-6], а также существенные потери никеля, молибдена и других элементов в сталеплавильных переделах и с отходами операций металлообработки [18, 226, 227] определяют актуальность разработок более эффективных ресурсосберегающих технологий производства и использования этих металлов. С этой точки зрения интерес представляют технологические параметры водородного восстановления окатины прецизионных сплавов на никелевой основе, образующиеся объемы которой составляют 3...4 % мас. от их выплавки, а при производстве мелкосортных заготовок этот показатель достигает 9...12 % мас.

Целью настоящей работы являлась разработка оптимальных технологических параметров металлизации высоколегированной окатины, а конкретные задачи заключались в изучении кинетических закономерностей, фазовых и вещественных превращений при восстановлении окатины прецизионного сплава. Использовалась окатина следующего химического состава, % мас.: углерод 0,024; кремний 0,316; марганец 0,712; сера 0,016; фосфор 0,016; хром 0,063; никель 63,04; кобальт 0,08; молибден 3,063; медь 0,16; кислород 20,9; железо – остальное.

Исследования кинетики восстановления выполнены на универсальной термогравиметрической установке проточного типа по методике, предложенной в работе [203], с использованием более совершенной системы непрерывного контроля изменения массы образца.

Как предполагалось, химический состав целевого продукта металлизации должен соответствовать содержанию элементов в исходном прецизионном сплаве. Исходя из этого, для возврата легирующих элементов из окалины в сплав необходимо, чтобы металлизированный продукт удовлетворял жестким требованиям по углероду (не более 0,03 % мас.) при степени восстановления 99 %. Поскольку в окалине основная часть – карбидообразующие элементы – и получить безуглеродистый продукт в исследуемых условиях невозможно, в качестве восстановителя использовали осушенный водород из генератора водорода "Водень-1". В качестве защитного газа для продувки системы применялся аргон, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 10157-79.

Проведены исследования кинетики водородного восстановления окалины в интервале температур 873...1473 К. Кинетические кривые приведены на рис. 7.28.

Наименьшая степень восстановления элементов из окалины (35 %) достигнута при температуре 873 К за 180 мин. (кривая 1). В течение первых 70 мин. наблюдалась относительно равномерная скорость удаления кислорода, а затем с 70 до 140-й мин. идет постепенное снижение скорости восстановления. Далее с течением времени изменение параметров процесса стало незаметным.

При температурах 973 и 1073 К на 140-й мин. тепловой обработки образца скорость восстановления составила 61,0 и 62,5 % соответственно (кривые 2 и 3). Скорость восстановления при температуре 1073 К значительно выше таковой при температуре 973 К. Затем разница скоростей протекания процесса сокращается, и на 180-й мин. она становится незначительной. Разница в достигнутых степенях превращения – всего лишь в 1,5 %.

Дальнейшее повышение температуры на 100 град. обеспечивает ускорение процесса восстановления более чем в 1,5 раза. Это подтверждает и достигнутая степень восстановления, которая на 80-й мин. составила 75 %, что примерно на 25 % выше, чем при температуре 1073 К за такое же время (кривая 4). Далее процесс протекает в диффузионной области с явно выраженным снижением скорости восстановления, и остаточное содержание кислорода в продукте металлизации будет определяться фактором времени. Максимально дос-

тигнутая степень восстановления для этой серии экспериментов составила 99 %.

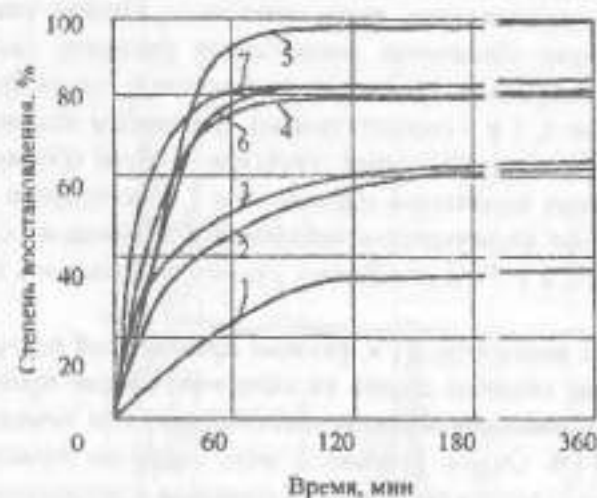


Рисунок 7.28 – Кинетика водородного восстановления окалины никель-молибденсодержащего прецизионного сплава (расход водорода – 9 л/ч; линейная скорость потока –  $8 \cdot 10^{-3}$  м/с): 1 – 873 К; 2 – 973 К; 3 – 1073 К; 4 – 1173 К; 5 – 1273 К; 6 – 1373 К; 7 – 1473 К

Более сложный характер восстановления окалины наблюдался в процессе термообработки образцов при температурах 1373 и 1473 К (рис. 7.28, кривые 6, 7). Его начальный период протекал с наивысшей скоростью, и на 30-й мин образцы были восстановлены на 60 и 71 % соответственно. Затем процессе протекал со значительно меньшей скоростью относительно процесса при более низкой температуре (кривая 5). Это объясняется тем, что при более высоких температурах обеспечивается лучший прогрев шихтового порошка по всему объему, и при этом, наряду с объемным протеканием реакций восстановления, получают развитие процессы спекания продуктов восстановления оксидов никеля, железа и молибдена. Механизм спекания последних подробно описан в работах [228, с. 4, 13; 229, с. 44; 60]. Авторы этих работ, изучавшие процесс спекания порошков железного низколегированного никелем, карбонильного никеля и др. в токе водорода, установили зависимость скорости протекания процесса от со-

става порошка, макропористости парособразователя. В нашем случае скорость спекания частиц намного ниже, чем в приведенных данных, так как пористость образцов, сформированная отходящими продуктами реакций восстановления, выше известных. Однако развитие процессов спекания обусловило значительное снижение скорости восстановления окалины по сравнению со скоростью при температуре 1273 К (кривые 6, 7 и 5 соответственно). Косвенным подтверждением этого служит сильноспеченная структура по всему объему с изменением объемных параметров образцов 6 и 7. Постепенное повышение прочностных характеристик наблюдается у образцов 1-5. При температурах 1373 и 1473 К за 180 мин. удалось восстановить окалину на 82 %.

Для изучения вещественных и фазовых превращений водородно-го восстановления окалины сплава на никелевой основе проведены опыты по восстановлению образцов в изотермическом режиме при температуре 1273 К. Опыты прерывали через заданные промежутки времени и получали продукт с различной степенью восстановления.

Известно [168, 230, с. 196, 356], что высшие оксидные соединения молибдена и никеля обладают высокой скоростью сублимации и это является одной из основных причин значительных потерь этих элементов при производстве и использовании легирующих материалов. Поэтому, с целью исключения потерь в газовую фазу необходимо создать условия, предотвращающие образование летучих соединений никеля и молибдена.

Участки дифрактограмм исследованных образцов с различной степенью восстановления окалины приведены на рис. 7.29.

Исходная окалина представлена соединениями:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , фрагментарно  $MoO_3$ , и твердым раствором  $NiO$  в оксидах железа. Отсутствие линии  $NiO$  на дифрактограмме объясняется следующим образом. В сплавах системы  $Fe-Ni$  образуются непрерывные твердые растворы на основе  $\gamma$ -структуры, кристаллическая решетка которых состоит из решетки  $Fe$ , заполненной атомами  $Ni$  [1, с. 588]. Поверхностный монослой такой системы состоит из атомов  $\gamma$ -железа, и при окислении, без появления жидких фаз, расположение оксидов в твер-

дом растворе сохраняется, т.е. поверхностный слой состоит из оксидов железа.

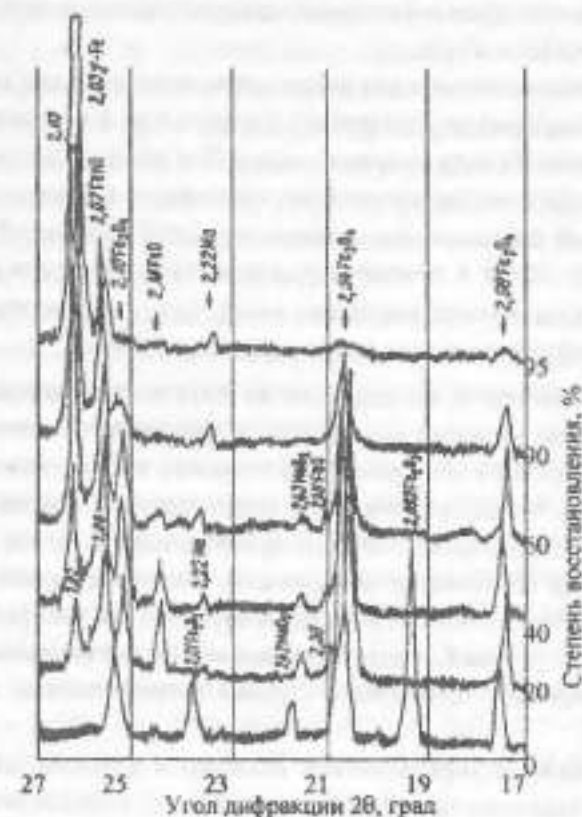


Рисунок 7.29 – Участки дифрактограмм исследованных образцов окалины прещитонного сплава. Цифры у кривых соответствуют степени восстановления; цифры у пиков – параметрам кристаллической решетки

Сканирование проходит по поверхности образца, и на дифрактограмме  $NiO$  не проявляется, маскируемый оксидами  $\gamma$ -железа. Уже при восстановлении окалины на 20 % появляются  $FeO$ ,  $FeNi$  и  $MoO_2$ , исчезают  $Fe_2O_3$  и  $MoO_3$ , а металлическое железо представлено фазой  $\gamma-Fe$ . С ростом степени восстановления концентрация  $Fe_3O_4$  снижается. При степени восстановления 90 % весь  $MoO_2$  восстанавливается до  $Mo$ . При дальнейшем повышении степени восстановления обна-

руживаются только следы FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Целевой продукт восстановления состоит из FeNi, γ-Fe и твердого раствора молибдена в γ-Fe. Остаточный кислород в конечном продукте связан в незначительных количествах FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Для проверки отсутствия сублимации рассчитывали массу кислорода окарины, прореагировавшего с водородом, и сравнивали с изменением массы образца за время опыта. Для расчета массы кислорода газ, прошедший реакционную зону, направляли в емкость с силикагелем, который предварительно регенерировали выдержкой в печи при температуре 1423 К в течение двух часов. Массу емкости измеряли до и после опыта. Привес составлял массу воды, образовавшейся в результате опыта. Масса кислорода равна  $m_{O_2} = 8/9m_{H_2O}$ .

Масса кислорода во всех опытах практически равнялась убыли массы образца за время опыта, что подтверждает отсутствие сублимации легирующих элементов при условиях проведения опытов. Таким образом, механизм фазовых и вещественных превращений водородного восстановления окарины прецизионного сплава не связан с образованием соединений, обладающих высокой скоростью сублимации легирующих элементов, и, следовательно, не требуется создания специальных условий, предотвращающих их улетучивание. Это также обуславливает повышение степени использования легирующих элементов.

Испытание металлизированной окарины в качестве шихтовой добавки при выплавке прецизионного сплава на никелевой основе в количестве от 30 до 175 кг/т (в пересчете) позволило значительно сократить расход электролитического никеля и металлического молибдена. Усвоение легирующих элементов из нового материала составило более 96 % мас.

В современных условиях особая роль отводится процессам утилизации легирующих элементов из техногенных отходов металлургических и обрабатывающих переделов производства металлопродукции [226, 231]. Практический интерес представляет разработки технологии предварительной обработки отходов прецизионных сплавов с целью последующей утилизации ведущих легирующих элементов при выплавке сплавов. В настоящей работе исследованы основные

технологические параметры металлизации окарины прецизионного сплава, легированного никелем и кобальтом, в гетерогенной системе.

По действующей технологии отходы металлообработки высоколегированных сталей и прецизионных сплавов, содержащие легирующих в которых колеблется в пределах, % мас.: Ni 9...29, Mo 2...9, Co 2...13, Cr 4...12 и др., – направляются на допоянительный переплав с режимом понижением степени рециркуляции. Низкая степень рециркуляции этих элементов обусловлена, в основном, формой присутствия легирующих элементов (оксидная) и малой плотностью (1,8...2,3 г/см<sup>3</sup>) окисленных отходов [232].

При существующих ограничениях содержания углерода в прецизионных сплавах (не более 0,03 %) наиболее вероятно в гетерогенных процессах восстановления тугоплавких элементов из окарины прецизионных сплавов применение водорода.

Целью настоящих исследований явилась разработка технологических параметров получения металлизированной окарины, пригодной для использования при выплавке исходного прецизионного сплава, а конкретные задачи заключались в исследовании кинетических закономерностей, фазовых и вещественных превращений при восстановлении металлооксидных отходов.

В работе использовали окарину следующего химического состава, % мас.: С – 0,023; Si – 0,23; Mn – 0,305; S – 0,015; P – 0,015; Cr – 0,076; Ni – 21,99; Co – 13,39; Cu – 0,15; Al – 0,15; Ti – 0,076; O – 24,4; Fe – остальное. Плотность окарины – 2,82 г/см<sup>3</sup>.

Исследована кинетика водородного восстановления окарины в интервале температур 873...1373 К. Кинетические кривые приведены на рис. 7.30.

Самая низкая степень восстановления элементов из окарины (62 % за 180 мин.) достигнута при температуре 873 К (кривая 1). Повышение температуры от 973 до 1073 К обеспечило увеличение степени восстановления, которая уже на 90-й мин. достигла 54 и 70 % соответственно (кривые 2 и 3). Наблюдаемая скорость восстановления образца при температуре 1073 К за этот период значительно выше, а на 117-й мин. степени восстановления двух образцов выровнялись и составили 80 %. Затем установлено некоторое повышение

скорости восстановления окислы при температуре 973 К по сравнению с таковой при температуре 1073 К. На 180-й мин. степень восстановления в обоих случаях одинакова и равна 84 %. Снижение скорости восстановления при температуре 1073 К объясняется образованием слесечного газоуплотненного блок-слоя на поверхности образца, который увеличивает сопротивление газообмену восстановителя и продуктов реакции. Повышение степени восстановления (кривая 2) на 90-й мин. способствует разрушению поверхностного блок-слоя газообразными продуктами восстановления и смещению реакции удаления кислорода во внутреннюю рыхлую часть образца.

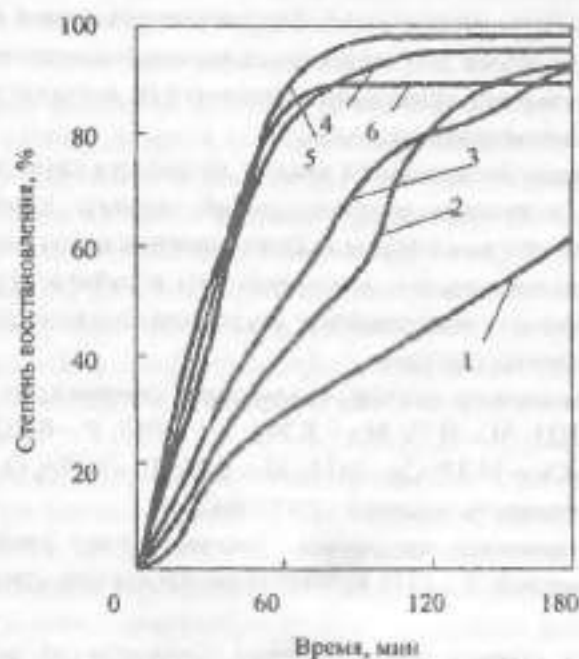


Рисунок 7.30 – Кинетика водородного восстановления окислы никель-кобальтсодержащего прецизионного сплава. Расход водорода – 9 л/ч. Линейная скорость потока –  $8 \cdot 10^{-1}$  м/с. Температура восстановления, К: 1 – 873; 2 – 973; 3 – 1073; 4 – 1173; 5 – 1273; 6 – 1373

Резкое повышение скорости обеспечивается дальнейшим увеличением температуры тепловой обработки на 100 К, о чем свидетельствует угол наклона кривой 4. Уже на 60-й мин. достигнута степень

восстановления 80 %. Очевидно, что процесс протекает в кинетической области. Переход и протекание восстановления в диффузионной области после 60-й мин связаны со значительным снижением скорости восстановления. На 120-й мин. достигнута степень восстановления окислы 95 %, которая до конца эксперимента практически не изменилась.

Для этой серии экспериментов максимально достигнутая степень восстановления составила 99 % за 100 мин. при температуре 1273 К (кривая 5), а максимальная скорость восстановления на начальных стадиях (до степени восстановления 60 %) наблюдалась при температуре 1373 К. Это же повышение температуры тепловой обработки стало причиной значительного снижения, а затем на 80-й мин. прекращения восстановительного процесса. Степень удаления кислорода из образца была значительно ниже (88 %), чем в предыдущем случае. Это объясняется тем, что наряду с ростом скорости восстановления получают развитие локальные процессы спекания на поверхности образца, которые создают блокирующий эффект. Дополнительный нагрев приводит к развитию объемного спекания. Косвенным подтверждением этого служит сильноспеченная структура по всему объему образца 6. Образец 1 имел рыхлую структуру без признаков спекания. Прочностные характеристики образцов 2-5 повышались с увеличением температуры нагрева. (Номер образца соответствует номеру кривой).

Для изучения вещественных и фазовых превращений водородного восстановления окислы проведены опыты в изотермическом режиме при температуре 1273 К по методике, описанной в работе [133]. Кинетическая кривая с точками прерывания опытов через заданные промежутки времени приведена на рис. 7.31.

Полученные продукты с различной степенью восстановления подвергали рентгеноструктурному анализу.

Известно [1, с. 408], что высшие окисные соединения никеля и кобальта при нагреве обладают высокой скоростью сублимации и это в восстановительных процессах является основной причиной значительных безвозвратных потерь. В работе [1, с. 599] приведены темпе-

ратурные зависимости  $\lg P_{O_2}$  (Па) диссоциации  $CoO_{(T)}$ ,  $NiO_{(T)}$  и для сравнения  $FeO_{(T)}$

$$Co_{(T)} + 1/2O_{2(T)} \leftrightarrow CoO_{(T)}$$

$$\lg P_{O_2(CoO)} = 13,59 - (24800/T) - 4,611 \cdot 10^{-4} T;$$

$$Ni_{(T)} + 1/2O_{2(T)} \leftrightarrow NiO_{(T)}$$

$$\lg P_{O_2(NiO)} = 11,619 - (24756/T) + 1,866 \cdot 10^{-4} T;$$

$$Fe_{(T)} + 1/2O_{2(T)} \leftrightarrow FeO_{(T)}$$

$$\lg P_{O_2(FeO)} = 5,518 - (27403/T) + 7,01 \cdot 10^{-4} T$$

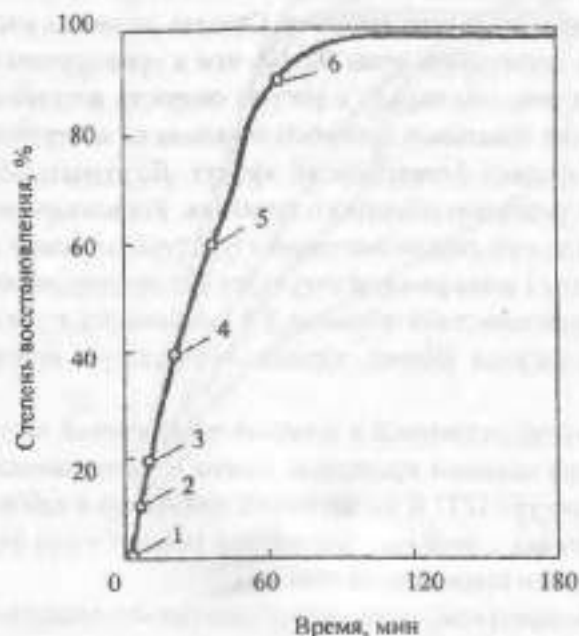


Рисунок 7.31 — Кинетика восстановления окислы никелькобальтсодержащего сплава водородом. Температура восстановления — 1273 К. Точки на кривой соответствуют следующей степени восстановления, %: 1 — исходная; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 60; 6 — 90

Расчеты показывают, что давление кислорода, равное 0,1 МПа, для  $CoO_{(T)}$ ,  $NiO_{(T)}$  и  $FeO_{(T)}$  достигается при 3572, 3412 и 5894 К соответственно. При этих температурах и нормальном давлении происходят полная диссоциация и сублимация приведенных оксидных соединений.

Но расчеты, выполненные для оптимальной температуры водородного восстановления окислы прецизионного сплава, показывают, что при 1273 К значения парциального давления кислорода в результате диссоциации  $CoO_{(T)}$ ,  $NiO_{(T)}$  и  $FeO_{(T)}$  составят

$$P_{O_2(CoO)} = 3,32 \cdot 10^{-7} \text{ Па};$$

$$P_{O_2(NiO)} = 2,57 \cdot 10^{-8} \text{ Па};$$

$$P_{O_2(FeO)} = 7,66 \cdot 10^{-15} \text{ Па}.$$

Значения парциального давления кислорода настолько малы, что можно говорить об отсутствии диссоциации и сублимации при оптимальной температуре водородного восстановления никелькобальтсодержащей окислы прецизионного сплава.

Участки дифрактограмм исследованных образцов с различной степенью восстановления окислы приведены на рис. 7.32.

Исходная окисла представлена соединениями  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  и незначительной частью  $FeO$ . Никель и кобальт присутствуют в виде твердых растворов, которые обладают неограниченной растворимостью в железе и образуют непрерывный ряд на основе  $\gamma$ -структур ( $\gamma$ -Fe) [11].

В первую очередь восстанавливается  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$ , а затем через стадию образования  $FeO$  до  $\gamma$ -Fe, которое обнаружено уже при достижении степени восстановления 20 %. При степени восстановления 10 % выявлен интерметаллид  $FeNi$  и практически полностью исчезает  $Fe_2O_3$ . С ростом степени восстановления изменяется фазовый состав оксидов  $\gamma$ -железа в сторону преобладания  $FeO$  и повышается концентрация  $\gamma$ -Fe. При этом кристаллическая решетка продукта перестраивается, что сопровождается изменением ее параметров. Дальнейшее повышение степени восстановления сопровождается ростом концен-

трации: FeO и FeNi, а затем ее снижением, и при степени восстановления 90 % их содержание становится незначительным. Целевой продукт восстановления состоит из  $\gamma$ -Fe и твердых растворов Ni и Co в  $\gamma$ -Fe.

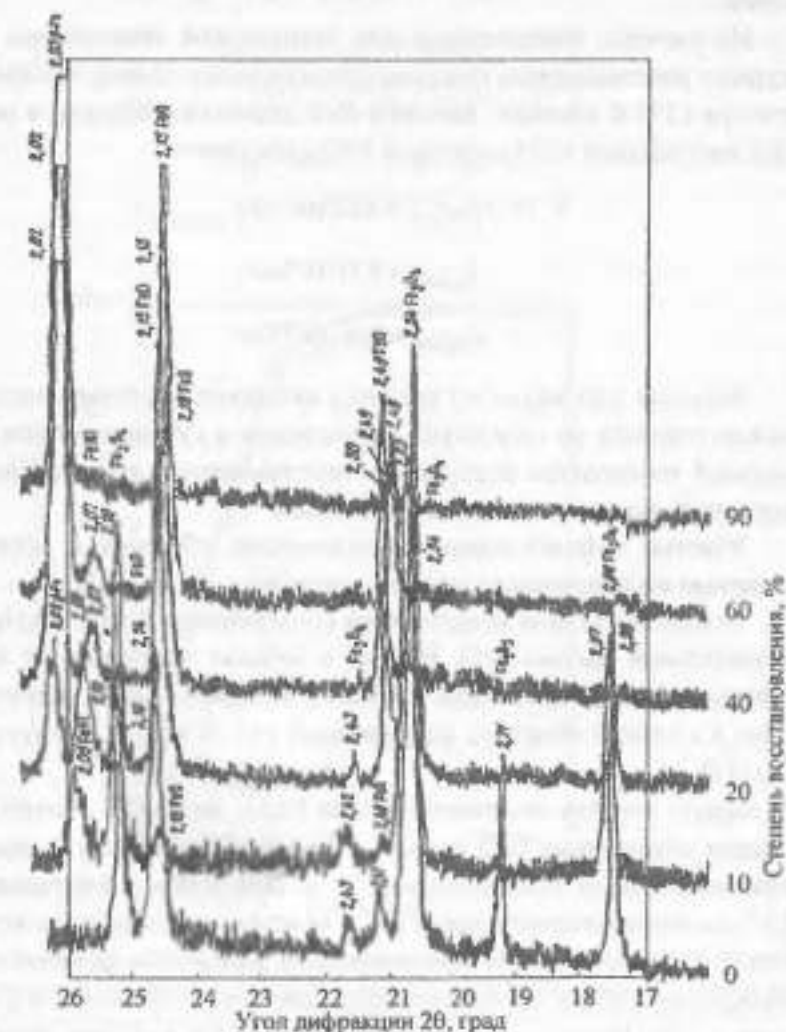


Рисунок 7.32 – Участки дифрактограмм исследованных образцов окалины прецизионного сплава. Цифры у кривых соответствуют степени восстановления; цифры у пиков – параметрам кристаллической решетки

Отсутствие Ni и Co на дифрактограммах объясняется тем, что сканирование идет по поверхности образца, а Ni и Co находятся внутри кристаллической решетки [232].

Таким образом, при тепловой обработке никелькобальтсодержащей окалины прецизионного сплава в водороде не обнаружено легко-возгоняемых и легковоспламеняемых соединений и фаз, что не требует создания специальных условий, предотвращающих потери легирующих элементов никеля и кобальта при восстановлении металлооксидных отходов.

Испытание металлизированной брикетированной окалины плотностью  $3,32 \text{ г/см}^3$  в качестве шихтовой добавки при выплавке прецизионного сплава, легированного никелем и кобальтом (28,3 и 17,7 % мас. соответственно), взятой в количестве от 25 до 90 кг/т, позволило сократить расход электролитических никеля и кобальта на 2,4...8,9 % соответственно. Усвоение этих элементов расплавом металла из нового легированного материала колебалось в пределах 93...96 %.

Техногенные отходы и вторичное сырье находят все более широкое применение как при использовании их после предварительной подготовки (термообработка, металлизация, рафинирование), так и без нее, совмещая процессы плавления, рафинирования и растворения в жидком металле [233, с. 186; 234, с. 134]. Примером такого технического решения может служить разработанный состав электродного покрытия для сварки низкоуглеродистых и низколегированных конструкционных сталей [235]. Этот состав электродного покрытия обеспечивает улучшение сварочно-технологических свойств электродов. Состав электродного покрытия содержит, % мас.: мрамор 30...35; ферросилиций 5...6; отходы производства черной и цветной металлургии: шлак производства алюминия 10...15, окалина стали 95X18 13...20, ферромарганец ФМн75Асб (некондиция) 6-10; а также плавиковый шпат 8...13; алюминий 4...8, кальцинированная сода 2...5; хлористый калий 2...7. Шлак производства алюминия имеет в своем составе, % мас.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  56...59; Na 9...10; F 11...14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5...1,1;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5...1,5;  $\text{SiO}_2$  0,5...0,6; S 0,023...0,123; C  $\leq$  0,6.

Присутствие в шламе соединений железа не позволяет подвергать его дальнейшей утилизации для нужд основного производства. Входящие в состав шлама натрий и фтор в основном связаны в виде криолита  $\text{Na}_2(\text{AlF}_6)$ , который растворяет в себе до 15 % оксида алюминия и образует комплексные шлакообразующие компоненты, способствующие более эффективному протеканию процессов удаления водорода. Это связано с тем, что в шлаках оксид алюминия ведет себя как амфотерное соединение, образуя комплексные анионы ( $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{AlO}_3^{2-}$ ) с кислыми ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) и основными оксидами ( $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ). Такие сложные соединения имеют более низкую химическую активность по отношению к  $\text{NaF}$  и  $\text{AlF}_3$ , которые образуются после разложения криолита при плавлении ( $T_{\text{пл}} = 1293 \text{ K}$ ). В дальнейшем фторид алюминия возгоняется ( $T_{\text{вот}} \approx 1533 \text{ K}$ ) и участвует в процессах связывания водорода. Фтористый натрий при этом вначале способствует понижению температуры плавления оксида алюминия и других термостойких оксидов, улучшая шлаковую защиту каплей электродного металла.

Таким образом, данный компонент электродного покрытия содержит в своем составе шлакообразующие вещества ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), элементы, стабилизирующие горение дуги на переменном токе ( $\text{Na}$ ,  $\text{Al}$ ), элемент, снижающий содержание водорода в металле шва ( $\text{F}$ ) в соотношениях, благоприятных для протекания металлургических процессов при сварке.

Дополнительно введенная окалина стали 95X18 является отходом прокатного производства и содержит в связанном состоянии элементы, % мас.:  $\text{O}_2$  20...21;  $\text{Cr}$  15...17;  $\text{C}$  0,8...0,9;  $\text{Si}$  0,3...0,4;  $\text{Mn}$  0,2...0,25;  $\text{Cu} \leq 0,1$ ,  $\text{Fe}$  остальное.

Присутствие окислы 95X18 в составе покрытия электрода в указанных пределах способствует улучшению шлаковой защиты и насыщению кислородом металла сварочной ванны, эффективному снижению содержания водорода и углерода в наплавленном металле.

Известно, что для снижения (ограничения) содержания углерода в наплавленном металле, а также для улучшения газовой защиты в покрытие электродов вводят окислы железа (гематит). Однако более эффективными в этом отношении являются термически стойкие ок-

сиды хрома, входящие в состав окислы стали 95X18, имеющие температуру плавления выше 2500 K. Находясь в шлаке, контактирующем с каплями электродного металла, оксид хрома, в отличие от оксидов железа, расплавляясь, реагирует с углеродом металла при более высокой температуре, когда углерод является наиболее активным раскислителем. Введение в покрытие марганца несколько уменьшает обезуглероживающее действие оксида хрома, стабилизируя при этом содержание кремния. Тугоплавкие мелкодисперсные окислы хрома служат также центрами газобразования и активного выделения оксида углерода и других газов. Кислород является элементом, наиболее активно препятствующим поглощению водорода жидким железом. С повышенным содержанием кислорода в металле растворимость водорода понижается, что исключает появление пористости и повышает стойкость против образования кристаллизационных трещин. Кроме того, кислород как поверхностно-активный элемент способствует мелкокапельному переносу электродного металла, уменьшая коэффициент разбрызгивания. Однако значительное повышение концентрации кислорода в наплавленном металле оказывает отрицательное воздействие на пластические свойства сварного соединения, особенно на ударную вязкость.

Таким образом, совместное введение оксидов железа и хрома в виде окислы стали 95X18 оказывает благоприятное влияние на протекание металлургических процессов и газовыделение от момента образования капли до кристаллизации металла шва.

Для эффективного протекания процессов раскисления металла сварочной ванны в состав электродного покрытия дополнительно введены ферросилиций, алюминий и ферромарганец ФМн75АС6 (некондиционный), имеющий следующий состав, % мас.:  $\text{Mn}$  77...79;  $\text{C}$  5,8...6,0;  $\text{Si}$  3,3...3,5;  $\text{P} \leq 0,05$ ;  $\text{Fe}$  – остальное. Данный ферромарганец имеет более низкую стоимость, недефицитен, так как не находит дальнейшего применения в металлургическом производстве из-за высокого содержания углерода и гранулометрического состава (менее 10 мм).

В составе предлагаемого электродного покрытия углерод не оказывает существенного отрицательного воздействия на расплавленный

металл. Наоборот, углерод активно связывает избыток кислорода в расплавленном металле, способствует протеканию восстановительных процессов.

Дополнительно введенные в состав покрытия кальцинированная сода и хлористый калий способствуют повышению стабильности процесса сварки на токе переменной полярности и улучшению условий газовой защиты расплавленного металла. Следует отметить, что применение кальцинированной соды для этих целей общезвестно, тогда как использование хлоридов щелочных металлов нетрадиционно. Имея низкую температуру плавления ( $T_{пл} = 776 \text{ }^\circ\text{C}$ ), хлористый калий диссоциирует на ионы еще до начала плавления электродного покрытия. При температуре плавления электродного стержня хлорид калия ( $T_{кип} \approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) переходит в газообразное состояние, способствуя значительному повышению стабильности дуги на переменном токе, ее эластичности. Это объясняется низким потенциалом ионизации паров калия, что снижает температуру и напряженность поля столба дуги, уменьшая пик напряжения повторного зажигания дуги. Следует также отметить активное взаимодействие образующихся при диссоциации ионов хлора с водородом в покрытии и зоне сварки. В результате протекающих реакций образуется термодинамически устойчивый и нерастворимый в жидком металле хлористый водород, а количество диффузионного водорода в шве и склонность к образованию пор уменьшается. Это позволяет заменить часть обычно вводимого для этой цели в покрытие флюсового шпата, который, являясь сильным денонитратом, ухудшает параметры столба дуги, особенно при сварке на переменном токе.

Конкретные составы электродного покрытия приведены в приложении Б.

В развитие этого направления разработана шихта для получения порошков хромоникелевых сталей [А.С. 1700856], которая обеспечивает повышение степени усвоения легирующих элементов в процессе эксплуатации электродов, повышение степени утилизации отходов и повышения качества порошков за счет снижения в них серы и фосфора.

Поставленная цель достигается тем, что шихта, содержащая оксиды легирующих элементов, железосодержащий порошок, твердый

углеродосодержащий восстановитель и связующее, дополнительно содержит отходы карбидкремниевое производства нагревательных элементов, в качестве легирующих элементов – хром окалину, в качестве связующего – смолу, и в качестве железосодержащего порошка – циклонную пыль стали 13Х13М1НФ при следующем соотношении компонентов, % мас.

хром- и/или хромоникельсодержащая окалина	60...76;
отходы карбидкремниевое производства нагревательных элементов	6,0...10,5;
твердый углеродосодержащий восстановитель	4,5...6,0;
смола	6,0...10,5;
циклонная пыль стали 13Х13М1НФ	остальное.

В составе шихты окалина является комплексным материалом, содержащим ведущие легирующие элементы: хром и/или никель. В окалине хром и никель соединены в сложные химические соединения с железом и кислородом. При нагреве окалины до температуры  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  не наблюдается сублимация отходов, следовательно, нет ограничений содержания окалины в составе шихты с точки зрения потерь ведущих легирующих элементов в газовую фазу при восстановлении шихты. Окалина в составе шихты является поставщиком хрома и никеля в различных их соотношениях в порошок стали, поэтому содержание окалины в составе шихты определяется, исходя из концентрации ведущих легирующих элементов в целевом продукте.

Содержание окалины хром- и/или хромоникельсодержащих сталей в шихте 60...76 % мас. обеспечивает концентрацию хрома и никеля в порошках на уровне их концентраций в соответствующих марках стали. Снижение содержания окалины в шихте за нижний граничный предел приводит к снижению концентрации ведущих легирующих элементов, что потребует введения в состав сварочных материалов чистых металлов или их ферросплавов и приведет к удорожанию изделий. Повышение содержания окалины в шихте за верхний граничный предел приводит к снижению степени восстановления порошка, ухудшению его механических свойств.

Основная масса твердого углеродосодержащего восстановителя участвует в реакциях удаления кислорода из окалины, превращая элементы в металлическое состояние. Содержание твердого углерод-

содержащего восстановителя 4,5...6,0 % мас. в шихте является оптимальным и достаточным для получения порошка с высокой степенью восстановления. Если содержание твердого углеродсодержащего восстановителя ниже 4,5 % мас., то это приводит к недовосстановлению окалины и потерям легирующих элементов в шлак при использовании порошков в сварочном производстве. Превышение содержания твердого углеродсодержащего восстановителя более 6,0 % мас. связано с избыточным карбидообразованием в процессе восстановления, что приводит к излишнему содержанию углерода в порошках, и, в конечном счете, снижает качество продукта восстановления.

В состав шихты введен комплексный компонент – отходы карбидкремниевое производство нагревательных элементов, содержащие свободный углерод, карбид кремния и диоксид кремния. В процессе восстановления окалины свободный углерод отходов участвует совместно с твердым углеродсодержащим восстановителем в реакциях удаления кислорода, а карбид кремния, образуя комплексные химические соединения с металлами, переходит в порошок в связанном состоянии и является раскислителем при сварке изделий. Это позволяет исключить введение в состав сварочных покрытий раскислителей: металлического кремния и ферросилиция. В шихте отходы взяты в количестве 6,0...10,5 % мас., что обеспечивает совместно с твердым углеродсодержащим восстановителем достижение высокой степени восстановления элементов из окалины и достаточную степень раскисления сварного шва без дополнительного использования раскислителей в составе электродных покрытий. Снижение содержания отходов карбидкремниевое производство нагревательных элементов за нижний граничный предел приводит к недостатку раскислителя в сварочных материалах и потребует его восполнения другими компонентами сварочных материалов. Превышение содержания отходов карбидкремниевое производство нагревательных элементов за верхний граничный предел приведет к переходу кремния в наплавленный металл сварного шва, содержание которого строго ограничено пределами соответствующей марки стали.

Смола в шихте является связующим веществом. Использование каменноугольного пека в качестве связующего при получении хромистых и хромоникелевых порошков исключается из-за высокой концен-

трации серы (до 3 % мас.) и фосфора (до 0,6 % мас.) в его составе, которые полностью переходят в металл, превышая допустимые значения их концентрации в порошках качественных сталей. Снижение содержания смолы менее 6,0 % мас. или повышение содержания смолы более 10,5 % мас. приводит к падению прочности сырых брикетов, а, следовательно, к их разрушению, что делает невозможным использование шихты в транспортно-технологических потоках.

Циклонная пыль стали 13Х13МНФ в составе шихты способствует интенсификации процесса восстановления за счет увеличения скорости прогрева шихты, препятствуя процессам спекания шихты. Циклонной пылью можно вводить в состав шихты дополнительное количество легирующих элементов, что повышает степень их использования (приложение В). Техничко-экономические показатели испытания шихты для получения порошков хромоникелевых сталей приведены в приложении Д.

#### 7.14 Математическое моделирование процесса утилизации техногенных отходов при получении порошков хромоникелевых сталей

Одной из проблем в практике получения губчатых лигатур и легированных порошков является использование отходов различных производств и вторичного сырья [231]. В то же время большие объемы промышленных отходов различных источников образования и вторичного сырья, содержащих ценные элементы и вещества, на практике не находят достаточно эффективного применения [233, с. 232, 234, с. 283, 311]. Особенно резко эта проблема ощущается в производствах сварочных и наплавочных материалов, где дефицит легированных порошков традиционно восполняется измельченными ферросплавами [235-239]. Это отрицательно сказывается на технологичности производства и себестоимости продукции. Теоретические исследования и практика получения губчатых и порошковых лигатур [92, с. 104] и положительный опыт введения в состав сварочных материалов предварительно металлизированных отходов, содержащих редкие элементы, подтверждают перспективность выбранного направления [240]. Если в области получения и использования порошков из вторичного сырья производства инструментальных и быстро-

режущих сталей имеется определенный положительный опыт [214, 216], то в области утилизации ведущих элементов из отходов коррозионностойких сталей достигнуты незначительные результаты [239]. С этой точки зрения для решения одной из задач утилизации хрома и никеля разработана шихта на основе техногенных отходов порошкового производства и обработки стали, которая обеспечивает избыточное относительно стандартных марок стали содержание углерода и кремния. В качестве легирующих компонентов шихты используют окалину стали 95X18, 12X18H10T и циклонную пыль стали 13X13M1HФ, что обеспечивает относительно высокое содержание хрома и никеля в порошке при низком остаточном содержании серы и фосфора [241, 242].

Применение данного порошка при изготовлении сварочных электродов повышает степень усвоения ведущих легирующих элементов сварным швом металла до 98-100 % мвс. При этом повышение степени утилизации легирующих элементов из техногенных отходов сопровождается снижением себестоимости изготовления сварочных материалов [242].

В настоящей части работы ставилась задача установления формы взаимосвязей между исходными и конечными параметрами на основе данных активного промышленного эксперимента с изменением в широких пределах характера зависимостей между ними. Проведен процесс отбора наиболее значимых факторов, которые определяют параметры технологического процесса и содержание элементов в зависимости от степени утилизации отходов различных производств и степени усвоения легирующих элементов. Получена система количественных показателей  $(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, x_1, x_2, x_3)$ , где  $y_1$  – скорость нагрева шихты в приосевой части капсулы, град/мин.,  $y_2$  – содержание хрома в порошке, % мас.,  $y_3$  – содержание никеля в порошке, % мас.,  $y_4$  – содержание углерода в порошке, % мас.,  $y_5$  – содержание кремния в порошке, % мас.,  $x_1$  – содержание окалины стали 12X18H10T в шихте, % мас.,  $x_2$  – содержание окалины стали 95X18 в шихте, % мас.,  $x_3$  – содержание циклонной пыли стали 13X13M1HФ в шихте, % мас.

Каждая из зависимостей  $y_i(x_j)$  базируется на ряде парных дискретных значений данных. Для аналитического выражения зависимо-

стей выполнена аппроксимация дискретных значений кривыми порядка не выше второго на каждом из  $N$  интервалов разбиения.

$$y_i = f_i^{(n)}(x_j) = a_{1i}^{(n)}(x_j)^2 + a_{2i}^{(n)}x_j + a_{3i}^{(n)},$$

где  $i=1, \dots, N_{ij}$

$a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты регрессии,

$N$  – число интервалов разбиения.



Рисунок 7.33 – Зависимости концентраций хрома в порошке от содержания компонентов в шихте, % мас [242]

Определение количества и размеров интервалов, а также параметров регрессии по каждому из них проводилось с применением метода наименьших квадратов.

Точность вычислений равна 0,01, что вполне приемлемо при определении технологических параметров в производственных условиях. Результаты анализа для системы зависимостей содержания элементов в порошке от содержания компонентов в шихте приведены в таблице 7.28, а их графическая интерпретация дана на рис. 7.33-7.35 [242].



Рисунок 7.34 – Зависимости концентраций никеля в порошке от содержания компонентов в шихте, % мас [242]

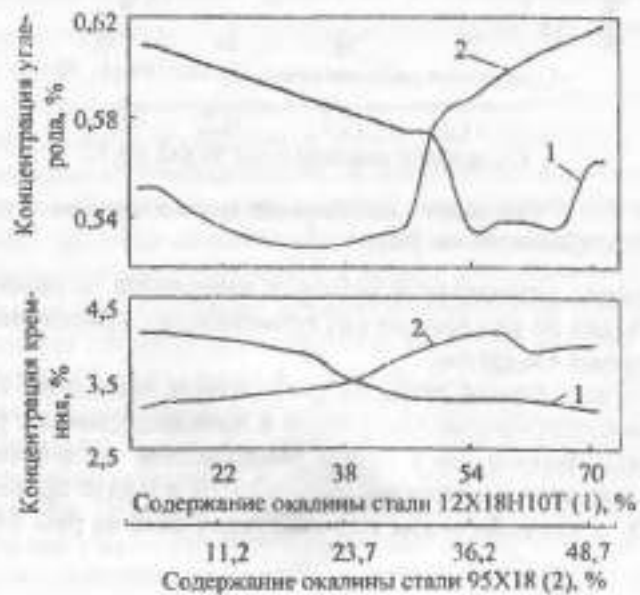


Рисунок 7.35 – Зависимости концентраций углерода и кремния в порошке от содержания компонентов в шихте, % мас [242]

Все данные, которые могут быть получены на основе построенных зависимостей в пределах указанных интервалов, лежат в

области положительных значений, т.к. обеспечивают повышение степени усвоения легирующих элементов при использовании порошков в сварочном производстве до 98...100 мас.% при низкой стоимости шихты за счет использования в ее составе основной массы отходов различных производств.

Таблица 7.28 – Коэффициенты функциональной зависимости между параметрами технологического процесса.

$y_i$	$x_j$	Интервал		$a_{10}^{(i)}$	$a_{20}^{(i)}$	$a_{30}^{(i)}$
		$n_{01}$	$n_{02}$			
$y_1$	$x_1$	2,8	10	0,001	0,002	2,069
		10	20	0,043	-0,961	7,455
$y_2$	$x_1$	14	40	0	0,014	16,820
		40	53	0	-0,041	17,477
		53	69	0	-0,073	19,076
	$x_2$	5	26	-0,010	0,056	15,632
		26	48	0	-0,075	14,925
		2,8	12,7	0,021	-0,289	16,864
$x_3$	12,7	14,5	0	0,111	15,388	
	14,5	19	-0,062	1,798	4,021	
	19	20	-0,004	-0,723	31,177	
$y_3$	$x_1$	14	34	-0,001	0,138	-0,536
		34	69	0	0,124	-0,806
	$x_2$	5	15	-0,016	0,183	5,8
		15	48	0	-0,094	6,248
	$x_3$	2,8	6	-0,035	0,218	7,856
		6	11,2	0,162	-3,367	22,208
		11,2	14,5	0,051	-2,493	25,779
		14,5	20	-0,001	0,037	0,26

Продолжение табл. 7.28.

$Y_4$	$x_1$	14	53	0	-0,001	0,621
		53	60	0	-0,040	1,638
		60	69	0	0,011	1,866
	$x_2$	5	32	0,0005	-0,004	0,569
32		48	0	0,004	0,540	
$Y_5$	$x_1$	14	34	0	0,009	3,972
		34	53	0,002	-0,185	7,877
		53	69	-0,0001	0,078	0,992
	$x_2$	5	26	-0,013	0,264	2,080
		26	40	-0,002	0,154	0,614
		40	48	0,001	-0,081	5,436

В разработанном составе шихты для получения порошков хромоникелевых сталей на основе металлооксидных отходов порошкового производства и обработки стали, предназначенных для изготовления сварочных материалов, в качестве дополнительного элемента для восстановления элементов и раскисления стального шва использовали отходы производства карбидокремниевых изделий в количестве 6,0...10,5 % мас. Это позволило получить избыточное относительно стандартных марок стали содержание углерода и кремния: 0,52...0,62 и 2,8...4,5 %. Использование в качестве легирующих компонентов окалины сталей 95X18, 12X18H10T и циклонной пыли стали 13X13M1HФ обеспечивает возможность получения порошка с относительно высоким содержанием хрома и никеля при низком остаточном содержании серы и фосфора: 0,018...0,021 и 0,024...0,030 %. Применение порошка при изготовлении сварочных элементов позволяет повысить степень усвоения ведущих легирующих элементов сварным швом металла с 86...92 до 98...100 % по сравнению с использованием порошка технической окиси хрома и стандартных ферросплавов. Полученные результаты повышения степени сквозной утилизации коррозионно-стойких легирующих элементов из металлооксидных отходов по-

ложены в основу разработанной математической модели взаимосвязанных параметров процесса металлизации нового состава шихты для получения порошков хромоникелевых сталей.

Анализ результатов термодинамики восстановления оксидов хрома из руды углеродом в области относительно низких температур без появления жидких фаз свидетельствует о большой вероятности получения продукта с двумя составляющими: металлокарбидной на основе хрома и железа и оксидной, преимущественно из непрореагировавших сопутствующих примесей. Легирование стали брикетами, имеющими такой вещественный и фазовый состав, требует нетрадиционного способа ведения плавки.

Одним из вариантов реализации предложенного технического решения при изготовлении хромсодержащего материала для легирования стали является разработка состава шихты с соотношением  $O/C=1,05...1,15$  и режима тепловой обработки, обеспечивающего получение нового вида легирующего материала по ТУ 322-297-04-96. Изготавливаемые брикеты имеют цилиндрическую форму (диаметр 0,245 м, масса 15...30 кг). В качестве восстановителя используют ультрадисперсную сажу с содержанием углерода близким к 100%. Прессование брикетов с усилием 120...160 т обеспечивает достижение их плотности в пределах 1,64...3,55 г/см<sup>3</sup>. В свою очередь, регулирование плотности в заданных пределах позволило применять различные способы легирования стали, в том числе и на границе раздела «шлак-металл», а, следовательно, и сократить потери хрома за счет снижения влияния кислорода атмосферы печи. Отличительной особенностью состава хромсодержащих брикетов от аналогичного состава металлизированного молибденового концентрата является повышенное содержание сопутствующих оксидных примесей. С целью повышения концентрации хрома добавки железосодержащих компонентов в шихту не вводили, а при расчете ее состава учитывали рудные примеси оксидов железа [243].

Результаты анализа исходных, промежуточных и конечных продуктов металлизации хромсодержащих брикетов, выполненного по методике, описанной в работе [1], полностью подтвердили наличие металлокарбидной и оксидной составляющих фаз и соединений, ус-

тановленных термодинамическими расчетами. Использование хромосодержащих брикетов (35,5 % Cr) при выплавке инструментальной стали 40ХЛ в дуговой печи ДСП-3 с основной футеровкой методом переплава нелегированных отходов трубного производства не вызывает технологических трудностей. Металлокарбидная форма присутствия основных элементов хрома и железа с избыточным остаточным содержанием углерода (4,5...6,5 %) обеспечивает растворимость хрома в расплаве стали более 95 %, что выше, чем при использовании стандартного феррохрома марок ФХ650 и ФХ800 (88...92 %). Сквозное использование хрома из руды через передел выплавки стандартного феррохрома значительно ниже. Степень извлечения хрома в ферросплавленном производстве углеродистых марок сплава составляет 0,85. При производстве хромосодержащих брикетов с частичной или полной металлизацией ведущего элемента потери хрома могут иметь место в основном при механической обработке шихтовых компонентов, а степень перехода ведущего элемента в брикет достигает 0,99.

Благодаря повышению восстановительного потенциала шихты при введении хромосодержащих брикетов с избыточным содержанием углерода наблюдается снижение расхода ферромарганца на 30...40 % [243].

Целью настоящих исследований в промышленных условиях предусматривалось установление зависимостей между расходными коэффициентами и усвоением хрома расплавом и испытание способов легирования электростали [244].

Выплавка порошковых сталей типа Х12-МП, Х12МФ-МП осуществлялась методом переплава легированных отходов в индукционной печи емкостью тигля с нейтральной футеровкой 4000кг гр. 285, 195, Б-18 гр. 2А. В испытаниях использовались хромосодержащие брикеты, удовлетворяющие требованиям ТУУ 322-297-04-96 с содержанием ведущего элемента более 31% мас., остальное железо, шлакообразующие примеси СаО, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Содержание углерода 2,0% мас., серы и фосфора не более 0,05% мас., соответственно каждого. Масса брикетов, диаметром 245 мм, высотой 250...300 мм, колебалась в пределах 18...25 кг/брикет. Брикеты задавали с шихтой и частично на доводку расплава до заданного химического состава стали. Результаты испытаний представлены на рис. 7.36.



Рисунок 7.36 – Усвоение хрома расплавом стали из хромосодержащих брикетов по ТУУ 322-297-04-96, % масс. при выплавке в печи

Как видно из рисунка, установленная зависимость представлена площадью, условно состоящей из трёх частей. Первая часть охватывает граничные пределы всего массива полученных данных и подтверждает высокое усвоение хрома из нового легирующего материала. Наличие примерно половины состава шлакообразующих оксидов препятствует образованию сложных оксидов шпинельного типа, оксикарбидов и тригональных карбидов, которые имеют место при выплавке высокоуглеродистого феррохрома или при получении высокохромистого сплава из технического оксида карбида и оксида железа в гетерогенной системе. Такая карбидная форма присутствия ведущего элемента в брикете резко снижает его окислительный потенциал в расплаве стали. Вторая часть показывает верхние ограничения по расходу хромосодержащих брикетов при их использовании в порошковом производстве из-за дополнительного шлакообразования сопутствующими оксидными примесями, а, как известно, эти процессы в порошковом производстве специальных сталей имеют определенное ограничение.

Наиболее предпочтительной является третья часть выделенной площади, так как в оптимальном соотношении увязывает технологические возможности использования нового легирующего материала на основе хрома и технико-экономические результаты порошкового производства инструментальных легированных сталей. Усвоение хрома было на уровне стандартных плавленых материалов феррохрома или превышала таковое при значительной экономии полной себестоимости производства хромосодержащих брикетов в гетерогенной системе методами порошковой металлургии.

Для расширения объема внедрения и областей применения испытания продолжены в дуговой печи ДСВ-25 на марках 20X13, 40X13, X12B, 40X, ЭП-428, ЭИ-961, 15X5M и других. В качестве металлошхты использовали различные виды легированных и углеродистых отходов, недоливки стали 40X, 40X13, X12, Б-3, Б-18, Б-21, гр. 332-416, скрап выплавляемых марок стали и другие, которые задаются на выплавку слитков этих марок. В испытаниях использовались хромосодержащие брикеты, следующего химического состава (средние значения), % мас.

Cr	Si	S	P	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe
27,4	11,6	0,003	0,060	0,12	13,08	7,60	13,87	0,67	12,29	Ост.
27,6	12,1	0,007	0,064	0,13	13,12	7,72	13,92	0,70	12,31	-/-

Брикеты массой 0,5...3,0 кг/брикет поставлялись в стандартных барабанах по 100,00 кг/барабан. Общая масса каждой партии составляла по 25 тонн. Проведение плавки осуществлялось в соответствии с технологической инструкцией без каких-либо отклонений.

Испытанные варианты введения брикетов вместе с завилкой металлошхты, перед продувкой расплава стали кислородом, после продувки кислородом на «зеркало» металла и различные их сочетания. Расход брикетов составил от 22 до 160 кг на 1 тону выплавляемой стали. Установлено полное соответствие химического состава брикетов сертификату качества поставок.

Результаты испытаний выплавки стали с применением хромосодержащих брикетов показали, что они не «загрязняют» расплав стали сопутствующими примесями серы, фосфора и углерода. Усвоение

хрома на исследуемых плавках из нового легирующего материала показано на рис. 7.37. Зависимость от расхода представлена площадью в полученных верхних и нижних граничных пределах. Более узких граничных пределов достичь в определении зависимости не удалось из-за использования шихтовых материалов со значительным разбросом химического состава и необходимости его корректировки во время ведения плавки.

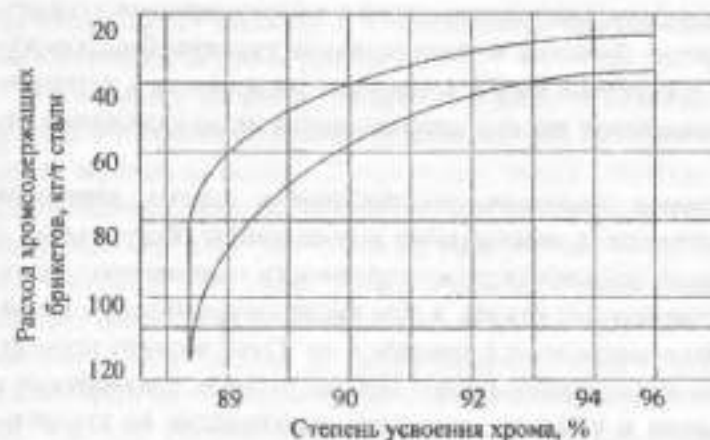


Рисунок 7.37 – Усвоение хрома расплавом стали из хромосодержащих брикетов по ТУУ 322-297-04-96 при выплавке в печи ДСВ-25, % мас

Показатели усвоения из новой губчатой лигатуры были на уровне применения стандартного низкоуглеродистого феррохрома марок ФХ010-ФХ025, поставляемого по ГОСТ 4757-79, в в некоторых случаях предпочтительнее. Некоторое избыточное содержание кремния относительно стехиометрии снижает окислительный потенциал расплава стали при растворении хрома и обеспечит дополнительное восстановление хрома из шлака и металла. Использование хромосодержащих брикетов для легирования исследованных марок стали не вызывает технологических осложнений. Подтверждена экономическая эффективность использования нового материала взамен стандартного низкоуглеродистого феррохрома.

Выполнены промышленные испытания хромсодержащих брикетов двух составов по ТУУ 322-297-04-96 при выплавке порошковых инструментальных сталей и специальной стали различных марок в дуговой электропечи с основной футеровкой взамен высоко- и низкоуглеродистого стандартного феррохрома соответственно. Использование нового легирующего материала осуществлялось по действующим инструкциям и не вызывало технологических осложнений.

Исследованиями настоящего этапа работы предусмотрена оптимизация состава шихтовых компонентов и технологических параметров производства брикетов металлизированной окалины быстрорежущей стали, а конкретные задачи этого этапа заключались в математическом моделировании режима восстановления металлооксидных отходов.

Разработанные параметры восстановления ценных элементов окалины предполагают максимальное использование оборудования и технологической оснастки специализированного порошкового производства быстрорежущих сталей, в том числе нагревательных печей, смесильно-брикетировочных установок и др. Такой вариант технологии рассчитан на перерабатываемые объемы отходов, сопоставимые с их образованием в условиях основного производства на сталеплавильном и обрабатывающих переделах.

При разработке режимов восстановления металлов из оксидов ответственным этапом исследований традиционно является выбор связующего, удовлетворяющего требованиям технологичности его использования, прочности брикетов и качества целевого продукта. С точки зрения достигнутой прочности сырых и металлизированных брикетов в качестве связующего рекомендовано использовать смолу СПП по ТУ 38-10916-79. Оптимизацию состава шихты и технологических параметров металлизации окалины быстрорежущей стали проводили по результатам, полученным в промышленных условиях [245].

В исследуемом диапазоне изменения технологических параметров прочность брикетов возрастает с повышением содержания окалины углеродистого восстановителя и смолы СПП, причем наилучшие показатели прочности сырых брикетов достигнуты при массовой доле связующего 5,0...6,3 %. Дальнейший рост содержания смолы СПП в

составе шихты сопровождается резким уменьшением прочности сырых брикетов. На прочность металлизированных брикетов и степень восстановления положительное влияние оказывает снижение содержания металлодобавок (некондиционный порошок и (или) мелкодисперсная стружка) и повышение доли углеродистого восстановителя и связующего вследствие развития поверхности реагирования. Изменение содержания углеродистого восстановителя не оказывает существенного влияния на степень восстановления, которая изменяется в незначительных пределах, т.к. соотношение кислорода и углерода в шихте остается на одном уровне.

Тугоплавкие элементы, связанные в металлизированном продукте в простые и сложные карбиды, характеризуются высокой степенью усвоения жидким металлом. С этой точки зрения уменьшение степени восстановления окалины ниже 90 %, при избыточном содержании относительно стехиометрии углерода, практически не влияет на усвоение элементов расплавов. Таким образом, степень восстановления окалины быстрорежущей стали в исследуемых пределах не является лимитирующим звеном в формировании состава шихты и установленные зависимости можно отнести к положительным результатам, т.к. они удовлетворяют требованиям массового производства. Введение в состав шихты не более 30 % мелкодисперсных металлодобавок практически не снижает механическую прочность сырых и металлизированных брикетов [245].

#### 7.15 Основные направления развития производства и расширения областей использования новых легирующих и раскисляющих материалов с использованием новых технологических схем

В развитие направления металлизации окалины прецизионных сплавов разработана шихта для получения лигатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов. Известна шихта для выплавки прецизионного сплава 29НК (Н29К18)<sup>6</sup> [пат. UA 19113,

<sup>6</sup> Инструкция по выплавке прецизионного сплава 29НК (Н29К18) в основной индукционной печи смонтирована по ТИ 143-СИ-7-83. Сборник технологических инструкций по выплавке и разливке жаропрочных, пружинных сталей и сплавов в дуговой и индукционных печах. МЭИМ СССР, завод «Днепроспецсталь», г. Запорожье, 1983, с. 192.

пат. RU 2070602], содержание компонентов приведено в табл. 7.29 [246].

Шихта обеспечивает получение прецизионного сплава для производства холоднокатанных лент, использование которых обеспечивает отсутствие гамма-альфа превращений при эксплуатации в режиме низких температур (до  $-70^{\circ}\text{C}$ ).

Таблица 7.29 – Состав шихты для выплавки прецизионного сплава 29НК

Наименование составляющих компонентов	Содержание, % мас.
Возврат сплава 29НК	не более 70
Никель электролитический, не уступающий по классу марке Н-1 по ГОСТ 849-70, с содержанием свинца не более 0,0003 % мас.	8,85...22,8
Кобальт, по качеству не ниже марки К-1А по ГОСТ 123-78	5,10...14,4
Алюминиевый порошок – первичный, кусок – по качеству не ниже марки А-7 по ГОСТ 11069-74	0,2...0,6
Марганец металлический	0,5...0,9
Титан металлический – брикеты губчатого титана	0,1...0,2
Ферросилиций ФС65 или ФС75	0,4...0,8
Никельмагневая лигатура с содержанием магния 10...20 %	0,15...0,25
Силикокальций с содержанием кальция не менее 25 %	0,20...0,35
Магкос железо типа "Армко" по ТУ 14-101 139-78 с содержанием углерода н.б. 0,03%, молибдена н.б. 0,05 %, кислорода 0,03 %	остальное

Однако данная шихта для выплавки сплава имеет ряд недостатков, к числу которых относятся:

- использование для выплавки значительного количества дорогостоящих металлических легирующих материалов и лигатур с РЗМ удорожает целевой продукт;

- низкая степень утилизации легирующих элементов из металлических отходов исключает возможность вернуть легирующие элементы из окалины и шлифовальной пыли, стружки;

- длительное время плавки;

- низкая степень утилизации никеля и кобальта из оксидных и загрязненных вредными примесями мелкодисперсных отходов.

В основу технического решения поставлена задача усовершенствовать состав шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никельсодержащих сплавов путем дополнительного введения окалины сплава 29НК и технической закиси никеля, а в качестве металлических отходов сплава 29НК – пыли силовой обработки поверхности металла, в качестве титана – титановые отходы, в марганца – ферромарганца и изменения при этом соотношения компонентов шихты, что приведет к повышению степени утилизации легирующих элементов из отходов, повышению содержания никеля, сокращения времени плавки и сокращению себестоимости выплавки сплава.

Поставленная задача достигается тем, что шихта, включающая металлические отходы сплава 29НК, кобальт, марганец, титан, алюминий, ферросилиций, дополнительно содержит окалину сплава 29НК и техническую закись никеля, а в качестве металлических отходов сплава 29НК – пыль силовой обработки поверхности металла, в качестве титана и марганца титановые отходы и ферромарганец, при следующем соотношении компонентов, % мас.:

Окалина сплава 29НК	10...55
Пыль силовой обработки поверхности металла 29НК	7,5...58
Техническая закись никеля	2,5...27,4
Титановые отходы	0,8...2,6
Ферромарганец	1,4...10,4
Ферросилиций	1,2...12,0
Алюминий	1,2...10,0

В качестве раскислителей в состав шихты вводили ферромарганец ФМн 05 по ГОСТ 4755-80, ферросилиций ФС65 по ГОСТ 1415-78, стружку от механической обработки заготовок титана и алюминий в чушках.

Выплавку лигатуры из заявляемой шихты проводили в индукционной печи с основной футеровкой тигля. Температура металла перед выпуском – 1823-1843 К.

Химический состав компонентов предложенной шихты приведены в приложении Ж. Технико-экономические показатели испытания шихты приведены в приложении З.

Для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов типа 29НК разработана лигатура, получаемая с применением техногенных отходов [пат. 18366]. Наиболее близким по технологической сущности и дос-

тигвемому положительному эффекту является прецизионный сплав типа 29НК (Н29К18), который содержит элементы в следующем соотношении, % мас.:

Никель	28,5...29,5
Кобальт	17,0...18,0
Марганец	не более 0,4
Кремний	не более 0,3
Медь	не более 0,2
Хром	не более 0,1
Алюминий	не более 0,1
Титан	не более 0,1
Углерод	не более 0,03
Железо	остальное.

Прецизионный сплав 29НК применяется для производства холоднокатаных лент, использование которых обеспечивает отсутствие гамма-альфа превращений при эксплуатации в режиме низких температур (до  $-70^{\circ}\text{C}$ ).

Однако данный прецизионный сплав имеет ряд недостатков, к числу которых относятся:

- использование для выплавки дорогостоящих легирующих материалов (никель электролитический, не уступающий по качеству марке Н-1 по ГОСТ 849-79; кобальт, по качеству не ниже марки К-1А по ГОСТ 123-78 и др.);
- длительное время плавки;
- относительно низкая степень использования отходов собственного производства (не выше 70 %);
- при производстве сплава исключается возможность утилизации никеля и кобальта из окатыш и пыли силовой обработки поверхности металла.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать состав лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов путем изменения соотношения компонентов лигатуры, что приведет к повышению степени усвоения никеля и кобальта из легирующих материалов, сокращения времени плавки и снижения себестоимости сплава.

Поставленная цель достигается тем, что лигатура, содержащая никель, кобальт, марганец, алюминий, кремний, титан, железо, согласно изобретению содержит компоненты в следующем соотношении, % мас. [267]:

Никель	14,5...40,0
Кобальт	8,5...24,0

Марганец	0,6...4,0
Алюминий	0,4...4,0
Кремний	0,4...4,0
Титан	0,2...1,0
Железо	остальное.

Лигатура предназначена для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов, поэтому содержание легирующих элементов и раскислителей определяется оптимальным их соотношением с точки зрения технологичности применения при выплавке сплавов (скорость растворения в расплаве), экономичным их расходом и возможностью утилизации никеля и кобальта из отходов собственного производства [247].

Повышенное содержание кремния и марганца в разработанной лигатуре позволяет существенно снизить окислительный потенциал расплава сплава как системы и предотвратить окисление ведущих легирующих элементов (никеля и кобальта) при их растворении, а также производить глубинное раскисление всей жидкофазной системы.

Алюминий при выплавке сплава 29НК предназначен для глубинного и диффузионного (на поверхности расплава металла) раскисления и повышения экзотермичности расплава металла на границе раздела "шлак-металл" с целью смещения реакций и процессов рафинирования в сторону перевода продуктов реакций (неметаллических примесей и газов) в шлак. Использование лигатуры с содержанием алюминия 0,4...4,0 % мас. обеспечивает равномерное растворение никеля и кобальта по всему объему плавильной ванны. При этом исключается необходимость дополнительного глубинного и диффузионного раскисления.

Результаты испытаний опытной партии лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов приведены в приложении К.

Для выплавки никелькобальтсодержащих прецизионных сплавов разработана шихта для получения лигатуры, содержащая компоненты в следующем соотношении, % мас.:

Ферросилиций ФС65	0,55...0,75
Марганец металлический МР-1	1,05...1,25
Алюминий и алюминивевый порошок	0,45...0,60
Молибден металлический МШ-1	2,2...3,8
Никель металлический	61,0...76,0
Титан губчатый ТГ-ТВ-1	0,12...0,18

Отходы сплава группы 140 и ПБ79НМ	до 40
Железо "АрМКО"	остальное.

Шихта обеспечивает получение сплава с прецизионными свойствами – высокими магнитными показателями – для холоднокатанных лент. К недостаткам шихты относятся:

– из-за высокой температуры плавления металлического молибдена существенно увеличивается время его полного растворения в расплаве металла;

– высокий угар молибдена связан с длительным его растворением в расплаве металла, относительно низкой температурой окисления молибдена (873-1073 К) и высокой скоростью сублимации высших оксидных соединений молибдена (873-1073 К) и высокой скоростью сублимации высших оксидных соединений молибдена;

– высокая себестоимость выплавки сплава 79НМ из-за использования дорогостоящих чистых металлических материалов и отсутствия в составе шихты отходов и вторичного сырья, содержащего легирующие элементы.

В основу технологического решения поставлена задача усовершенствовать состав шихты для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов путем дополнительного введения в состав шихты окалины сплава 79НМ, циклонной пыли кремния и технической закиси никеля, а в качестве возвратных отходов – отходы абразивной зачистки сплава 79НМ, а легирующего материала на основе молибдена – металлизированного молибденового концентрата и изменения при этом соотношения компонентов шихты, что дает возможность утилизации легирующих элементов из окалины и отходов абразивной зачистки сплава 79НМ, приведет к снижению угара молибдена, сокращению времени его растворения в расплаве металла и снижению себестоимости выплавки сплава 79НМ [248].

Поставленная задача достигается тем, что шихта, содержащая легирующие материалы на никелевой и молибденовой основах, отходы сплава 79НМ, металлический марганец, дополнительно содержит окалину сплава 79НМ, циклонную пыль кремния и техническую закись никеля, в качестве возвратных отходов – отходы абразивной зачистки сплава 79НМ, а легирующие материалы на основе молибдена – металлизированный молибденовый концентрат, при следующем соотношении компонентов, % мас.:

Окалина сплава 79НМ	6,0...53,0
Отходы абразивной зачистки сплава 79НМ	6,3...70,0

Металлизированный молибденовый концентрат	2,2...5,00
Техническая закись никеля	15,7...23,7
Циклонная пыль кремния	4,0...6,0
Металлической марганец	1,5...5,0
Алюминий	0,6...1,0

В составе шихты окалина сплава 79НМ является комплексным материалом, содержащим никель и молибден. В окалине легирующие элементы находятся в виде сложных соединений с железом и кислородом, и не имеют ограничений по количеству в составе шихты и температуре с точки зрения скорости их сублимации. Однако, наиболее оптимальное содержание окалины в составе шихты – 6,0...53,0 % мас.

Отходы абразивной зачистки сплава 79НМ являются комплексным поставщиком легирующих элементов в лигатуру. Введение их в состав шихты повышает теплопроводность, улучшает массообмен между реагентами шихты. Содержание отходов абразивной зачистки сплава 79НМ в шихте 6,3...70,0 % мас. обеспечивает наилучшие показатели выплавки лигатуры.

Металлизированный молибденсодержащий концентрат является регулятором концентрации молибдена в лигатуре. Содержание металлизированного молибденового концентрата в шихте 2,2...5,0 % мас. позволяет практически полностью исключить использование металлического молибдена для доводки химического состава при выплавке сплава с применением лигатуры.

Техническая закись никеля введена в состав шихты для повышения концентрации никеля в лигатуре и сокращение его расхода при легировании расплава сплава. Содержание закиси никеля 15,7...23,7 % мас. обеспечивает наиболее высокое содержание никеля в лигатуре.

Металлический марганец, циклонная пыль кремния и алюминия в составе шихты предназначены для восстановления элементов из их оксидов в окалине, технической закиси никеля и частично окисленных абразивных отходов зачистки сплавов. Содержание металлического марганца, циклонной пыли кремния и алюминия 1,5...5,0; 4,0...6,0 и 0,6...1,0 % мас. соответственно, обеспечивает 100 % восстановление элементов из компонентов шихты и избыточную кон-

центрацию марганца, кремния и алюминия в лигатуре, что позволяет исключить или снизить до минимума их использование при выплавке прецизионных сплавов. Введение раскислителей в расплав в составе лигатуры позволяет проводить глубинное раскисление расплава металла, при этом существенно снизить их угар [248].

В приложении Л приведен химический состав исходных компонентов шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов, а в приложении М - результаты промышленных испытаний данной шихты

Предложена лигатура для выплавки сплавов на никелевой основе [пат. 18365]. Наиболее близким по технической сущности и достигаемому положительному эффекту к предложенной лигатуре является прецизионный сплав 79НМ (ГОСТ 10994-74, ТУ 2545-78), который содержит компоненты в следующем соотношении, % мас. [249]:

Никель	78,5...80,5
Молибден	3,8...4,1
Марганец	0,6...1,1
Кремний	0,3...0,5
Железо	остальное.

Прецизионный сплав 79НМ обладает магнитными свойствами и применяется для производства холоднокатаных лент. Однако данный прецизионный сплав имеет недостатки, к числу которых относятся:

- длительное время растворения легирующих элементов при использовании металлических легирующих материалов в процессе его производства;

- невозможность утилизации легирующих элементов из окалины и шлифовальной пыли, образующихся в собственном и других производствах в передельных и обрабатывающих цехах в сталеплавильном переделе;

- относительно высокая стоимость выплавки сплава за счет использования дорогостоящих металлических легирующих элементов.

В основу технического решения поставлена задача усовершенствовать состав лигатуры для выплавки сплавов на никелевой основе путем изменения соотношения компонентов лигатуры, что приведет к повышению степени использования легирующих элементов, сокращению времени плавки и снижению угара молибдена,

В основу технического решения поставлена задача усовершенствовать состав лигатуры для выплавки сплавов на никелевой основе путем изменения соотношения компонентов лигатуры, что приведет к повышению степени использования легирующих элементов, сокращению времени плавки и снижению угара молибдена.

Поставленная задача достигается тем, что лигатура содержит компоненты в следующем соотношении, % мас. [249]:

Никель	60...85
Молибден	3,5...16,0
Марганец	1,2...6,6
Кремний	0,6...5,0
Железо	остальное.

Разработанная лигатура отличается от известной тем, что она содержит ингредиенты в другом соотношении, в частности, повышенное содержание раскислителей [249].

Лигатура предназначена для выплавки сплавов на основе никеля, поэтому содержание легирующих элементов и раскислителей определяется оптимальным их соотношением с точки зрения технологичности применения при выплавке сплавов, скорость растворения никеля и молибдена, экономичный их расход и др.

Для обеспечения значительного снижения себестоимости выплавки сплава 79НМ необходимо достичь наибольшей степени использования предложенной лигатуры. Содержание молибдена в лигатуре 3,5...16,0 % мас. обеспечивает наиболее высокие результаты использования молибдена при выплавке прецизионных сплавов и заявляемой лигатуры.

Повышенное содержание кремния и марганца в заявляемой лигатуре позволяет существенно снизить окислительный потенциал расплава металла как системы протекания жидкофазных реакций восстановления и рафинирования и предотвратить окисление ведущих легирующих элементов (никеля, молибдена) при их растворении, а также производить глубинное раскисление расплава.

Технико-экономические показатели испытаний лигатуры для выплавки сплавов на никелевой основе приведены в приложении Н.

Следующим этапом ресурс- и энергосбережения в металлургии лигатур молибдена, хрома и других элементов и использование их в

сталеуплавильном производстве специальных сталей является разработка и внедрение некоторых технологических параметров подготовки отходов и введение их в конвертерную сталь.

При аллотермическом производстве лигатур на основе хрома, молибдена, вольфрама, кобальта, ванадия и других тугоплавких металлов образуются промышленно значимые некондиционные по химическому и гранулометрическому составу объемы, которые методом рециркуляции ведущих тугоплавких и редких элементов используются в собственном производстве лигатур. В качестве исходных шихтовых компонентов аллотермии этих соединений используются по действующему технологическому регламенту высшие оксидные соединения  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ , которые поставляются в виде гидроксидов или химических соединений технической чистоты. В качестве восстановителя используют порошки алюминия, кремния, циркония, силикокальция и другие.

К числу недостатков такого производства следует отнести высокую стоимость исходных ингредиентов шихты, технологический процесс практически неуправляемый, низкая производительность печного оборудования. Производство лигатур характеризуется низким выходом годного из-за непроплавов шихты, неполного разделения металлической и шлаковых составляющих, значительными потерями ведущих элементов в газовую фазу в виде сублимации их высших оксидных соединений.

В настоящей работе при проведении промышленных испытаний использовались отходы производства алюминий-хром-молибденсодержащих (АХМ), алюминий-цирконий-молибденовых (АЦМ), алюминий-молибден-титановых (АМТ-1) лигатур, которые не соответствовали требованиям ТУ 48-4-365-75, ТУ 48-4-306-74 и ТУ 48-4-353-75 по химическому составу и содержанию фракций. Повторное их использование в качестве возвратных отходов в собственном производстве лигатур повышает и без того высокую материало- и энергоемкость технологического процесса. Дополнительно, при переработке этих отходов, при подготовке их в качестве легирующих материалов молибдена и хрома в конвертерное производство стали марок 38ХНМ и 09ХМ использовали оксидные и частично окисленные мелкодисперсные отходы производства безвольфрамовых быстроре-

жущих сталей типа Р0М5. Для регулирования концентрации ведущего элемента в новом легирующем материале использовали обожженный и гидрометаллургический молибденовые концентраты, а в качестве раскислителей дополнительно вводили порошки кремния, алюминия и ферросплавы кремния, а в отсутствие жестких ограничений по углероду в стали (38ХНМ) для снижения окислительного потенциала расплава стали циклонную пыль углеграфитного производства для карбидизации тугоплавких элементов.

С целью снижения утара молибдена и других, присутствующих в расплаве стали, легирующих элементов предложены составы лигатур на основе вторичного сырья с содержанием молибдена от 5,0 до 49,5 % мас. при относительно стандартных составах лигатур пониженной концентрацией раскислителей.

Молибденхромсодержащие лигатуры разработанных составов испытаны в конвертерном производстве сталей 38ХНМ и 09ХМ в цехе №1 комбината «Криворожсталь». Наилучшие результаты достигнуты при использовании лигатуры с содержанием молибдена 48,5...49,5, хрома 2,4...2,6 % мас. и относительно пониженной концентрацией раскислителей. Выплавка стали осуществлялась по действующей на комбинате технологической инструкции без каких-либо значимых отклонений. Испытаны варианты легирования стали в конвертере, в ковше и частично «конвертер-ковш». Выплавка осуществлялась без каких-либо технологических затруднений.

С использованием лигатуры выплавлено более 4000 т. металла, из которого изготовлена товарная продукция и направлена потребителю в соответствии с требованиями ГОСТов и «Заказчика». За счет высокого восстановительного потенциала лигатуры достигнутая степень усвоения молибдена расплавом стали на этих марках составила около 1. По результатам промышленного внедрения лигатуры, полученной из вторичного сырья, составлено и утверждено на комбинате «Криворожсталь» дополнение к технологической инструкции.

Для наращивания объемов производства губчатого ферромоллибдена на оборудовании цеха железного порошка ДАЗ'а необходим резерв мощности, которого на тот период не было. Коэффициент использования печного оборудования во времени равнялся 0,94, то есть был

предельным. Сопутствующим техническим решением настоящей работы была разработка сварочных электродов и технологии изготовления нагревательных элементов сопротивления из расплава X27Ю5Т взамен X20Н80Т3, что давало возможность продлить межремонтный период в 4-5 раз. Это дало возможность повысить коэффициент использования печей с 0,94 до 0,98 и увеличить объем производства губчатого ферромolibдена на 400...420 т/год. Для использования плоских спиралей из железохромоалюминиевого сплава ферритного класса X27Ю5Т разработано автоматическое устройство для гнутья нагревателей при температуре 1073...1373 К [250], которое усиленно функционировало на протяжении многих лет и по настоящему период, выполняя заказы как для собственных нужд, так и для печных агрегатов трубопрокатных заводов.

## 8 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ХРОМА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЛЕГИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

8.1 Разработка и совершенствование методики и нетрадиционных критериев оценки экономической эффективности в металлургии получения и использования новых легирующих материалов

Повышение уровня технических решений в области получения новых легирующих и раскисляющих материалов на основе рудных концентратов и переработки техногенных отходов влечет за собой необходимость разработки и совершенствования конкретных методик оценки эффективности этих решений. Сейчас, когда активно ищутся новые возможности использования вторичного сырья, практический интерес представляют уточненные методики определения "прямого" экономического эффекта от извлечения легирующих элементов. При этом для всестороннего учета факторов и объективности представления показателей эффективности неизбежно привлечение нетрадиционных критериев оценки.

Дефицит средств для финансирования технического развития и организации производства на большинстве предприятий металлургического комплекса осложняет внедрение крайне необходимых мероприятий по сокращению отходов и выбросов вредных веществ. Эффективность затрат на охраняемые мероприятия, определенные расчетом экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству, не позволяет в полной мере представить реальный экономический эффект от внедрения соответствующих мероприятий.

В настоящей работе, посвященной повышению степени использования тугоплавких элементов в металлургии их получения и использования в производстве специальных сталей и сплавов, технические решения сформировались и выделились в три направления:

- получение и использование металлизированных концентратов молибдена (вольфрама) из рудного сырья;
- утилизация легирующих элементов методом металлизации техногенных металлооксидных и спекания мелкодисперсных отходов в собственном производстве быстрорежущих и других специальных сталей;
- рафинировочная плавка "загрязненных" отходов с избыточным содер-

жанием раскислителя и введение в сталь полученных сплавов и лигатур.

Наилучшие результаты в первом направлении были получены при внедрении и многолетней эксплуатации на ЗАЛ'Ке технологии получения КММ.

Разработанный технологический регламент получения КММ с наперед заданными технологическими свойствами, его использование в качестве легирующего материала выявили ряд факторов, которые не учитывались при оценке экономической эффективности как при производстве, так и в области применения. К числу таких факторов, получивших развитие в техническом решении проблемы ресурсосбережения и оказывающих существенное влияние на ее эффективность, следует отнести: исключение использования в качестве восстановителя дорогостоящих порошков кремния и алюминия и замены их углеродосодержащими отходами; исключение операции разделки крупных плавленных слитков на мелкие куски и др., которые снижают себестоимость передела восстановления рудных концентратов. Методические рекомендации по оценке эффективности мероприятий, направленных на ускорение научно-технического прогресса, устанавливают общие направления оценки новой техники и технологий<sup>7</sup>. Конкретное техническое решение по использованию КММ в качестве легирующего материала при определении его экономической целесообразности требует использования не только общих рекомендаций, но и учета оригинальных критериев сопоставления. В частности, к числу таких критериев сопоставления относится расчет балансов по элементам, вносимым и усваиваемым при выплавке металла, и сравнение расхода элемента, заданного шихтой, с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения).

Традиционно расчет сумм экономии выполняется сопоставлением количества шихты, оцененной в соответствующих ценах до внедрения мероприятия и после его внедрения. При этом сумма полученной экономии (перерасхода) может быть получена не за счет сокращения расхода отдельного элемента, входящего в состав данного ма-

<sup>7</sup> Комплексная оценка эффективности мероприятий, направленных на ускорение научно-технического прогресса (методические рекомендации и комментарий по их применению). - Издательское, переработанное и дополненное. - М., 1989. - 118с.

териала, а в силу различного соотношения материалов разной цены [219].

Поэтому в этих условиях предпочтительней является расчет с использованием вышеуказанных коэффициентов. Для определения баланса шихтовых материалов рассчитываются по плавкам, проведенным по технологии, принятой за базовый вариант, и по предлагаемой технологии. Сопоставительные расчеты выполняются по следующей схеме: определяется количество  $j$ -того вида материала по плавкам базовой (измененной) технологии ( $a_j, \tau$ ) при количестве материалов  $j = 1, 2, \dots, m$

$$a_j = \sum_{i=1}^n a_{ji}, \quad (8.1)$$

где  $a_j$  - расход данного вида материала  $i$ -той плавки, т;  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  - количество плавков.

Сопоставляются базовый и предлагаемый балансы легирующих элементов, входящих в состав соответствующих материалов, с учетом корректирующих добавок в шихту. Количество в шихте соответствующего  $\beta$ -того чистого элемента ( $b\beta, \tau$ ) составит

$$b_\beta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \frac{d_\beta}{100}, \quad (8.2)$$

где  $b_\beta$  - доля элемента в материале, %.

Степень усвоения легирующих элементов зависит от количества этих элементов, перешедших в шлак и угар. Соответствующий коэффициент расхода ( $K_p$ ) может быть рассчитан так

$$K_p = b_p / b_1, \quad (8.3)$$

где  $b_1$  - количество элемента в готовых плавках стали, т.

Сумма экономии по соответствующему элементу ( $\mathcal{E}_\beta$ , ден.ед.) в пересчете на используемый материал составит

$$\mathcal{E}_\beta = \frac{(K_{p\beta} - K_{p\beta}) \cdot B_\beta \cdot A \cdot \Pi_\beta}{K_\beta}, \quad (8.4)$$

где  $K_{p\beta}$ ,  $K_{\beta\beta}$  - коэффициент расхода чистого элемента из шихты по базо-

яому и предлагаемому вариантам;

$V_i$  – количество элемента в 1 т стали, т;

$A$  – годовой объем стали, на который распространяется внедрение новой технологии, т;

$K_i$  – содержание данного элемента в интервале, доли ед.;

$C_i$  – цена данного материала, ден.ед./т.

Сокращение длительности плавки приводит к увеличению выпуска стали, снижению расхода электроэнергии ( $\mathcal{E}$ ) и, соответственно, к снижению условно-постоянных расходов ( $\mathcal{E}_0$ )

$$\mathcal{E}_0 = (C_b - C_n) C_i A, \quad (8.5)$$

где  $C_b, C_i$  – удельный расход электроэнергии по базовому и предлагаемому вариантам, тыс. кВт·ч/т;

$C_i$  – цена электроэнергии, ден. ед./1000 кВт·ч

$$\mathcal{E}_0 = \Pi \cdot A \frac{(t_b - t_n)}{t_n}, \quad (8.6)$$

где  $\Pi$  – сумма условно-постоянных расходов, ден.ед./т;

$t_b, t_n$  – продолжительность плавки по базовому и предлагаемому вариантам, ч.

Сумма годовой экономии ( $\mathcal{E}$ , ден.ед.) составит

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i + \mathcal{E}_0 + \mathcal{E} + E_n K_{\text{ин}}, \quad (8.7)$$

где  $\sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i$  – сумма экономии соответствующих  $\beta = 1, 2, 3, \dots, j$  элементов, ден.ед.;

$\mathcal{E}$  – затраты по применению нового материала ( $\mathcal{E} = z C_i A$ , где  $z$  – норма расхода нового материала, применяемого в шихте, на 1 т стали, т;

$C_i$  – цена нового материала, ден.ед./т);

$E_n$  – нормативный коэффициент эффективности;

$K_{\text{ин}}$  – дополнительные капитальные вложения, ден.ед./т.

Приведенная в данной работе методика использована в расчетах экономического эффекта от реализации разработанной технологии в промышленных условиях [219].

Количественно выявлены факторы, которые получили развитие и оказывают определяющее влияние на экономическую эффективность утилизации тугоплавких элементов при относительно низких

температурах (не более 1473 К) предложенными способами [220] по второму направлению. К числу таких факторов следует отнести концентрацию тугоплавких элементов в используемых отходах, расходные коэффициенты, степень их сквозной утилизации, снижение утара всего комплекса тугоплавких и активных металлов при введении процесса в системах с избыточным восстановительным потенциалом и другие факторы, которые не учитываются известными методиками оценки эффективности новой техники и прямого эффекта от мероприятий природоохранного значения.

Экономическая целесообразность утилизации редких металлов из окатины быстрорежущих сталей подтверждается расчетами, выполненными на основе статистической обработки данных учета действующего промышленного производства сталей. Сумма экономического эффекта ( $\mathcal{E}$ ) выполнена следующим образом: затраты по изготовлению 1 т паспортных брикетов  $Z$ -того варианта ( $\mathcal{E}_z$ ) в том числе и по традиционному, определяется по формуле

$$\mathcal{E}_z = \sum_{i=1}^n (a_i C_i + r_i) + \sum_{i=1}^n Y_i C_i + \sum_{i=1}^n t_i (a_i C_i + r_i), \quad (8.8)$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  – количество вариантов шихты;

$a_i$  – расход компонентов шихты на 1 т брикетов, т/т;

$C_i$  – цена  $i$ -того компонента шихты, ден.ед./т;

$r_i$  – расходы на утилизацию 1 т брикетов, ден.ед./т;

$Y_i$  – потери легирующих элементов за счет утара, т/т;

$C_i$  – стоимость окатины или мелкодисперсного порошка по цене ведущих элементов, ден.ед./т;

$t_i$  – потери металлизированного продукта при транспортировке, доли ед.

На основе выполненного расчета ( $\mathcal{E}_z$ ) определяется цена сплава ( $C_{\text{сп}}$ ) и сумма экономии по различным способам выплавки стали – по традиционному (с использованием стандартных легирующих материалов) и предлагаемому (с использованием сплава по требуемой норме расхода на плавку). Расчет суммы экономического эффекта ( $\mathcal{E}$ ) выполняется по каждой марке стали отдельно

$$\mathcal{E} = \left[ \frac{Ц_{\phi_1}}{K_{\phi_1}} - (П - П_1) + \frac{П_1}{K_{\phi_1}} \right] - \left[ \frac{C_{\phi_2}}{K_{\phi_2}} + \frac{Ц_{\phi_1}}{K_{\phi_1}} \right] / П, \quad (8.9)$$

где  $Ц_{\phi_1}$  – сумма расходов на легирующие материалы в шихте по соответствующей марке стали, ден.ед./т;

$Ц_{\phi_2}$  – сумма расходов на шихту со сплавом по соответствующей марке стали, ден.ед./т;

$C_{\phi_2}$  – сумма расходов на легирующие материалы в шихте при использовании предлагаемого сплава, ден.ед./плавка;

$П$  – масса плавки, т;

$Ц_{\phi_2}$  – цена предлагаемого сплава, ден.ед./т;

$П_1$  – масса использования сплава в шихте на плавку, т;

$K_{\phi_1}, K_{\phi_2}$  – коэффициент усвоения легирующих материалов соответственно по традиционному и предлагаемому вариантам;

$K_{\phi_1}, K_{\phi_2}$  – коэффициент усвоения вылавки со сплавом по традиционному и предлагаемому вариантам

$$Ц_{\phi_1} = \sum_{i=1}^m Ц_i \phi_{i,1}, \quad (8.10)$$

где  $Ц_i$  – цена чистого элемента в легирующем материале, ден.ед./т;

$\phi_{i,1}$  – содержание чистого элемента в легирующем материале, т/т;

$i = 1, 2, 3, \dots, m$  – виды элементов в легирующих материалах шихтовых элементов;

$$Ц_{\phi_2} = \sum_{i=1}^m Ц_{i,c} \phi_{i,c}, \quad (8.11)$$

где  $Ц_{i,c}$  – цена чистого элемента в сплаве, принятого за аналог, ден.ед. за 1%;

$\phi_{i,c}$  – содержание чистого элемента в сплаве, %масс.

$$C_{\phi_2} = \sum_{i=1}^m \frac{Ц_i}{100} b_i, \quad (8.12)$$

где  $b_i$  – количество чистого элемента в ферросплавах, расходуемых на плавку, %.

Сумма экономического эффекта ( $\mathcal{E}$ ) определяется по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_{j=1}^{\gamma} \mathcal{E}_j}{\gamma} \cdot A - E_n K, \quad (8.13)$$

где  $j = 1, 2, 3, \dots, \gamma$  – количество марок сталей;

$E_n$  – нормативный коэффициент эффективности;

$K$  – сумма затрат на использование по получению сплава, ден.ед.;

$A$  – объем производства стали, т.

Нетрадиционное восполнение дефицита молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и других может быть реализовано путем получения лигатур или металлизированных материалов на основе отходов с базовым содержанием ведущего элемента 60...85 % мас. с оптимальным соотношением активных элементов (алюминий, титан, кремний, цирконий и др.) и некоторых добавок тугоплавких элементов, что представляет наиболее многофакторную систему из предложенных направлений. В расчетах экономической эффективности должны учитываться такие нетипичные факторы как форма присутствия элементов в отходах, наличие и концентрация сопутствующих вредных примесей, снижающих практическую ценность тугоплавких элементов и др.

Сумма годового экономического эффекта или внедрение одного отдельно взятого технического решения по получению и использованию новых составов лигатур вместо традиционно применяемых металлических элементов<sup>8</sup> высокой чистоты при производстве прецизионных сплавов на тугоплавкой основе определяются по формуле

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^k \left[ \mathcal{E}_{i,1} + \mathcal{E}_{i,2} + \mathcal{E}_{i,3} + \mathcal{E}_{i,4} \right] \cdot Q_i, \quad (8.14)$$

<sup>8</sup> возможны существенно составленной цели различные сочетания элементов, например, молибден-вольфрам, никель-хром, молибден-кобальт

где  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  – количество вариантов получения и использования лигатуры отличающихся различной структурой легирующих и активных элементов;

$\mathcal{E}_{\text{с.м}}$  – сумма экономии соответствующих затрат на шихтовые материалы при производстве сплавов, ден.ед./т;

$\mathcal{E}_{\text{л.р}}$  – сумма экономии соответствующих легирующих элементов и раскислителей за счет снижения утара на последующих переделах (расходных коэффициентов), ден.ед./т;

$\mathcal{E}_{\text{т.р}}$  – сумма экономии за счет сокращения технологических расходов (топлива, энергии, воды и др.) при снижении температуры плавления и увеличения скорости растворения тугоплавких элементов в расплаве сплава, ден.ед./т;

$\mathcal{E}_{\text{в.ф}}$  – экономия (перерасход) за счет изменения внешних факторов по их влиянию на увеличение скорости оборота оборотных средств, ден.ед./т.

Для анализа оценки величины получаемой прибыли при наличии оригинальной достаточно надежной технологии выплавки лигатуры из отходов, с целью ее использования при получении сплавов целесообразно учесть нетрадиционные факторы, получившие материализацию при формировании постатейной структуры себестоимости. Тогда полную себестоимость выплавки лигатуры в общем виде можно получить по формуле

$$C_i = C_{\text{м}} + C_{\text{рн}} + C_{\text{в.р}}, \quad (8.15)$$

где  $C_{\text{м}}$  – затраты по статье "задно в производство", ден.ед./т;

$C_{\text{рн}}$  – расходы по переделу с учетом затрат на аренду основных фондов и вспомогательного оборудования, ден.ед./т;

$C_{\text{в.р}}$  – накладные расходы, ден.ед./т.

С учетом технологических факторов получим [222]

$$C_i = \left[ \frac{C_{\text{м}} + C_{\text{рн}} + C_{\text{в.р}}}{(\eta \cdot y_i) + (Z_{\beta-1} \cdot y_i) + (L_{\beta-1} \cdot y_i)} \right] \cdot K_n \cdot W, \quad (8.16)$$

где  $\eta$  – базовое содержание ведущего легирующего элемента в отходах производства, % мас.;

$y_i$  – степень усвоения ведущего легирующего элемента лигатурой из отходов;

$Z_{\beta-1}$  – концентрация соответствующих элементов  $\beta = 1, 2, 3, \dots, \delta$  –

тугоплавких и других полезных элементов в отходах производства, % мас.;

$y_{\beta}$  – степень усвоения сопутствующих  $\beta = 1, 2, 3, \dots, \delta$  элементов лигатурой из отходов;

$L_{\beta-1}$  – концентрация активных элементов (или раскислителей) в отходах или компонентов шихты на выплавку лигатуры;

$y_{\beta}$  – степень усвоения активных элементов (или раскислителей) при выплавке лигатуры;

$K_n$  – коэффициент, учитывающий концентрацию вредных или полезных примесей повышающих или понижающих потребительские качества лигатуры;

$W$  – выход годного лигатуры.

$Q_i$  – годовой объем производства  $i$ -того вида прецизионного сплава, с применением нового вида комплексного материала, т.

Расчет суммы экономии шихтовых материалов на плавку прецизионного сплава проводили по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{с.м.}} = \sum_{i=1}^n Q_i \sum_{j=1}^m (X_{0j} - X_j) \cdot C_j, \quad (8.17)$$

где  $j = 1, 2, 3, \dots, m$  – количество сравниваемых марок прецизионных сплавов;

$\gamma = 1, 2, 3, \dots, \beta$  – количество видов шихтовых материалов на плавку;

$Q_j$  – объем производства  $j$ -й марки прецизионного сплава после внедрения технологии выплавки с использованием лигатуры, т;

$X_{0j}$ ,  $X_j$  – расход шихтовых материалов до и после внедрения выплавки сплава с применением лигатуры на 1 т сплава, т;

$C_j$  – цена каждого компонента шихты, ден.ед./т [222, 251].

**8.2** Технико-экономические показатели производства губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата

Традиционный расчет экономии выполняется сопоставлением цены определенного количества шихты до и после внедрения мероприятия. При этом сумма полученной экономии может быть получена не за счет сокращения расхода отдельного элемента, входящего в состав

данного материала, а за счет изменения соотношения материалов, имеющих различную цену [219].

В выполненной оценке сквозной экономической выгоды при получении нового легирующего материала на основе молибдена присутствуют снижение себестоимости технологии его получения и снижение расходных коэффициентов основных легирующих в расплаве за счет молибдена с заданными свойствами. С этой точки зрения конкретное техническое решение по использованию губчатого ферромolibдена в качестве легирующего материала по определению его экономической целесообразности требует использования не только общих рекомендаций, но и учета оригинальных критериев сопоставления. К числу таких критериев относится расчет балансов по элементам, вносимым и усвоенным при выплавке стали, и сравнение расхода элемента, заданного шихтой, с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения).

В этих условиях предпочтительней является расчет с использованием вышеуказанных коэффициентов для определения баланса шихтовых материалов по плавкам, проведенным по базовой и новой технологиям. В расчетах использовалась описанная в работе [219] методика с конкретизацией соответствующих коэффициентов.

По результатам внедрения технологий производства и использования губчатого ферромolibдена ФМоГ по ТУ 48-5-224-81 его рекомендуется применять взамен плавного ферромolibдена марок ФМо 52...ФМо 60 по ГОСТ 4755-79 и обожженного молибденового концентрата марок КМо 1...КМо 3 по ТУ 14-5-88-77.

Цена оксидного молибденового концентрата (исходное сырье для производства ФМоГ), по данным рынка Евросоюза и опыта маркетинга на 16.10.2010 г. с учетом НДС, составляла 33,6 долл. США на 1 кг Мо в концентрате. Расходный коэффициент молибденового концентрата КМо равен 1,03...1,05 на 1 кг Мо в ФМоГ. Условно цены ФМо 60 и ФМоГ приравняли к цене 38,5 долл. США/кг (цена на 16.10.2010 г.). Себестоимость передела металлургического концентрата приняли 250 долл. США на 1 т КМо с содержанием 57 % Мо.

Тогда на базовое содержание 100 % Мо будет затрачено

$$250/57 \cdot 100 = 438,6 \text{ долл./т.} \quad (8.18)$$

С учетом расходного коэффициента

$$438,6 \cdot (1,03 - 1,05) = 451,75 - 460,52 \text{ долл. США/т.} \quad (8.19)$$

Полная себестоимость производства губчатого ферромolibдена ФМоГ в пересчете на базовое содержание 100 % Мо составит

$$33,6 + 460,52/1000 = 34,06 \text{ долл. США/т.} \quad (8.20)$$

Прибыль от производства и реализации нового легирующего материала на основе молибдена составит

$$\Pi = \sum_{i=1}^n (\Pi_i - C_i) \cdot Q_i, \quad (8.21)$$

где  $\Pi_i$  - цена 1 кг молибдена в стандартном и губчатом ферромolibдене по курсу рынка Евросоюза;

$C_i$  - полная себестоимость производства губчатого ферромolibдена в пересчете на базовое содержание 100 % Мо;

$Q_i$  - объем производства (на 1000 кг).

$$\Pi = (38,5 - 34,06) \cdot 1000 = 4439,473 \text{ долл. США/т.} \quad (8.22)$$

Обобщенные показатели выплавки быстрорежущей стали с применением обожженного молибденового концентрата (КМо), стандартного плавного ферромolibдена ФМо60 и губчатого ферромolibдена ФМоГ взяты с использованием 349,3 т ФМоГ и расходных коэффициентов до и после внедрения новой технологии.

1) Экономия средств за счет снижения расхода легирующих элементов на 1 т стали Р6М5 при выплавке в дуговой печи ДСВ-18 рассчитана по формуле

$$\Xi_i = \frac{(\eta_1 - \eta_2)}{\beta_1} \cdot y_1 \cdot \Pi_1 + \frac{(z_1 - z_2)}{\beta_2} \cdot y_2 \cdot \Pi_2 + \frac{(l_1 - l_2)}{\beta_3} \cdot y_3 \cdot \Pi_3, \quad (8.23)$$

где  $\eta_1, z_1, l_1$  – расход хрома, молибдена и ванадия на тонну жидкой стали при выплавке с КМо, кг;

$\eta_2, z_2, l_2$  – расход хрома, молибдена и ванадия на тонну жидкой стали при выплавке с ФМоГ, кг;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  – доля хрома, молибдена и ванадия соответственно в ферросплавах;

$u_1, u_2, u_3$  – усвоение хрома, молибдена и ванадия из ферросплавов;

$C_1, C_2, C_3$  – стоимость феррохрома, ферромolibдена и феррованадия соответственно, долл.США/кг.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 = & (52,21 - 46,31) \cdot 0,95 \cdot 2,7 + (63,24 - 59,40) \cdot 0,97 \cdot 38,5 + \\ & + (28,79 - 24,85) \cdot 0,90 \cdot 27,98 = 783,103 \text{ долл.США} \end{aligned} \quad (8.24)$$

2) Затраты по увеличению стоимости ФМоГ по отношению с КМо

$$Z_1 = Z'_1 \cdot (C_2 - C'_2), \quad (8.25)$$

где  $Z'_1$  – расход молибдена, кг/т;

$C_2$  – стоимость ФМоГ, долл./кг Мо;

$C'_2$  – стоимость КМо, долл./кг Мо.

$$Z_1 = 22,37 \cdot (38,5 - 33,6) = 109,61 \text{ долл.США/т стали.} \quad (8.26)$$

3) Затраты по увеличению стоимости ФМоГ по отношению к ферромolibдену (ФМо60)

$$Z_2 = (Z'_2 - Z_1) \cdot (C_2 - C'_2), \quad (8.27)$$

где  $Z'_2$  – расход ФМоГ, кг/т;

$Z_1$  – расход КМо, кг/т;

$C_2, C'_2$  – стоимость ФМоГ и ФМо 60, долл./кг Мо.

$$Z_2 = (24,04 - 22,37) \cdot (38,5 - 38,5) = 0. \quad (8.28)$$

4) Суммарная эффективность при использовании ФМоГ вместе с КМо и ФМо 60 составляет

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 - Z_1 - Z_2 = 783,103 - 109,61 - 0 = 673,49 \text{ долл. США/т стали.} \quad (8.29)$$

5) Экономический эффект от использования 1 т губчатого ферромolibдена составляет

$$\mathcal{E}_3 = \frac{673,49 \cdot 1000}{24,04} = 28015,42 \text{ долл.США} \quad (8.30)$$

6) Экономический эффект от использования 1000 т губчатого ферромolibдена равен

$$\mathcal{E}_4 = 28015,41 \cdot 1000 = 28015415,14 = 28,015 \text{ млн. долл. США} \quad (8.31)$$

8.3 Экономическая целесообразность инновационного развития производства губчатого ферровольфрама в отечественной металлургии

Разработан технологический регламент производства губчатого ферровольфрама с заранее заданными потребительскими свойствами, его использование, в качестве легирующего материала раскрыло ряд факторов, которые не учитывались при оценке экономической эффективности, как при производстве, так и в области использования. К числу таких факторов, которые получили развитие в техническом решении ресурсо- и энергосбережение и которые оказывают влияние на ее эффективность, следует отнести: исключение использования в качестве восстановителя ценных порошков кремния и алюминия и замены их содержащими уголь отходами; исключение операции деления выплавляемых слитков на более мелкие куски и др., которые снижают себестоимость передела восстановления редких концентратов. При использовании губчатого вольфрама в качестве легирующего материала резко сокращается время растворения вольфрама в расплаве, который существенно снижает угар вольфрама и других легирующих элементов и раскислителей и существенно повышает производительность основных металлургических агрегатов, что в конечном счете снижает себестоимость плавильного передела.

В данной работе выполнена оценка сквозной экономической эффективности при получении губчатого ферровольфрама и его исполь-

зовании при выплавке быстрорежущей стали Р6М5 в дуговой электропечи ДСВ-25.

В расчетах учтены такие факторы, как снижение себестоимости получения нового материала из-за снижения энергетических расходов на технологию восстановления вольфрамового концентрата, использования, в технологии дешевых и распространенных восстановителей, уменьшение потерь за счет сублимации высших соединений окислов и повышения выхода годного. При использовании нового легирующего материала как легирующей добавки в расплав стали получают развитие такие факторы, как снижение расходных коэффициентов на передел плавления по вольфраму, хрому, молибдену и ванадию, за счет снижения окислительного потенциала расплава стали, удельных затрат технологической энергии, при повышении скорости усвоения вольфрама расплавом стали в 5-7 раз по сравнению со стандартным плавильным ферровольфрамом и др.

Таким образом, дано конкретное техническое решение по использованию губчатого ферровольфрама как легирующего материала по определению его экономической целесообразности требует использование не только обобщенных рекомендаций, но и учета оригинальных критериев сопоставления. К числу таких критериев относится расчет балансов по элементам, внесенным и усваиваемым при выплавке стали, и сравнение затрат элемента заданной шихтой с содержанием его в готовом металле (величина, обратная коэффициенту усвоения).

В этих условиях лучшим является расчет с использованием выше названных коэффициентов для определения баланса материалов шихты по сплавам, проведенным по базовой и новой технологиям. При выполнении расчетов использовалась методика, которая описана в работе [219], с конкретизацией соответствующих коэффициентов.

По результатам внедрения технологий производства и использования губчатого ферровольфрама ФВГ его рекомендуется применять вместо плавильного ферровольфрама марок ФВ70, ФВ75, ФВ65 и др. По ДСТ 17293-82 и вольфрамового концентрата по ДСТ213-73 марок КШ, КШИ, КМШ1...КМШ3.

Цена оксидного вольфрамового концентрата (исходное сырье для производства ФВГ), по данным рынка ЕС и опыта маркетинговых операций на отечественных заводах специальной сталей 16.10.2010 г. с учетом НДС составляла 25,66 долл. США за 1 кг W в концентрате. Расходный коэффициент вольфрамового концентрата КШИ равняется 1,07...1,09 кг на 1 кг W в ФВГ. Условно цены ФВ70 и ФВГ приравняли к цене 34,47 долл. США/кг (цена на 16.10.2010 г.). Себестоимость передела металлизации в процессе производства губчатого ферровольфрама принята 550 долл. США на 1 т ФВГ с содержанием 60% W.

Тогда на базовое содержимое 100% W будет потрачено

$$550/60 \cdot 100 = 916,67 \text{ долл. США/т.} \quad (8.32)$$

С учетом расходного коэффициента

$$916,67 \cdot (1,07-1,09) = 980,83-999,17 \text{ долл. США/т.} \quad (8.33)$$

Полная себестоимость производства губчатого ферровольфрама ФВГ в перечислении на базовое содержимое 100% W составит

$$25,66 + 999,17/1000 = 26,66 \text{ долл. США/т.} \quad (8.34)$$

Прибыль от производства и реализации нового легирующего материала на основе вольфрама составит

$$\pi = \sum_{i=1}^n (\pi_i - c_i) \cdot Q_i ; \quad (8.35)$$

где  $\pi_i$  – цена 1 кг вольфрама в стандартном и губчатом ферровольфраме;

$c_i$  – полная себестоимость производства губчатого ферровольфрама в перечислении на базовое содержание 100 % W;

$Q_i$  – объем производства (на 1000 кг)

$$\Pi = (34,46 - 26,66) \cdot 1000 = 7809,83 \text{ долл. США/кг.} \quad (8.36)$$

Обобщенные показатели выплавки быстрорежущей стали с применением обожженного вольфрамового концентрата (КШИ), стандартного плавленого ферровольфрама ФВ70 и губчатого ферровольфрама (ФВГ), взятые с использованием 66,3 т ФВГ и расходных коэффициентов до и после внедрения новой технологии.

1) Экономия средств за счет снижения затрат легирующих элементов на 1 т стали Р6М5К5 при выплавке в дуговой печи ДСВ-25 рассчитана по формуле

$$\mathcal{Z}_1 = \frac{z_1 - z_2}{\beta_1} \cdot y_1 \cdot \mathcal{C}_6 + \frac{z_2 - z_1}{\beta_2} \cdot y_2 \cdot \mathcal{C}_1 + \frac{z_3 - z_4}{\beta_3} \cdot y_3 \cdot \mathcal{C}_0 + \frac{z_4 - z_5}{\beta_4} \cdot y_4 \cdot \mathcal{C}_2 + \frac{m_1 - m_2}{\beta_5} \cdot y_5 \cdot \mathcal{C}_3; \quad (8.37)$$

где  $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$  – расход хрома, молибдена и ванадия, на тону жидкой стали при выплавке из КШИ, кг;

$n_1, z_1, l_1, \xi_1, m_1$  – расход хрома, молибдена и ванадия, на тону жидкой стали при выплавке из ФВГ, кг;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$  – часть хрома, молибдена и ванадия, соответственно в ферросплавках;

$y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$  – усвоение хрома, молибдена, ванадия, вольфрама и кобальта, из ферросплавов;

$\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3, \mathcal{C}_4, \mathcal{C}_5$  – стоимость феррохрома, ферромolibдена, феррованадия, ферровольфрама и кобальта металлического соответственно долл. США/кг.

После проведенных расчетов  $\mathcal{Z}_1 = 1544,48$  долл. США.

2) Затраты по увеличению стоимости ФВГ по отношению из КШИ

$$\mathcal{Z}_2 = Z_2 \cdot (\mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_1); \quad (8.38)$$

где  $Z_2$  – расход вольфрама, кг/т;  $\mathcal{C}_2$  – стоимость ФВГ, долл./кг W;  $\mathcal{C}_1$  – стоимость КШИ, долл./кг W.

$$\mathcal{Z}_2 = 23,44 \cdot (34,46 - 25,66) = 206,482 \text{ долл. США/т стали.} \quad (8.39)$$

3) Затраты по увеличению стоимости ФВГ касательно ферровольфрама

$$\mathcal{Z}_3 = (Z_3 - Z_1) \cdot (\mathcal{C}_1 - \mathcal{C}_2); \quad (8.40)$$

где  $Z_3$  – расходы ФВГ, кг/т;  $Z_1$  – расходы КШИ, кг/т;  $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$  – стоимость ФВГ и ФВ60, долл./кг W.

$$\mathcal{Z}_3 = (24,04 - 23,44) \cdot (34,46 - 34,46) = 0. \quad (8.41)$$

4) Суммарная эффективность при использовании ФВГ вместе с КШИ и ФВ70 составляет

$$\mathcal{Z}_4 = \mathcal{Z}_1 - \mathcal{Z}_2 - \mathcal{Z}_3 = 1544,48 - 206,482 - 0 = 1337,99 \text{ долл. США/т стали.} \quad (8.42)$$

Округлено 1100 долл./т стали.

5) Экономический эффект от использования 1000т губчатого ферровольфрама составляет

$$\mathcal{Z}_5 = \frac{1337,99 \cdot 1000}{24,04} = 55657,11 \text{ долл. США} \quad (8.43)$$

Технология получения и использования губчатого ферровольфрама методом порошковой металлургии, которая отличается от традиционных ферросплавов на основе вольфрама металлургической плавки гибкостью и экономичностью. Рассчитанная на использование относительно дешевых и распространенных восстановителей, и получение продукта с качественно новыми технологическими свойствами: скоростью усвоения вольфрама в расплаве стали в 5...7 раз выше, чем из стандартного аналога. Это позволяет снизить утар других элементов из расплава стали на 4...7% (молибдена, хрома, ванадия). Выполненные расчеты экономической эффективности использования нового легирующего материала как легирующей добавки вольфрама при выплавке быстрорежущих сталей в дуговой печи в ценах Лондонской биржи на 09.03.2011 подтверждают высокую эффективность и перспективность расширения объемов внедрения.

8.4 Ресурсо- и энергосбережение в региональной экономической политике на примере утилизации легирующих элементов из техногенных отходов производства прецизионных сплавов

Сущность нового технического решения заключается в достижении в лигатуре базового содержания никеля 60...85% (мас.) с оптимальным соотношением распространенных активных элементов (алюминий, титан, кремний, цирконий, и др.) и некоторых дополнительных тугоплавких элементов (молибден, вольфрам, кобальт, и т. д.) [233]. Испытанные разработки могут быть реализованы на плавильных мощностях металлургии, которые высвобождаются без любых конструктивных доработок, что открывает перспективу внедрения многих технологических проектов без использования значительных капитальных вложений [234]. При этом должны учитываться такие внешние факторы, как форма присутствия элементов в отходах, наличие и концентрация сопутствующих вредных примесей, которые снижают практическую ценность тугоплавких элементов и др. Сумма годового экономического эффекта от внедрения одного отдельно взятого технического решения относительно получения и использования новых составов лигатур вместо традиционно употребляемого металлического никеля и кобальта высокой чистоты при производстве прецизионных сплавов на никелевой основе определяется по формуле (8.44) [235]

$$E = \sum_{i=1}^n [E_{i, \text{м.л.}} + E_{i, \text{р.}} + E_{i, \text{л.}} + E_{i, \text{ф.}}] \cdot G, \quad (8.44)$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  – количество вариантов получения и использования лигатур, которые отличаются разным содержанием легирующих и активных элементов;

$E_{i, \text{м.л.}}$  – сумма экономии соответствующих расходов на материалы шихты при производстве прецизионных сплавов, д. ед./т;

$E_{i, \text{р.}}$  – сумма экономии соответствующих легирующих элементов и раскислителей за счет снижения угара на последующих переработках (расходных коэффициентов), д. ед./т;

$E_{i, \text{л.}}$  – сумма экономии за счет сокращения технологических расходов (топлива, энергии, воды, и тому подобное) при снижении тем-

пературы плавления и увеличения скорости растворения тугоплавких элементов в расплаве сплава, д. ед./т;

$E_{i, \text{ф.}}$  – экономия за счет изменения внешних факторов и их влияния на увеличение скорости оборота оборотных средств, д. ед./т;

$G_i$  – годовой объем производства  $i$ -го прецизионного сплава с применением нового вида комплексного материала, т.

Расчет суммы экономии материалов шихты на плавку прецизионного сплава осуществляли по формуле (8.58)

$$E_{\text{м.л.}} = \sum_{i=1}^m Q_i \sum_{j=1}^{\beta} (X_{0i} - X_{ij}) \cdot C_j, \quad (8.45)$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, m$  – количество сравниваемых марок прецизионных сплавов;

$j = 1, 2, 3, \dots, \beta$  – количество видов материалов шихты на плавку;

$Q_i$  – объем производства  $i$ -й марки прецизионного сплава после внедрения технологии выплавки с использованием лигатуры, т;

$X_{0i}, X_{ij}$  – затраты материалов шихты до и после внедрения выплавки сплава с применением лигатуры на  $i$  т сплава, т;

$C_j$  – цена каждого компонента шихты, д. ед./т.

При прочих равных условиях выплавки прецизионных сплавов на никелевой основе, легированных жидкими элементами, определить эффективность их производства будут цена и технологические свойства никеля и других тугоплавких элементов. Поэтому при расчете сквозной экономической выгоды необходимо учитывать резервы повышения экономии на стадии получения легирующих материалов на основе никеля, легированных молибденом и другими элементами. Расчеты можно осуществить по формулам (8.46, 8.47)

$$C_j = (P_j + C_j), \quad (8.46)$$

$$P_j = \sum_{i=1}^n C_{0i} \cdot K_i \cdot K_j, \quad (8.47)$$

где  $P_j$  – прибыль, которую получают при производстве лигатуры на основе легированных отходов, д. ед./т;

$C_j$  – полная себестоимость производства этой лигатуры, д. ед./т;

$C_{0i}$  – цена отдельно взятого стандартного компонента шихты,

полученного за действующими технологиями (например, металлический никель, молибдену, хрому и т. д.), д. ед./т;

$K_1$  - коэффициент, который учитывает повышение уровня использования каждого элемента при введении их в расплав лигатуры;

$K_2$  - коэффициент, который учитывает технологические преимущества комплексной лигатуры в сравнении с использованием каждого металлического элемента отдельно (повышение скорости растворения в расплаве, снижение температуры расплава и другое).

Для анализа оценки величины получаемой прибыли при наличии оригинальной и достаточно надежной технологии выплавки лигатуры из отходов на никелевой основе, легированных тугоплавкими элементами, с целью использования ее при получении прецизионных сплавов целесообразно учесть нетрадиционные факторы, которые материализовались при формировании структуры себестоимости за статьями. Тогда полную себестоимость выплавки лигатуры в общем виде можно получить по формуле (8.48) [235]

$$C_i = C_{i,в} + C_{i,п} + C_{i,н}, \quad (8.48)$$

где  $C_{i,в}$  - расходы по статье "слано в производство", д. ед./т;

$C_{i,п}$  - расходы на переработку с учетом расходов на аренду основных фондов и вспомогательного оборудования, д. ед./т;

$C_{i,н}$  - накладные расходы, д. ед./т.

С учетом технологических факторов получим формулу (8.49) [235]

$$C_i = \{ (C_{i,в} + C_{i,п} + C_{i,н}) [ (\eta \cdot y_{\eta}) + (z_{p-\sigma} \cdot y_z) + (L_{i-1} \cdot y_L) ] \} \cdot K_1 \cdot \omega, \quad (8.49)$$

где  $\eta$  - базовое содержание ведущего легирующего элемента в отходах производства, % (мас.);

$y_{\eta}$  - уровень усвоения ведущего легирующего элемента лигатурой из отходов;

$z_{p-\sigma}$  - концентрация соответствующих элементов:  $P = 1, 2, 3$ , о тугоплавких и других полезных элементов в отходах производства % (мас);

$y_L$  - уровень усвоения сопутствующих  $p = 1, 2, 3, \dots, \sigma$  элемент-

тов лигатурой из отходов;

$L_{i-1}$  - концентрация активных элементов (или раскислителей) в отходах или компонентов шихты на выплавку лигатуры;

$y_L$  - степень усвоения активных элементов (или раскислителей) при выплавке лигатуры;

$K_2$  - коэффициент, который учитывает концентрацию вредных или полезных примесей, которые повышают или снижают потребительские свойства лигатуры;

$\omega$  - выход пригодной лигатуры.

Эта формула дает возможность определить себестоимость получения лигатуры, комплекса легирующих и активных элементов, в лигатуре на основе никеля, полученного из высококонцентрированных отходов, в отличие от пропорциональной себестоимости исключения каждого элемента при комплексной переработке рудного сырья или утилизации ценных компонентов из уловленной пыли. Расчеты осуществляются по формуле (8.50)

$$E_{i+1} = T_{i+1} \cdot T_{i2}, \quad (8.50)$$

где  $i=1, 2, 3, \dots$  - количество вариантов технологии выплавки прецизионных сплавов, которые отличаются составом материалов шихты, способом их введения, технологическими агрегатами, для их осуществления;

$T_{i+1}$ ,  $T_{i2}$  - технологические расходы на производства прецизионных сплавов без и с использованием лигатуры по вариантам, д. ед./т.

В этой статье расходов наиболее определяющими являются показатели снижения расходов технологического топлива (электроэнергии), воды, шлакообразующих добавок и флюсов. Это обеспечивается технологическими преимуществами лигатуры в сравнении с отдельно взятыми компонентами шихты на плавку. Экономия за счет снижения угара легирующих элементов и раскислителей при выплавке может быть определена по формуле (8.51)

$$E_{i,у} = B_1 - B_2, \quad (8.51)$$

где  $B_1$ ,  $B_2$  - расходы на легирующие и раскисляющие элементы при выплавке прецизионных сплавов до и после внедрения лигатуры,

д. ед./т.

Подставляя конкретные выражения действующих факторов, в этом случае получим формулу (8.52)

$$E_{3,7} = [(B_1' \cdot y_0' + B_2' \cdot y_2' + B_3' \cdot y_1') - (B_1'' \cdot y_0'' + B_2'' \cdot y_2'' + B_3'' \cdot y_1'')] \quad (8.52)$$

где  $B_1'$  – стоимость никелевой основы в сплаве при использовании металлического никеля, д. ед./т;

$y_0'$  – уровень перехода никеля в сплав, часть ед.;

$B_2'$  – стоимость других легирующих элементов при использовании их в металлическом виде, д. ед./т;

$y_2'$  – уровень усвоения других легирующих элементов прецизионным сплавом, часть ед.;

$B_3'$  – стоимость чистых раскислителей при выплавке сплава;  $y_1'$  – расходные коэффициенты раскислителей при выплавке сплава по базовой технологии, т/т;

$B_1''$ ,  $B_2''$ ,  $B_3''$  – затраты на никелевую основу, легирующие элементы и раскислители, в случае использования лигатуры для выплавки прецизионного сплава, д. ед./т;

$y_0''$ ,  $y_2''$ ,  $y_1''$  – уровень использования (усвоения) никелевой основы, легирующих элементов и раскислителей при выплавке сплава из лигатуры, соответственно.

Ожидаемая экономия за счет изменения внешних факторов может быть рассчитана с помощью коэффициентов, которые учитывают скорость оборота оборотных средств, конъюнктуру рыночных цен и других неучтенных факторов. Это стало возможным при значительной сумме сквозной экономии расходов (около 60...70 %) с использованием новой эффективной технологии переработки высококонцентрированных отходов в комплексный материал, который дает возможность исключить использование ценных никеля, молибдена и других элементов.

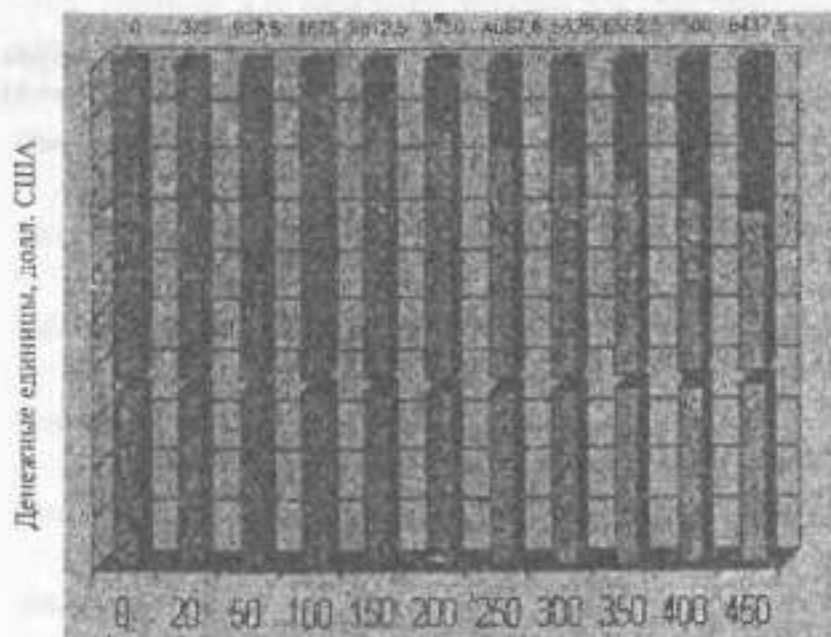
Величина этой экономии может быть рассчитана по формуле (8.53)

$$E_{1,4} = C_1 - C_2 \quad (8.53)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – цены прецизионного сплава изготовленного с использованием чистых элементов и комплексной лигатуры, полученной на основе отхо-

дов соответственно, д. ед./т.

На рисунке 8.1 показана динамика снижения себестоимости переработки выплавки прецизионных сплавов типа 29НК с использованием лигатуры на основе техногенных отходов. Цену прецизионного сплава, изготовленного с использованием комплексной лигатуры, полученной на основе отходов, определяем по формуле (8.54)



Расходные коэффициенты использования лигатуры, кг/т сплаву

■ - Себестоимость выплавки, ■ - Снижение себестоимости

Рисунок 8.1 – Динамика снижения себестоимости (долл. США/т) выплавки прецизионных сплавов типа 29НК с использованием лигатуры, полученной на основе техногенных отходов

$$C_2 = B_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (8.54)$$

где  $B_0$  – общие расходы на производство и реализацию прецизионного сплава, полученного с использованием комплексной лигату-

ры, д. ед./т;

$K_1$  - коэффициент, который учитывает самую вероятную оценку оптовой на прецизионный сплав в условиях рынка;

$K_2$  - коэффициент, который учитывает скорость оборота оборотных средств в условиях прямых договорных снабжений;

$K_3$  - коэффициент других неучтенных факторов.

Самые вероятные значения получаемой экономии брали меньше чем 1 (в пределах 0,95...0,98).

Наиболее приемлемые пределы расхода комплексной лигатуры при выплавке прецизионного сплава 29НЖ находятся в пределах от 20 до 450 кг/т сплава.

#### Список использованных источников

1. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / Гасик М.И., Лякошев Н.П., Емлин Б.И. - М.: Металлургия. - 1988. - 784с.
2. Зеликман А.Н. Молибден / Зеликман А.Н. - М: Молибден. - 1970. - 440с.
3. Гольдштейн М.И. Специальные стали / Гольдштейн М.И., Грячев С.В., Векслер Ю.Г. - М.: Металлургия. - 1985. - 408с.
4. Меськин В.С. Основы легирования стали / Меськин В.С. - М.: Металлургия. - 1964. - 684с.
5. Еднерал Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Еднерал Ф.П. - М.: металлургия. - 1977. - 448с.
6. Чуйко Н.М. Теория и технология электроплавки стали / Н.М. Чуйко, А.Н. Чуйко. - Киев-Донецк «Винца школя»- 1983.- 248с.
7. Савицкий Е.М. Металловедение вольфрама / Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. - М.: Металлургия.- 1978.- 224с.
8. Выплавка быстрорежущей стали Р6М5 с применением молибденового концентрата / И.Х. Кутуев, Ф.В. Мурин, К.П. Баканов [и др.] // Сталь.- 1975.- № 1.- С. 40-42.
9. Организация промышленного производства быстрорежущей стали методом порошковой металлургии / А.И. Гиммельфарб, В.Б. Акименко [и др.] // Сталь. - 1981. - №1. - С. 79-83
10. Uslechtilé Nastrojové Oceli. Pold, Treti dopl. vydani // Poldi - spojene ecclarmy Narodni poduik. - Kladno, 1993, - 52s.
11. Pulvermetallurgie Sinter - und Verbundwerkstoffe / Von einem Autorenkollektive Herausgegeben von Prof. Dr.- Ing. habil. Werner Schatt

// VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. - 1977. - 519s.

12. Григорьев С.М. Экономическая эффективность утилизации отходов сталеплавильных переделов методами порошковой металлургии / С.М. Григорьев, А.Н. Пивень / Малоотходные технологические процессы и сокращение промышленных выбросов в металлургической промышленности: Тез. докл. Республ. научн.-техн. конф. // Запорожье. - 1989. - С. 83.

13. Григорьев С.М. Совершенствование технологии легирования стали / С.М. Григорьев, Н.Т. Зозерный, А.Н. Попов // Республ. конф. "Разработка, производство и применение инструментальных материалов". Тезисы докладов. - К.: Наукова думка, 1982. - С. 81.

14. Чумарова И.В. Производство феррохрома за рубежом / И.В. Чумарова // Ферросплавное производство. - Черметинформ., 1982. - Вып. 2. - С. 40.

15. Производство коррозионноустойчивых сталей с использованием газокислородных и вакуумных установок / А.А. Тимофеев, И.В. Нехлюдов, А.П. Ширкомонстов [и др.] // Сталеплавильное производство. - М.: Черметинформ., 1988. - Вып. 2. - 27с.

16. Архипенкова Е.Н. Современное состояние и основные направления экономики некоторых легированных материалов / Е.Н. Архипенкова, С.М. Григорьев - Запорож. индустр. ин-т. - Запорожье, 1991. - 20с. - (Деп. в УкрНИВНТИ 07.05.91, № 631).

17. Новые металлизированные и плавленые материалы из отходов производства для легирования и раскисления быстрорежущих сталей / М.П. Ревун, С.М. Григорьев, В.Г. Кирилленко [и др.] - Информ. листок ВЦНТИ. - Запорожье, ЗНИИ. - 1990. - 4с.

18. Шуберт Г. Подготовка металлических вторичных материалов

(ресурсы, классификация, измельчение): Пер. с нем. / Г. Шуберт. - М.: Металлургия, 1989. - 360с.

19. Development of a pyrometallurgical technique to recycle stainless steel wastes / Higley L.W., Neumeier L.A., Fine M.M., Nartma J.C., "Conserv. and Recycl.", 1979. - 3 N. - 53-62.

20. Ляпунов А.И. Современное состояние и пути развития производства быстрорежущих сталей в СССР и за рубежом / А.И. Ляпунов, А.И. Апарова // Металловедение и термообработка. - М.: Черметинформация, 1982. - Вып. 2. - 29с.

21. Резниченко А.В. Комплексное использование сырья - фундаментальная проблема металлургии / А.В. Резниченко // Изв. АН СССР. Металлы. - 1987. - №5. - С. 26-27.

22. Гудим Ю.А. Экономия дефицитных и дорогостоящих материалов при выплавке стали / Ю.А. Гудим, Ц.М. Кадмаев, Л.Я. Рудашевский // Чер. металлургия; Бюл. НТИ, - 1985. - №11. - С. 3-14.

23. Воронов В.А. Выплавка коррозионноустойчивых сталей в 100-т электродуговых печах с применением углеродсодержащих материалов / В.А. Воронов, Г.П. Лоцман, В.П. Даниленко // Металлург. - 1988. - №2. - С. 34-35.

24. Кадарметов Н.Х. Производство углеродистого феррохрома // Ферросплавное производство / Н.Х. Кадарметов. - М.: Черметинформ., 1983. - вып.1. - 28с.

25. Спириин С.А. Применение среднеуглеродистого феррохрома ФХ400 для легирования хромосодержащих сталей / С.А. Спириин, Е.И. Арзамасцев, С.З. Раковец // Черная металлургия; Бюл. НТИ. - 1986. - №1. - С. 48.

26. Выплавка коррозионноустойчивой стали с присадкой высоко-

углеродистого феррохрома в кипящую ванну / В.П. Немченко, Р.Ф. Максотов, Л.М. Тункель [и др.] // Сталь. - 1988. - №12. - С. 28-29.

27. Выплавка конструкционной стали одношлаковым процессом / С.Л. Чистяков, С.М. Черепанов, В.В. Рябов [и др.] // Сталь. - 1985. - №8. - С. 34-35.

28. Гавриленко Ю.В. Производство коррозионностойкой стали в 100-т электропечах одношлаковым процессом / Ю.В. Гавриленко, Б.Я. Болдаев, А.В. Шуритин // Сталь. - 1989. - №2. - С. 44-46.

29. А.с. 846569 СССР, МКН<sup>6</sup> С21С 5/52. Способ рафинирования нержавеющей стали / Ц.Л. Кашман, Л.Я. Рудашевский, В.С. Галин [и др.] - № 2844986/22-02; Заявл. 29.11.79; Опубл. 15.07.81 // Открытия. Изобрет. - 1981. № 26. - С. 130.

30. Туровский В.М. Влияние конструкции дутьевых устройств на эффективность продувки при производстве нержавеющей стали в дуговых печах / В.М. Туровский, Е.И. Кадников // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1977. - №4. - С. 48-51.

31. Зубарев А.С. Окисление хрома в процессе обезуглероживания металла / А.С. Зубарев, А.И. Косырев // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1989. - №1. - С. 47-49.

32. Промышленное усвоение хрома при выплавке конструкционных сталей / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим, Ц.Л. Кашман [и др.] // Сталь. - 1985. - №7. - С. 31-32.

33. Выплавка коррозионностойкой стали с использованием кокса / В.А. Воронов, В.П. Денисенко, Г.П. Лотман [и др.] // Сталь. - 1987. - №12. - С. 28-29.

34. Карпунина М.С. Пути повышения эффективности использования легирующих материалов на основе хрома в производстве спе-

циальных сталей / М.С. Карпунина // В сб. «Экономика: проблемы теории та практики», вып. 76. - Днепропетровск: ДНУ. - 2001. - С. 105-107.

35. Повышение эффективности выплавки коррозионностойких сталей в 20-т дуговых печах / В.А. Воронов, В.А. Шемчук, В.И. Черкас [и др.] // Металлург. - 1988. - №5. - С. 36-39.

36. Совершенствование технологии выплавки нержавеющей стали / В.П. Денисенко, А.В. Черный, Г.А. Шматко [и др.] // Металлург. - 1988. - №6. - С. 47-48.

37. Боровский В.М. Способы повышения качества специальных сталей / В.М. Боровский, И.Д. Лысенко // Черная металлургия; Бюл. НТИ. - 1990. - №9. - С. 7-14.

38. Переработка нестандартных отходов легированных сталей за рубежом // Подготовка лома черных металлов. - М: Черметинфор., 1984. - Вып. 1. - 11с.

39. Навтанович Н.Л. Экстракционные процессы - новое направление в сбережении ресурсов в производстве кобальта / Н.Л. Навтанович, Л.С. Лутова, Г.И. Онищева // Разработки и внедрение ресурсосберегающих технологических процессов в никель-кобальтовом производстве: Сб. науч. тр. - Л.: Гипроникель, 1988. - С. 49-52.

40. Навтанович Л.М. Состояние технологии кобальтового производства в СССР и задачи усовершенствования / Л.М. Навтанович, Л.С. Лутова // Исследования в области технологии производства никеля и кобальта: Сб. науч. тр. - Л.: Гипроникель, 1986. - С. 76-81.

41. Коврижных Е.Е. Совершенствование технологии переработки вторичного сырья на предприятиях кобальт-никелевой промышленности / Е.Е. Коврижных, Е.Н. Орлова // Исследования в области техно-

логии производства никеля и кобальта: сб. науч. тр. - Л.: Гипроникель, 1986. - С. 116-121.

42. Грань Н.И. Безотходная технология электроплавки медноникелевого агломерата / Н.И. Грань // Исследование в области технологии производства никеля и кобальта: Сб. науч. тр. - Л.: Гипроникель, 1986. - С. 45-57.

43. Соколов В.М. Выплавка никельсодержащих лигатур для качественных сталей / В.М. Соколов, Л.А. Ковальчук, В.П. Осипов // Черная металлургия; Бюл. НТИ. - 1988. - №12. - С. 22-23.

44. Коврижных Е.Е. Состояние и перспективы технического прогресса в никель-кобальтовой промышленности / Е.Е. Коврижных, А.С. Грипас // Современные тенденции развития технологии никель-кобальтового производства: Сб. науч. тр. - Л.: Гипроникель, 1989. - С. 5-13.

45. Габриелов И.П. Переработка отходов легированной стали / И.П. Габриелов, Л.А. Рапопорт, В.Ю. Слободкин // Сталь. - 1989. - №11. - С. 39-41.

46. Гудим Ю.А. О влиянии раздельной продувки ванны дуговой печи кислородом и аргоном и развитие процесса обезуглероживания высоколегированного расплава / Ю.А. Гудим, Д.Я. Поволоцкий, А.М. Шумалов // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1981. - №10. - С. 44-47.

47. Мошкевич Е.И. Пути утилизации легированных отходов / Е.И. Мошкевич // Сталь. - 1989. - №6. - С. 32-35.

48. Павлицев В.Б. Использование шиховального шлама при выплавке коррозионноустойчивых сталей / В.Б. Павлицев, Г.Д. Сало, М.Д. Держалин // Сталь. - 1985. - №10. - С. 42-43.

49. Поволоцкий Д.Я. Экономия легирующих материалов при вы-

плавке хромомарганцевых сталей / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим, В.И. Гернер // Сталь. - 1986. - №12. - С. 50-52.

50. Заявка 57-13606, Япония, МКИ<sup>4</sup> С21С 5/56. Способ производства сырья для сталеплавильного производства из отходов / Сан Ниппон Сэйтэцу К.К. - Заявл. 05.04.73 // Изобретения в СССР и за рубежом; Реф. информ. - 1982. - №10. - С. 27.

51. Новости черной металлургии за рубежом // Экономика, организация производства и труда в черной металлургии. - М.: Черметинформация, 1980. - Вып. 10-11. - С. 1-4.

52. Tomonori Kuwano The recovery of valuable metals from waste materials produced as by-products in the stainless steel production process / Kuwano Tomonori, Kameyama Teruhiko // "SEAFI Conf. Resour. Effic. Iron and steel, 1979", Singapore, 1979, 1-7.

53. Использование вторичного сырья с высоким содержанием легирующих элементов для выплавки и внепечной обработки стали // Производство стали и ферросплавов, огнеупорное производство и подготовка лома черных металлов. - М.: Черметинформ., 1987. - Вып. 29. - 11с.

54. Семенов О.А. Извлечение металлов из металлосодержащих отходов / О.А. Семенов, О.Л. Бондаренко // Подготовка лома для черных металлов. - М.: Черметинформ., 1983. - Вып. 2. - 30с.

55. Использование стружки при выплавке стали в конвертере / Г.А. Крикевский, В.Д. Федоренко, Г.Ф. Кулагин [и др.] // Сталь. - 1989. - №11. - С. 40-44.

56. Волков Е.А. Производство легированной стали методом электрошлакового переплава стружки / Е.А. Волков, А.Г. Шалимов // Сталь. - 1989. - №12. - С. 27-29.

57. А.с. 655727 СССР, МКИ<sup>1</sup> C21C 5/52. Способ переплава металлошихты / В.Г. Иванов, А.Г. Перевязко, В.И. Косенко [и др.] - № 24146 71/22-02; Заявл. 25.10.76; Оpubл. 05.04.79 // Открытия. Изобрет. - 1979. - №13. - С. 96.

58. А.с. 1470806 СССР, МКИ<sup>1</sup> C22C 38/22, B22F 1/00. Шихта на основе порошка из стружки хромистой подшипниковой стали для получения спеченного материала / В.Ю. Дорофеев, А.Н. Атрас, А.И. Дергунов [и др.] - № 4281916/23-02; Заявл. 13.07.87; Оpubл. 07.04.89 // Открытия. Изобрет. - 1989. - № 13. - С. 125.

59. Кемпбел Дж. Современная общая химия / Дж. Кемпбел. - М.: Мир, 1975. - Т. 2. - 480с.

60. Петров Н.В. Современная проблема термодинамики / Н.В. Петров, И.П. Бранков. - М.: Мир, 1986. - 288с.

61. Эллиот Д.В. Термохимия сталеплавиельных процессов: Пер. с англ. / Д.В. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. - М.: Metallurgy, 1969. - 262с.

62. Бондаренко Б.И., Восстановительно-обезуглероживающий обжиг металлических порошков / Б.И. Бондаренко, Н.П. Курганский, В.Ф. Пекач. - К.: Наукова думка, 1991. - 325с.

63. Богданов Л.И. Восстановление железных руд: Пер. с нем / Л.И. Богданов, Г.Ю. Энгель. - М.: Metallurgy, 1971. - 520с.

64. Развитие бескоксовой металлургии / Н.А. Тулин, В.С. Кудрявцев, А.С. Пчелкин [и др.] - М.: Metallurgy, 1987. - 328с.

65. Острик П.Н. Термодинамика процесса науглероживания железной губки / П.Н. Острик, М.М. Гасик, С.Н. Белан // Физико-химические исследования малоотходных процессов в электрометаллургии. - М.: Наука, 1986. - С. 226-227.

66. Straube Harald Die Verwendung von Molybdänoxide als legierungsträger bei der Eisen-und Stahlherstellung "Klempzig Fachber", 1968, 76, N5, p. 307-311.

67. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.М. Шеболдаев. - М.: Metallurgy, 1976. - 360с.

68. Елютин В.П. Высокотемпературные материалы, Ч.1. / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов. - М.: Metallurgy, 1972. - 264с.

69. Железные порошки. Технология, состав, структура, свойства, экономика / В.Б. Акименко, В.Я. Буланов, В.В. Рукин [и др.] - М.: Наука, 1982. - 264с.

70. Острик П.Н. Влияние углеродистых восстановителей на кинетику восстановления окислов железа / П.Н. Острик, Н.Ф. Колесник, Б.Г. Чуб // Metallurgy и коксохимия. - К.: Техника, 1970. - Вып. 19. - С. 3-7.

71. Рукин В.В., Сажаемое железо / Ж.И. Дзенеладзе, П.Н. Острик В.В. Рукин. - М.: Metallurgy, 1986. - 104с.

72. Симонов В.К., Некоторые кинетические закономерности прямого и комбинированного восстановления агломерата / В.К. Симонов, Л.Н. Руденко, С.Т. Ростовцев // Metallurgy и коксохимия. - К.: Техника, 1965. - Вып. 1. - С. 22-29.

73. Попов А.Н. Исследование физико-химических закономерностей восстановления брикетированной железной окалины конвертированным природным газом и древесным углем: Дис. канд. техн. наук. 05.16.02. / А.Н. Попов. - К., 1973. - 177с. - Машиннопись.

74. Еленков Л.П. Производство железного порошка на Днепровском алюминиевом заводе им. С.М. Кирова / Л.П. Еленков, Л.П. Горо-

диров. - Запорожье, 1961. 11с. - (Информ. листок ЦБТИ Запорожье. / СНХ; №68-239).

75. Кондратьев Ю.В. Производство железного порошка восстановлением окалины конвертированным природным газом / Ю.В. Кондратьев, И.Д. Радомыльский // Машиностроение и приборостроение: Бюл. НПИ. - 1957. - №5. - С. 5-6.

76. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов / С.Т. Ростовцев. - М.: Металлургияиздат, 1956. - 516с.

77. Механизм углеродического восстановления окислов металлов / С.Т. Ростовцев, В.К. Симонов, А.К. Ашин [и др.] // Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Наука, 1970. - С. 24-31.

78. Руденко Л.Н. Методика исследования комплексного восстановления рудных материалов и восстановления газами с участием побочных реакций / Л.Н. Руденко, В.К. Симонов, С.Т. Ростовцев // Новые методы исследования процессов черных металлов. - М.: Наука, 1974. - С. 31-35.

79. Термодинамические особенности восстановления вольфрама в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / С.М. Григорьев, Г.А. Колобов, В.И. Иванов [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2006. - №14. - С. 104-109.

80. Получение металлизированного молибденового концентрата из брикетированной шихты и его использование при выплавке стали / С.М. Григорьев, В.Б. Акименко, А.Н. Попов [и др.] // Сталь. - 1983. - №8. - С. 79-81.

81. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr-O и Fe-Ni-Cr-O / А.А. Попов, П.Н. Острик, И.В. Волков [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1987.

- №8. - С. 1-4.

82. Колин Дж. Смителле. Вольфрам. Пер. с англ. Под ред. Р.Б. Котельникова / Колин Дж. Смителле. - М.: Металлургия. - 1983. - 414с.

83. Некоторые фазовые превращения при различных способах восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, В.И. Бабенко [и др.] // Сталь. - 1988. - №10. - С. 92-94.

84. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / [В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, И.В. Шурилов и др.] - М.: Металлургия, 1974. - 288с.

85. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. - М.: Металлургия. - 1973. - 608с.

86. А.с. 670618 СССР, МКИ<sup>2</sup> С21С 5/52. Способ выплавки быстрорежущей стали / Н.Т. Заозерный, А.И. Хитрик, А.М. Швец [и др.]. - № 2486310/22-02; Заявл. 06.05.77; Опубл. 30.06.79 // Открытия. Изобрет. - 1979. - №24. - С. 88.

87. Григорьев С.М. Техничко-экономические показатели развития металлургии губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата / С.М. Григорьев // Черные металлы. - 2005. - №3. - С. 26-29.

88. Математическое моделирование основных параметров технологии получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденосодержащих прецизионных сплавов / С.М. Григорьев, Т.Н. Нестеренко, И.Е. Лукошников [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 2004. - №9. - С. 44-51.

89. Острик П.Н. Особенности термодинамики, кинетики и механизма восстановления триоксида молибдена в присутствии железа /

П.Н. Острик, М.М. Гасик // Кинетика, термодинамика и механизм процесса восстановления. - М.: Черметинфор., 1986. - Ч.1. - С. 58-59.

90. Острик П.Н. Термодинамика восстановления и жаростойкообразования в системах Me-C-O-H / П.Н. Острик, М.М. Гасик, А.А. Попов // Физико-химия процессов восстановления металлов. - Днепропетровск.: ДМетИ. - 1988. - С. 4.

91. Бондаренко Б.И. Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах / Б.И. Бондаренко. - К.: Наукова думка, 1980. - 380с.

92. Острик П.Н. Metallургия губчатых и порошковых лигатур / П.Н. Острик, М.М. Гасик, В.Д. Пирог. - К.: Техника, 1992. - 128с.

93. Острик П.Н. Термодинамика взаимодействия в системе W-C-O / П.Н. Острик, М.М. Гасик // Проблема научно-технического процесса электротермии неорганических материалов. - Днепропетровск.: ДМетИ, 1989. - С. 123.

94. Гасик М.М. Термодинамическое исследование равновесия углерод-кислород в жидком железе / М.М. Гасик, М.И. Гасик // Известия АН СССР. Металлы. - 1985. - №3. - С. 22-30.

95. Мальцев М.В. Вакуумная металлургия металлов и твердых сплавов / М.В. Мальцев, Л.И. Клячко, И.Д. Доронькин. - М.: Металлургия, 1981. - 272с.

96. Сплавы молибдена / [П.Н. Моргунова, В.А. Бояршинов, Б.А. Клышн и др.]. - М.: Металлургия. - 1975. - 381с.

97. Залихан А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Залихан. - М.: Металлургия, 1980. - 328с.

98. Гарина И.М. Современное состояние производства железных и легированных порошков за рубежом / И.М. Гарина // Черная метал-

лургия. Бюл. НТИ. - 1982. - №9(917). - С. 2-21.

99. Такахата Дзир. Сырье для производства легированных сталей / Такахата Дзир // Молибден. Токио: Токусюко Снем, 1981. - №11(30). - С. 30-33.

100. Есин О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. Реакции между газообразными и твердыми фазами. - 2-е изд., испр и доп. / О.А. Есин, П.В. Гельд. - Свердловск: Metallургияиздлит, 1962. - 671с.

101. Механизм начальных стадий взаимодействий окислов тугоплавких металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков [и др.] // Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Наука, 1970. - С. 32-39.

102. Елютин В.П. Связь химической активности окислов металлов с их физическими свойствами / В.П. Елютин, А.В. Манухин, Ю.А. Павлов // Физическая химия окислов металлов. - М.: Наука, 1981. - С. 182-188.

103. Григорьев С.М. Совершенствование технологии металлизации оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, В.П. Коляда // Сталь. - 1994. - №7. - С. 36-38.

104. Григорьев С.М. Совершенствование углетермического восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, В.П. Коляда // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1994. - №9. - С. 22-25.

105. Елютин В.П. Электропроводность и термическое расширение окислов ванадия, молибдена, вольфрама / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.И. Шулёпов // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1961. - №7. - С. 12-17.

106. Поволоцкий Д.Я. Электрометаллургия стали и ферроспла-

вов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, М.А. Рысс. - М.: Металлургия. - 1974. - 550с.

107. Дуррер Р. Металлургия ферросплавов: Пер. с нем. / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. - М.: Металлургия, 1976. - 480с.

108. Шевелев Л.Н. Мировое производство стали в 1997 г. / Л.Н. Шевелев // Электрометаллургия. - 1998. - №0. - С. 38-42.

109. Кисырев Л.К. Состояние и перспективы развития электрометаллургического производства стали / Л.К. Кисырев, А.Г. Шалимов, В.А. Салютин // Сталь. - 1991. - №6. - С. 33-35.

110. Сидоров М.И. Структурная перестройка черной металлургии: сущность проблемы и пути их решения / М.И. Сидоров // Экономика Украины. - 1994. - №2. - С. 43-47.

111. Шалимов А.Г. Черная металлургия в России и в СНГ в XXI веке / А.Г. Шалимов // Сталь. - 1994. - №12. - С. 4-8.

112. Шевелев Л.Н. Конъюнктурный обзор состояния черной металлургии России / Л.Н. Шевелев // Сталь. - 1994. - №8. - С. 1-5.

113. Шевелев Л.Н. Тенденции развития мирового рынка стали за 1988 год / Л.Н. Шевелев // Сталь. - 1989. - №6. - С. 93-95.

114. Пронников В.В. Нержавеющая сталь в современном мире и потребление никеля / В.В. Пронников, С.И. Корнеев // Цветные металлы. - 1996. - № 5. - С. 28-31.

115. Степаненко В.М. Качество – обязательное условие вхождения в мировой рынок / В.М. Степаненко, В.Б. Руденко // Цветные металлы. - 1996. - № 5. - С. 31-33.

116. Бродов А.А. Рынок нержавеющей стали в России / А.А. Бродов, Э.М. Лопатина // Сталь. - 1996. - № 4. - С. 64-67.

117. Бродов А.А. Стратегические вопросы черной металлургии /

А.А. Бродов, В.Г. Бобылев // Сталь. - 1994. - №12. - С. 9-12.

118. Delattre Frangais. El oxide tecnico del molibdeno. Su empleo en la fabricacion de fundiciones y aceros aleados. / Frangais Delattre // "Fundicion", 1969, N119, p. 53-57.

119. Molibdenum, metal of many parts / Metal Bull. (Spec. Issue "Ferra-Alloys). - 1971. - Vol.81. Pp. 77-78.

120. Eketarp S. Decisive factor for the planing in future steel plants / Practical 3-rd Int. Iron and steel Congress. - Chicago, 1978. - Pp.181-185.

121. Парабина Г.И. Порошковые быстрорежущие стали промышленного производства / Г.И. Парабина, А.Н. Осадчий, С.В. Ревякин // Сталь. - 1984. - №4. - С. 78-90.

122. Синельников В.А. Отраслевая наука черной металлургии в условиях рынка / В.А. Синельников // Сталь. - 1994. - №8. - С. 6-8.

123. Адио Ю.Л. Структурная перестройка экономики и проблемы развития черной металлургии / Ю.Л. Адио // Сталь. - 1994. - №12. - С. 1-6.

124. А.с. 1048815 СССР, МКН<sup>3</sup> С22В 34/34. Способ получения металлизированного молибденсодержащего концентрата / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, А.Н. Попов [и др.]. - №3371526/22-02; Заявл. 15.06.83. - изобр.

125. Григорьев С.М. Разработка и оптимизация многофункциональной системы зависимостей технико-экономических показателей производства металлизированного молибденового концентрата / С.М. Григорьев, Ю.И. Нагорный, С.Ю. Былим // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2006. - №1. - С. 101-103.

126. А.с. 1148356 СССР, МКН<sup>4</sup> С22В 34/00.Способ получения чистых тугоплавких металлов / С.М. Григорьев, А.А. Попов, Е.Д.

Мишина [и др.]. - № 3626064/22-02; Заявл. 22.07.83. - неубл.

127. Совершенствование технологии восстановления металлизированного молибденового концентрата / С.М. Григорьев, Т.Н. Нестеренко, И.Е. Лукшанников [и др.] // *Металлургия*. - Запорожье.: ЗГИА. - 2004. - №9. - С. 42-44.

128. А.с. (СССР) №977510. Способ получения металлизированных молибден- и/или вольфрамсодержащих концентратов / П.Н. Острик, А.Н. Попов, С.М. Григорьев [и др.]. - 1982. - Бюл. №44. - С.12.

129. ТУ 322-298-04-96. Брикет хромсодержащий. Технические условия. Введ. с 01.04.96. - 5с.

130. Григорьев С.М. Совершенствование способов переработки и повышение степени утилизации окислы быстрорежущих сталей / С.М. Григорьев // *Сталь*. - 1997. - №10. - С. 75-78.

131. Григорьев С.М. Совершенствование критериев оценки эффективности извлечения тугоплавких элементов из высоколегированных техногенных отходов / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко // в сб. «Состояние, проблемы и направления развития производства цветных металлов в Украине». - Запорожье. - 1997. - С. 291-295.

132. Григорьев С.М. Получение металлизированной окислы прецизионных сплавов на никелевой основе / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко // *Изв. вузов. Черная металлургия*. - 1995. - №11. - С. 53-56

133. Москаленко А.С. Некоторые физико-химические закономерности получения металлизированной окислы прецизионного сплава типа НК / А.С. Москаленко, С.М. Григорьев // *Изв. вузов. Черная металлургия*. - 1995. - №9. - С. - 11-14.

134. Попов А.А. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе  $Cr-O-C$  / А.А. Попов, П.Н. Острик, М.М. Гасик //

*Изв. Вузов. Черная металлургия*. - 1986. - №10. - С. 2-4.

135. Попов А.А. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе  $Fe-Cr-O-C$  / А.А. Попов, П.Н. Острик, М.М. Гасик // *Изв. Вузов. Черная металлургия*. - 1987. - №4. - С. 2-4.

136. Гасик М.И. Электрометаллургия ферросплавов / М.М. Гасик, Б.И. Емлин // Киев; Донецк: Вища школа, 1983. - 376с.

137. Механизм комбинированного восстановления железа и хрома в квазибинарной оксидной системе / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов [и др.] // *Изв. Вузов. Черная металлургия*. - 1987. - №6. - С. 73-77.

138. Способ получения низкоуглеродистых порошков сталей и сплавов, высоколегированных хромом: А.С. 1349112 СССР, МКН<sup>1</sup> В22F 9/00 / П.Н. Острик, А.А. Попов, А.Н. Попов [и др.]. № 4037120. Заявл. 22.01.86. - неубл.

139. Шихта для получения порошков сталей и сплавов: А.С. 1345466 СССР, МКН<sup>1</sup> В22F 9/00 / А.А. Попов, П.Н. Острик, С.М. Григорьев [и др.]. № 4037119. Заявл. 22.01.86. - неубл.

140. Шихта для получения порошков хромоникелевых сталей: А.С. 1700856 СССР, МКН<sup>1</sup> В22F 9/00 / М.П. Ревун, С.М. Григорьев, А.Н. Пивень [и др.]. № 4726797. Заявл. 02.08.89 - неубл.

141. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // *Сталь*. - 1999. - №11. - С. 33-36.

142. Математическая модель термодинамического равновесия в системе  $W-O-C$  применительно к технологии губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // *Сталь*. -

1999. - №12. - С. 31-34

143. Григорьев С.М. Снижение примесей в металлизированном вольфрамовом концентрате / С.М. Григорьев, Д.С. Григорьев // *Сталь*. - 2002. - №10. - С. 43-46.

144. Оптимизация технико-экономических результатов выплавки прецизионных сплавов на никелевой основе / С.М. Григорьев, Т.А. Георгиева, А.М. Ковалев [и др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия*. - 2004. - №1. - С. 26-29.

145. Совершенствование функциональных зависимостей параметров выплавки лигатуры для легирования и раскисления прецизионных сплавов на никелевой основе / С.М. Григорьев, Т.А. Георгиева, А.М. Ковалев [и др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия*. - 2004. - С. 20-22.

146. Григорьев С.М. Оптимизация технико-экономических показателей получения лигатуры для легирования и раскисления прецизионных сплавов типа НК / С.М. Григорьев, А.М. Ковалев, Д.С. Григорьев // *Сталь*. - 2004. - №5. - С. 52-54.

147. Григорьев С.М. Разработка ресурсосберегающих технологий получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина, А.С. Москаленко // *Сталь*. - 1999. - №9. - С. 32-35.

148. Глазов В.М. Основы физической химии: Учеб. пособие для вузов. / В.М. Глазов. - М.: Высшая школа. - 1981. - 456с.

149. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. - М.: Металлургия, 1988. - 288с.

150. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. - М.: Химия, 1970. -

328 с.

151. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / [А.Н. Крестовников, Л.П. Владимирова, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер]. - М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. - 520 с.

152. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. II. Кн. 1 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1979. - 440 с.

153. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. II. Кн. 2 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1979. - 344 с.

154. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. IV. Кн. 1 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1982. - 623 с.

155. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах т. IV. Кн. 2 / [Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.]. - М.: Наука. - 1982. - 560 с.

156. Ковальов А.М. Термодинамический анализ в системе Ni-Mo-O-C-H применительно к технологии металлизации металлооксидных техногенных отходов прецизионных сплавов типа НК / Ковальов А.М., Григорьев С.М., Петрищев А.С. // *Металлургия*. - Донецк: ДонНТУ. - 2010. - № 12. - С. 27-34.

157. Ковальов А.М. Аналіз термодинамічної рівноваги в системі Ni-Co-O-C-H стосовно технології металізації металоксидних техногенних відходів прецизійних сплавів типу НК / Ковальов А.М., Григорьев С.М., Петрищев А.С. // *Металлургия*. - Донецк: ДонНТУ. - 2010. - № 12. - С. 7-15.

158. Петрищев А.С. Деякі термодинамічні закономірності вуглеводотермічного відновлення ванадійвмісної металооксидної сировини / Петрищев А.С., Григор'єв С.М. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2009. - №2. - С. 115-120.

159. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т.2/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение. - 1997. - 1024 с.

160. Петрищев А.С. Термодинамічна рівновага в системі V-O-C металізації ванадійвмісної оксидної сировини / Петрищев А.С., Григор'єв С.М. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2010. - №1. - С. 109-113.

161. Григорьев Д.С. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном вольфрамсодержащем легирующем материале / Д.С. Григорьев // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Металургія. - 2010. - № 12. - С. 221-227.

162. Кинетические закономерности комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, Л.Н. Игнатов [и др.] // Сталь. - 1987. - №10. - С. 87-90.

163. Григорьев С.М. Некоторые физико-химические закономерности углеродотермического восстановления ванадия / С.М. Григорьев, А.С. Петрищев // Металл и литье Украины. - 2011. - №12. - С.24-30.

164. ГОСТ 28657-90 (ИСО 4695-84). Руды железные. Метод определения восстановимости; Введ. 01.07.91. М.: Издательство стандартов, 1990. - 10 с.

165. А.с. 1469402 СССР, G01N23/20. Способ контроля степени восстановления молибденового концентрата / В.И. Бабенко, С.М.

Григорьев, О.В. Утенкова, В.П. Бражневский. Заявл. 22.04.87. - №4233654/23-25. - Оpubл. 30.03.89. Бюл. 12. - 6 с.

166. Некоторые фазовые превращения при различных способах восстановления оксидных молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, П.Н. Острик, В.И. Бабенко [и др.] // Сталь. - 1988. - №8. - С. 94-97.

167. Разработка математической модели технологии производства металлизированных брикетов для выплавки пегированных сталей / С.М. Григорьев, А.Е. Рябенко, М.С. Карлунина [и др.] // В сб. «Металлургия». - Запорожье: ЗГИЛ. - 1999. №2. - С. 78-82.

168. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном молибденовом концентрате / С.М. Григорьев, А.Н. Пивень, П.Н. Острик [и др.] // Сталь. - 1996. - №10. - С. 82-84.

169. ТУ 48-5-224-81. Концентрат молибденовый металлизированный. Марки и технические условия. - Вводятся впервые; Введ. 01.06.82. - 6с. - Группа А32.

170. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. Под ре. В. Шатта. Пер. с нем. - М.: Металлургия. - 1983. - 520с.

171. Экономичная технология легирования быстрорежущей стали молибденом / Н.Т. Заозерный, А.М. Швец, А.Ф. Старцев [и др.] // Чер. металлургия; Бюл. НТИ. - 1979. - №2(838). - С. 25-26.

172. Григорьев С.М. Некоторые кинетические закономерности углеродотермического восстановления оксидов молибдена из молибденовых концентратов / С.М. Григорьев, В.Б. Акименко, Л.Н. Игнатов // Сталь. - 1986. - №7. - С. 88-90.

173. Математическое моделирование параметров производства губчатого ферромolibдена / С.М. Григорьев, Т.А. Георгиева, А.М. Ковалёв [и др.] // *Сталь*. - 2003. - №3. - С. 36-38.

174. Григорьев С.М. Фазовые и вещественные превращения силицидо- и карбосилицидообразования при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущих сталей / С.М. Григорьев, Д.С. Григорьев // *Сталь*. - 2002. - №11. - С. 31-34.

175. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высшая школа. - 1985. - 327с.

176. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации технологических процессов / А.А. Спиридонов, Н.Т. Васильев. - Свердловск: Уральский политехнический институт. - 1975. - 148с.

177. Пат. 19114 Украины, МКИ С22С 35/00. Шихта для получения сплава для легирования и раскисления стали: Пат. 19114 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, М.П. Ревун, А.Н. Пивень, А.С. Яценко, А.В. Коваль, Г.Д. Ткач, И.И. Люборец, В.М. Стагива (Украина), №4807379/SU; Заявл. 29.03.93; Оpubл. 25.12.97; Бюл. №6. - С. 14.

178. Пат. 18705 Украины, МКИ С21С 5/54. Шлакообразующая смесь: Пат. 18705 Украины, МКИ С21С 5/54 / С.М. Григорьев, М.П. Ревун, А.Н. Пивень, П.П. Лазебнов, А.Я. Резниченко, В.Ф. Резко, В.А. Смирнов (Украина), №4924938/SU; Заявл. 14.01.91; Оpubл. 25.12.97; Бюл. №6. - С. 3.

179. Григорьев С.М. Получение и использование сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / С.М. Григорьев // *Сталь*. - 1994. - №5. - С. 45-48.

180. Гуляев А.П. *Металловедение*. - 5-е изд. перераб. / А.П. Гуляев. - М.: Металлургия. - 1978. - 647с.

181. Васютинский В.Н. *Металлургические шлаки* / В.Н. Васютинский. - К.: Техника, 1990. - 152с.

182. Пивень А.Н. Экономическая целесообразность использования шлаков аллотермического производства лигатур / А.Н. Пивень, С.М. Григорьев // *Цветные металлы*. - 1993. - №2. - С. 8-9.

183. Использование шлака аллотермического производства лигатур при получении сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / С.М. Григорьев, Б.П. Серeda, В.И. Иванов [и др.] // *Электрометаллургия*. - 1999. - №10. - С. 25-30.

184. Кудрин В.А. *Технология получения качественной стали* / В.А. Кудрин, В.М. Парма. - М.: Металлургия, 1984. - 220с.

185. Казачков И.П. Легкоплавкие комплексные сплавы для раскисления стали в ковше / И.П. Казачков // *Металлургия и коксохимия*. - К.: Техника, 1966. - №3. - С. 11-15.

186. Клокотина Л.И. Качество ферромolibдена / Л.И. Клокотина, К.Н. Респель, Н.К. Огуй // *Производство ферросплавов*. - М.: Металлургия, 1973. - №2. - С. 140-146.

187. А.с. 1644525 СССР, МКИ<sup>9</sup> С22В 34/34, 34/36, 1/24. Способ получения металлизированной паспортной заготовки для выплавки легированных сталей / С.М. Григорьев, О.Е. Молчанов, М.П. Ревун [и др.]. - № 4677613/22-02; Заявл. 13.02.89. - неpubл.

188. А.с. 1057220 СССР, МКИ<sup>3</sup> В23К 35/365, 35/10. Двухслойное электродное покрытие / А.Г. Александров, П.П. Лазебнов, Ю.Н. Саонов [и др.]. - № 3498906/25-27; Заявл. 12.10.82; Оpubл. 30.11.83 // *Открытие. Изобрет.* - 1983. - №44. - С. 112.

189. Яковлева Е.Я. Вольфрамовая и молибденовая промышленность капиталистических и развивающихся стран в 1977 г. / Е.Я. Яковлева. - М.: Цветметинформ. - 1978. - 54с.
190. Экономичная технология легирования быстрорежущей стали молибденом / Н.Т. Заозерный, В.Ф. Завада, М.А. Швец [и др.] // Черная металлургия; Бюл. НТИ. - 1979. - №1(837). - С. 15-17.
191. Математическое моделирование технологии получения сплава для легирования и раскисления специальных сталей / С.М. Григорьев, Б.П. Серела, А.Е. Рябенко [и др.] // Металлургия. - Запорожье: ЗГИА. - 1999. - №2. - С. 75-78.
192. Григорьев С.М. Повышение эффективности утилизации легирующих элементов в производстве специальных сталей / С.М. Григорьев // Сб. "Металлургия". Выпуск 4. - Запорожье: ЗГИА. - 2001. - С. 32-36.
193. Оптимизация технико-экономических показателей получения сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали / С.М. Григорьев, А.М. Ковалев, М.С. Карпунина [и др.] // Сб. "Металлургия". Выпуск 13. - Запорожье: ЗГИА. - 2006. - С. 122-129.
194. Использование циклонной пыли в производстве железного порошка методом восстановления / С.М. Григорьев, Л.Н. Игнатов, А.Н. Сытник [и др.] // Сталь. - 1987. - №8. - С. 88-90.
195. Григорьев С.М. Механизм некоторых фазовых и химических превращений при углеродотермическом восстановлении окислы быстрорежущей стали / С.М. Григорьев // Сталь. - 1996. - № 3. - С.65-69.
196. Использование заместителей ферромolibдена и молибдена при легировании стали / А.В. Маринин, В.И. Федотов, В.А. Головасти-

- ков [и др.] // Чер. металлургия. Бюл. НТИ. - 1979. - №2(838). - С. 33.
197. Использование вторичного сырья и отходов в производстве (отечественный и зарубежный опыт, эффективность и тенденции) / Под ред. А.В. Ксинтариса. - М.: Экономика, 1983. - 166с.
198. Выплавка стали в электродуговых печах с использованием молибденового концентрата / А.М. Данилов, С.Л. Чистяков [и др.] // Производство электростали. - М.: Металлургия, 1975. - №3. - С. 149-153.
199. Острик П.Н. Физико-химические и технологические основы получения железного порошка методом комбинированного восстановления железорудных материалов: Автореф. дис. докт. техн. Наук / П.Н. Острик. - Днепропетровск, 1976. - 36с.
200. Власов В.Г. Лисняк С.С. Кинетика восстановления  $Fe_2O_4$  и  $Fe_2O_3$  твердым углеродом / В.Г. Власов, С.С. Лисняк // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1958. - №9. - С. 45-50.
201. Острик П.Н. Исследование влияния вида железорудного сырья на процесс получения железного порошка / П.Н. Острик, А.Н. Попов, И.М. Бастрыга // Физико-химия прямого получения железа. - М.: Наука, 1977. - С. 31-36.
202. А.с. 1356326 СССР, МКИ<sup>4</sup> В22F 1/100, 9/22 // С22С 33/00. Шихта для получения железного порошка / С.М. Григорьев, А.Н. Сытник, Л.Н. Игнатов [и др.] - № 4034006/22-02; Заявл. 12.03.86. - непубл.
203. Острик П.Н. Экспериментальные исследования и методика расшифровки гетерогенного восстановительного процесса в системе Fe-O-C-H / П.Н. Острик, Колесник Н.Ф. // Новые методы исследования процессов восстановления черных металлов. - М.: Наука, 1974. -

С. 20-23.

204. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном молибденовом концентрате / С.М. Григорьев, А.Н. Пивень, П.Н. Острик [и др.] // Сталь. - 1986. - №10. - С. 82-84.

205. Особенности легирования стали 38ХНМ молибденом металлизированного концентрата / С.М. Григорьев, Г.А. Колобов, М.С. Карпунина [и др.] // Сб. «Металлургия». Выпуск 11. - Запорожье: ЗГИА. - 2005. - С. 24-30.

206. Григорьев С.М. Некоторые направления повышения эффективности утилизации легирующих элементов в производстве специальных сталей / С.М. Григорьев // В сб. «Экономика: проблемы теории та практики», вып. 17. - Днепропетровськ: ДНУ. - 2001. - С. 235-239.

207. Григорьев С.М. Экономическая оценка технических решений по утилизации легирующих элементов в порошковом производстве специальных сталей / С.М. Григорьев, М.П. Ревун, А.Н. Пивень // Цветные металлы. - 1991. - №10. - С. 6-8.

208. Пивень А.Н. Совершенствование методики исчисления убытков от брака в условиях межзаводского долейственного расчета внутриотраслевой кооперации черной металлургии / А.Н. Пивень, С.М. Григорьев // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1989. - №12. - С. 144-147.

209. Искусственный графит / [В.С. Островский, Ю.С. Вигрильев, В.И. Костиков и др.]. - М: Металлургия. 1986. - 272с.

210. Григорьев С.М. Разработка технологических параметров получения металлизированных паспортных брикетов для выплавки легированных сталей / С.М. Григорьев, А.Е. Рябенко, М.С. Карпунина //

Изв. Вузов. Черная металлургия. - 1999. - № 9. - С. 15-18.

211. Состав электродного покрытия: А.С. 1069969. СССР, МКИ В23К 35/365 / Н.С. Гамов, А.Н. Попов, С.М. Григорьев, П.П. Лазебнов, А.Г. Кругликов, А.А. Кашников, Ю.Н. Савонов. - № 3466284/25-27; Заявл. 09.07.82; Опубл. 30.01.84; Бюл. №4. - 6 с.

212. Григорьев С.М. Извлечение тугоплавких элементов из окислы быстрорежущей стали / С.М. Григорьев // Сталь. - 1994. - №3. - С. 63-66.

213. Григорьев С.М. Углетермическое восстановление оксидных отходов производства быстрорежущих сталей / С.М. Григорьев // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1996. - №6. - С. 24-27.

214. Григорьев С.М. Предварительная подготовка и использование отходов в условиях порошкового производства быстрорежущих сталей / С.М. Григорьев, В.Г. Кириленко // Металлургия: РЖ. - 1990. - №12. - С. 6.

215. Григорьев С.М. Математическое моделирование технологии получения нового легирующего материала из отходов / С.М. Григорьев, А.Е. Рябенко, М.С. Карпунина // Сталь. - 2001. - №3. - С. 80-82.

216. Предварительная подготовка и использование отходов в условиях производства быстрорежущих сталей / Ревун М.П., Григорьев С.М., Казюков Ю.Н. [и др.] // Изв. Вузов. Черная металлургия. - 1991. - №10. - С. 86-88.

217. Григорьев С.М. Математическое моделирование параметров интенсификации технологии получения металлизированного легирующего материала / С.М. Григорьев, Т.А. Георгиева, О.В. Марков // Сб. "Металлургия". Выпуск 5. - Запорожье: ЗГИА. - 2001. - С. 33-36.

218. Вакуумная металлургия тугоплавких и твердых сплавов /

[М.В. Мальцев, Л.И. Клячко, Е. Д. Доронькин и др.] - М.: Металлургия, 1982. - 272с.

219. Мовчан Б.А. Электролучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов / Б.А. Мовчан, А.Л. Тихоновский, Ю.А. Курапов. - К.: Наукова думка, 1973. - 238с.

220. Григорьев С.М. Повышение качества металлургического молибденового концентрата / С.М. Григорьев // Сталь. - 1993. - №3. - С. 39-44.

221. Григорьев С.М. Разработка технологии комбинированного восстановления оксидных молибденовых концентратов, обеспечивающей значительное повышение степени использования легирующих элементов при производстве специальных сталей: Дис. канд. техн. наук. / С.М. Григорьев. - Днепропетровск, 1985. - 200с. - Машинопись.

222. ГОСТ 4759-91 (ИСО 5452-80). Ферромолибден. Технические требования и условия поставки. - Взамен ГОСТ 4759-79, Введ. 01.05.92. - М.: Издательство стандартов, 1991. - 5 с.

223. Patent Specification 1472118. Improvements in or relating to molybdenum and ferro-molybdenum production / Kennecott Copper Corp. - London: Compl. Spec. publ., May 4, 1977.

224. United States Patent 40393225. Vacuum Smelting Process for producing ferro-molybdenum / Donald O., Denver, Colo-Amat. Inc. New York, N.Y., Feb. 27, 1976.

225. Сахаев В.Н. Экономика природопользования и охраны окружающей среды / В.Н. Сахаев, В.В. Щербинцкой. - К.: Вища школа. Головное изд., 1978. - 263с.

226. Хиглей Л.В. Внутриводовая утилизация отходов произ-

водства перерабатывающих и других видов специальных сталей / Л.В. Хиглей, Р.Л. Кросби, Л.А. Наумявер // РЖ. Металлургия. Сер. 15 В. Производство чугуна и стали. ВИНТИ. - 1983. - №5. - С. 33.

227. Айзатулов Р.С. Разработка и освоение ресурсосберегающих технологий выплавки стали в конвертерах / Р.С. Айзатулов // Сталь. - 1989. - №6 - С. 21-23.

228. Скороход В.В. Физико-металлургические основы спекания порошков / В.В. Скороход, С.Н. Солонин. - М.: Металлургия, 1984. - 159с.

229. Гуревич Ю.Г. Термическая обработка порошковых сталей / Ю.Г. Гуревич, В.И. Рахманов. - М.: Металлургия, 1985. - 80с.

230. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем: Справочник / [П.Л. Торопов, В.П. Барзаковский, И.Л. Бондарь и др.]. - Л.: Наука, 1969. - 372с.

231. К вопросу об утилизации отходов в производстве высоколегированных сталей / С.М. Григорьев, М.П. Ревун, Е.А. Архипенкова [и др.] // Металлургия: РЖ. - 1991. - №1. - С. 50.

232. Григорьев С.М. Математическое моделирование термодинамического равновесия системы Fe(Ni, Co, Mn)-O-N применительно к технологии металлизации окалины прецизионного сплава типа НК / С.М. Григорьев, А.С. Москаленко // Сталь. - 1997. - №8. - С. 66-69.

233. Денисов С.И. Улавливание и утилизация пылей и газов: Учебное пособие / С.И. Денисов. - М.: Металлургия, 1991. - 320с.

234. Денисов С.И. Улавливание и утилизация пылей и газов (на предприятиях черной металлургии): Учебное пособие / С.И. Денисов. - М.: Металлургия, 1992. - 333с.

235. А.с. 950509 СССР, МКИ<sup>3</sup> В23К 35/365. Состав электродного покрытия / П.П. Лазебнов, А.Г. Александров, С.М. Григорьев [и др.]. - № 3224658/22-02; Заявл. 26.12.80. - непубл.

236. А.с. 13626000 СССР, МКИ<sup>4</sup> В23К 35/365. Состав электродного покрытия для сварки хромоникелевых сталей / П.П. Лазебнов, В.И. Бабенко, С.М. Григорьев [и др.]. - № 4071200/31-27; Заявл. 26.05.86; Опубл. 30.12.87 // Открытия. Изобрет. - 1987. - №48. - С. 43.

237. Состав электродного покрытия: А.с. 1722755. СССР, МКВ23К 35/365 / М.Н. Голубов, П.П. Лазебнов, С.М. Григорьев, В.Н. Баранин, А.М. Жилниский, Ю.З. Казарновский, А.С. Яценко, В.И. Сидоренко, А.В. Моторный. - №4801980/08; Заявл. 11.12.89; Опубл. 30.03.92; Бюл. №12.- 12 с.

238. А.с. 925602 СССР, МКИ<sup>3</sup> В23К 35/365. Состав электродного покрытия / А.Г. Александров, П.П. Лазебнов, С.М. Григорьев [и др.]. - № 2984307/25-27; Заявл. 24.09.80; Опубл. 07.05.82 // Открытия. Изобрет. - 1982. - №7. - С. 59.

239. Лазебнов П.П. Изготовление деталей оборудования ЦБП из разнородных сталей с применением сварки / П.П. Лазебнов, Б.М. Ценципер, С.М. Григорьев // Целлюлоза, бумага, картон. - М.: ВНИИЭЛ, 1990. - Вып. 20. - С. 27-38.

240. А.с. 1070801 СССР, МКИ<sup>3</sup> В23К 35/365. Состав шихты порошковой проволоки для сварки и наплавки / П.Н. Острик, П.П. Лазебнов, С.М. Григорьев [и др.]. № 3475948/25-27; Заявл. 26.07.82. - непубл.

241. Григорьев С.М. Утилизация техногенных отходов при получении порошков хромоникелевых сталей / С.М. Григорьев, А.В. Геллер // Сталь. - 1999. - № 8. - С. 72-74.

242. Григорьев С.М., Геллер А.В. Математическое моделирование процессов утилизации техногенных отходов при получении порошков хромоникелевых сталей / С.М. Григорьев, А.В. Геллер // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. - 2000. - № 7. - С. 31-32.

243. Григорьев С.М. Разработка технологических параметров получения хромосодержащих брикетов для легирования стали / С.М. Григорьев, М.С. Карпунина // Сб. "Металлургия". Выпуск 6. - Запорожье: ЗГНА. - 2002. - С. 44-48.

244. Цивирко Э.И. Особенности выплавки стали с использованием хромосодержащих брикетов / Э.И. Цивирко, М.С. Карпунина, С.М. Григорьев // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2005. - № 1. - С. 87-89.

245. Разработка математической модели технологии производства металлизированных брикетов для выплавки легированных сталей / С.М. Григорьев, Б.П. Серета, А.Е. Рябенко [и др.] // Сб. "Металлургия". Выпуск 2. - Запорожье: ЗГНА. - 1999. - С. 78-81.

246. Пат. 19113 Украины, МКИ С22С 35/00. Шихта для получения лигатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов: Пат. 19113 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, А.С. Яценко, Е.Н. Архипенкова (Украина). №5002829/SU; Заявл. 22.09.93; Опубл. 25.12.97; Бюл. №6.- С. 12.

247. Пат. 18366 Украины, МКИ С22С 35/00. Лигатура для выплавки ни-келькобальтсодержащих сплавов: Пат. 18366 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, Е.Н. Архипенкова (Украина). №5003028/SU; Заявл. 24.09.93; Опубл. 25.12.97; Бюл. №6.- С. 12.

248. Пат. 19818 Украины, МКИ С22С 35/00. Шихта для получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденовых

прецизионных сплавов: Пат. 19818 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, Е.Н. Архипенкова (Украина); №95320870 СССР; Заявл. 22.09.93; Опубл. 25.12.97; Бюл. №6 - С. 25.

249. Пат. 18365 Украины, МКИ С22С 35/00. Лигатура для выплавки сплавов на никелевой основе: Пат. 18365 Украины, МКИ С22С 35/00 / С.М. Григорьев, Е.Н. Архипенкова (Украина). №5002496/SU; Заявл. 24.09.93; Опубл. 25.12.97; Бюл. №6 - С. 11.

250. Комплексная оценка эффективности мероприятий, направленных на ускорение научно-технического прогресса. Методические рекомендации. Изд. второе перераб. и дополн. - М.: Изд. АН СССР и ГИИТ СССР. - 17с.

251 Некрасов З.И. Исследование процесса восстановления железорудных брикетов горячего прессования комбинированным восстановлением / З.И. Некрасов, Б.А. Нижегородова, Б.Н. Маймур // В сб. «Физико-химия прямого получения железа». - М.: Наука. - 1977. - С. 37-41.

### Приложение А

Усвоение молибдена при выплавке стали 38ХНМ по действующей технологии с использованием стандартного ферромolibдена

№ пп	№№ плавки	Количество ферромolibдена, кг	Масса плавки, т	Усвоение молибдена, %	Содержание молибдена в готовой стали, %
1.	1040	800	160,4	93,3	0,31
2.	2063	800	152,8	96,7	0,33
3.	2064	850	145,4	82,9	0,32
4.	3045	800	170,6	96,4	0,30
5.	3050	800	155,8	93,5	0,32
6.	2120	850	157,4	84,4	0,30
7.	1101	850	154,1	90,9	0,33
8.	2133	800	161,4	96,7	0,32
9.	1119	750	175,5	96,1	0,28
10.	6157	721	145,3	93,3	0,31
11.	4799	800	166,0	89,7	0,29
12.	3103	1070	162,2	77,5	0,34
13.	2685	920	157,2	85,7	0,33
14.	3711	750	163,2	92,9	0,29
15.	3709	900	167,4	87,5	0,31
16.	3581	960	173,0	87,8	0,32
17.	1645	950	154,7	78,4	0,32
18.	1615	900	161,0	79,4	0,30
19.	4609	1000	159,0	76,4	0,32
20.	4765	950	170,6	75,8	0,28
Среднее значение		860	160,1	87,8	0,31

Примечание: При расчете усвоения молибдена сталью принято содержание молибдена после расплавления шихты равным 0,03 %. На 4-х плавках содержание молибдена в готовой стали ниже нижнего предела или 20 % от количества проконтролированных плавов.

## Приложение Б

Результаты лабораторных испытаний электродного покрытия с использованием окисной стали 95X18 и шлама производства алюминия А.С. 1722755

По указанным составам было изготовлено методом опрессовки на лабораторном электродном прессе пять партий электродов. В качестве связующего компонента использовали калиево-натриевое жидкое стекло с модулем 2,5-3,0 и плотностью 1,25-1,29 г/см<sup>3</sup>. Опытными электродами выполнили сварку пластин  $\delta = 6$  мм размером 80 x 200 мм на переменном и постоянном токе обратной полярности ( $I_{св} = 120-140$  А;  $U_{д} = 28-30$  В;  $d_{э} = 4$  мм).

Из сварного соединения механическим способом вырезали образцы для механических испытаний и металлографических исследований. Механические испытания проводили в соответствии с ГОСТ 6996-66. Результаты механических испытаний (табл. Б.2.) показали наиболее высокий предел прочности металла сварного шва, выполненного электродами В<sub>2</sub> = В<sub>4</sub>, по сравнению с прототипом. Показатели ударной вязкости при этом соответствуют требованиям, предъявляемым к электродам типа Э50 ( $KCU \geq 8$  кгс·м/см<sup>2</sup>).

Наплавленный металл имеет следующий химический состав, % мас.: С ≤ 0,22; Mn ≤ 0,97; Si ≥ 0,62; Cr ≤ 0,3; S ≤ 0,030; P ≤ 0,035; O<sub>2</sub> ≤ 0,058.

Металлографическими исследованиями установлено, что металл шва имеет мелкозернистую ферритно-перлитную структуру и незначительное количество неметаллических включений.

Таблица Б.1.

## Конструктивные особенности электродов

Составляющие электродов и компоненты покрытия	Содержание компонентов, % мас. в составах					
	Прототип	В <sub>1</sub>	В <sub>2</sub>	В <sub>3</sub>	В <sub>4</sub>	В <sub>5</sub>
Электродное покрытие:						
Углерод	3	-	-	-	-	-
Гематит	21	-	-	-	-	-
Кремнезем	1	-	-	-	-	-
Ферромарганец	7	-	-	-	-	-
Ферросилиций	1	6	6	6	6	6
Ферротитан	12	-	-	-	-	-
Криолит	5	-	-	-	-	-
Мрамор	40	30	32	35	33	35
Полевой шпат	10	-	-	-	-	-
Плазиковый шпат	-	15	13	10	8	5
Шлам производства алюминия	-	17	15	12	10	7
Окисная сталь 95X18	-	10	13	16	20	24
Ферромарганец Ф Мн 75 Асб	-	12	10	8	6	4
Алюминий	-	2	4	6	8	10
Сода кальцини-рованная	-	8	5	3	2	-
Хлорид калия	-	-	2	4	7	9

Примечание: электродный стержень – сварочная проволока Св-08А

Наплавленный металл имеет следующий химический состав, % мас.: C ≤ 0,22; Mn ≤ 0,97; Si ≥ 0,62; Cr ≤ 0,3; S ≤ 0,030; P ≤ 0,035, O<sub>2</sub> ≤ 0,058.

Металлографическими исследованиями установлено, что металл шва имеет мелкозернистую ферритно-перлитную структуру и незначительное количество неметаллических включений.

Предлагаемое покрытие обеспечивает высокие сварочно-технологические свойства (табл. Б.3): стабильное горение дуги, минимальное разбрызгивание, хорошее формирование наплавленного металла, легкая отделимость шлака, отсутствие пор, трещин и т.д.

Таблица Б.2.

## Механические свойства металла сварного шва

Состав электродного покрытия	Предел прочности, Мпа (кгс/мм <sup>2</sup> )		Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup> (кгс-м/см <sup>2</sup> )	
	Род тока			
	Постоянный	Переменный	Постоянный	Переменный
Прототип	535 (53,5)	500 (50)	160 (16)	120 (12)
B <sub>1</sub>	510 (51)	520 (52)	120 (12)	120 (12)
B <sub>2</sub>	550 (55)	580 (58)	120 (12)	110 (11)
B <sub>3</sub>	580 (58)	600 (60)	110 (11)	110 (11)
B <sub>4</sub>	570 (57)	580 (58)	110 (11)	100 (10)
B <sub>5</sub>	500 (50)	520 (52)	80 (8)	80 (8)

Примечание: приведенные в таблице данные подтверждаются актом испытаний предлагаемого электродного покрытия

Результаты проведенных исследований подтверждают возможность осуществления изобретения и получения положительного эффекта при использовании совокупности существенных признаков изобретения (табл. Б.1.-Б.3.).

Таблица Б.3.

## Сварочно-технологические свойства электродов

Показатели	Состав					
	Прототип	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>
Формирование сварного шва	отличное	хорошее	отличное	отличное	отличное	хорошее
	удовлетв.	удовлетв.	хорошее	отличное	отличное	хорошее
Стабильность возбуждения и горения	высокая	высокая	высокая	высокая	высокая	высокая
	низкая	средняя	средняя	высокая	высокая	высокая
Отделимость шлаковой корки	отличная	хорошая	отличная	отличная	хорошая	хорошая
	хорошая	хорошая	отличная	отличная	отличная	хорошая
Склонность шва к образованию пор	устойчив	устойчив	устойчив	устойчив	устойчив	устойчив
	мало склонен	мало склонен	устойчив	устойчив	устойчив	мало склонен

Примечание: Числитель – при сварке на постоянном токе, знаменатель – при сварке на переменном токе

Итак, по сравнению с прототипом, разработанное электродное покрытие позволяет использовать отходы промышленного производства черной и цветной металлургии, получить высокие сварочно-технологические свойства и при этом существенно снизить стоимость изготовленных электродов, сэкономить дефицитные ферроматериалы, обеспечив необходимые механические свойства сварного соединения.

№ п/п	Наименование	Свойства	
		Исходный материал	Изготовленный электрод
1	Сварочные свойства	Свариваемость	Свариваемость
2	Механические свойства	Предел прочности	Предел прочности
3	Химические свойства	Содержание углерода	Содержание углерода
4	Технологические свойства	Скорость сварки	Скорость сварки
5	Экономические свойства	Стоимость	Стоимость
6	Экологические свойства	Загрязнение окружающей среды	Загрязнение окружающей среды
7	Другие свойства	Устойчивость к коррозии	Устойчивость к коррозии

## Приложение В

Результаты промышленных испытаний шихты для получения порошков хромоникелевых сталей [А.С. 1700856]

В промышленных условиях испытаны опытные партии предложенной шихты для получения порошков сталей методом восстановления, легированных хромом и никелем. В качестве компонента, содержащего хром, использовали окатышу стали 12Х18Н10Т. Химический состав указанных компонентов шихты приведен в табл. В.1.

Циклонная пыль углеграфитного производства электродной продукции фракции – 0,10 мм с содержанием углерода около 100 % мас. использовалась в качестве твердого углеродсодержащего восстановителя. В состав шихты введены отходы карбидкремниевое производства нагревательных элементов. Нагревательные элементы изготавливаются из порошка, поставляемого по ГОСТ 3647-80 «Материалы шлифовальные из карбида кремния», содержащего SiC более 97 % мас. В результате механической и термической обработки материала в процессе получения нагревателей образуются карбидкремниевые отходы следующего химического состава, % мас.: SiC 65-80; SiO<sub>2</sub> 17-22; C 3,8-4,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 1,5. Измельченные отходы характеризуются стабильным химическим составом, достаточной чистотой по вредным примесям.

В качестве связующего в заявляемой шихте вводили смолу СПП, выпускаемую по ТУ 38-20221-77 и ТУ 38-10916-79, содержание серы в которой не превышало 0,030 % мас. Циклонная пыль, осажденная в очистных устройствах при диспергировании расплава стали

13X13M1HФ фракции менее 0,16 мм, служила металлическим порошком в шихте.

Таблица В.1.

Химический состав хромистой и хромоникелевой сталей, использованных в испытательных шихтах для получения порошков сталей методом восстановления

№	Марка	Содержание элементов, % мас.									
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	S	P	O <sub>2</sub>	Fe
1	95X18	0,18	0,26	0,28	13,5	0,33	0,10	0,018	0,021	24	ост.
2	12X18H10T	0,09	0,44	1,48	13,12	7,8	0,36	0,016	0,022	26	ост.

Исходные компоненты шихты измельчали и тщательно перемешивали до получения однородной массы при температуре 393-423 К, из которой изготавливали брикеты прессованием под давлением 150 кг/см<sup>2</sup>, а затем охлаждали до температуры 293 К. Восстановление шихты осуществляли углеродистым способом. Полученную губку измельчали существующими методами до заданной степени помола. Порошок различных составов с хромом и никелем испытан в производстве сварочных электродов в качестве легирующих добавок в электродные покрытия. Опытные партии электродов прошли апробацию при сварке хромистых и хромоникелевых сталей.

## Приложение Д

Технико-экономические показатели испытания шихты для получения порошков хромоникелевых сталей

Полученные результаты промышленных испытаний предложенной шихты приведены в табл. Д.1.

Как видно из табл. Д.1., оптимальными являются показатели шихты составов 2-2з, которые обеспечивают наиболее предпочтительные достигаемые результаты по сравнению с прототипом: степень усвоения легирующих элементов при использовании порошков в сварочном производстве; повышение качества порошков; повышение степени утилизации отходов.

Испытания разработанной шихты для получения порошков сталей методом восстановления, легированных хромом и никелем, позволили выявить ряд преимуществ по сравнению с известным техническим решением:

- повысить степень усвоения легирующих элементов при использовании порошков в сварочном производстве с 86-92 % мас. до 98-100 % мас. за счет снижения окислительного потенциала порошков путем внедрения в состав шихты отходов карбидкремниевое производства нагревательных элементов;
- повысить степень утилизации отходов за счет использования в шихте отходов различных производств;
- существенно повысить качество порошков за счет использования в составе шихты в качестве связующего смолы СПП (тяжелых фракций отходов нефтепереработки), в которой практически отсутствуют примеси серы и фосфора;
- снизить стоимость шихты за счет использования в ее составе основной массы отходов различных производств.

Таблица Д.1.

Технико-экономические показатели испытания шихты для получения порошков сталей методом восстановления

№ п/п	Содержание элементов, % мас						Содержание элементов порошков, полученных методом восстановления, % мас						Степень восстановления элементов, %	Степень удорожания легированных элементов при использовании порошков в сварочном производстве, %
	хром-никель-титановая сталь 12X18Н10Т	хром-никель-ванадиевая сталь 95X18	титан-хромовый прива нагретая	твердый углерод содержащий восстановитель	смазка СЭП	активно-восстановительный порошок (порошок-наплавка стали 13N13M HФ)	Cr	Ni	Si	C	S	P		
примечание	содержание хрома 8,0-24,0	содержание ванадия 0,02-0,25		4,5-4,0	мелкозернистая 7,5-8,0	процентный порошок 4,4-60,0	23,0-24,7	0,13-0,99	не более 0,60	0,03-0,13	0,02-0,38	0,01-0,12	96-99	86-92
1	80	-	5,2	7,0	5,0	2,8	16,3	8,2	2,2	0,58	0,021	0,029	96	93-95
1а	78	-	5,3	6,5	5,3	4,5	16,0	8,1	2,5	0,57	0,020	0,029	96	95-96
1б	77	-	5,8	6,1	5,9 <sup>1</sup>	5,2	15,8	8,1	2,6 <sup>1</sup>	0,57	0,020	0,029	97	95-97
2	76	-	6,0	6,0	6,0	6,0	15,9	7,9	3,0	0,56	0,018	0,026	98	98-100
2а	69	5	6,5	5,9	6,5	7,1	15,9	6,3	3,1	0,55	0,018	0,025	98	98-100
2б	60	12	7,1	5,7	7,0	8,2	16,1	5,6	3,2	0,54	0,018	0,025	98	98-100
2в	53	15	7,6	5,5	7,7	11,2	16,3	4,8	3,2	0,53	0,018	0,024	98	98-100
2г	40	26	8,2	5,3	8,2	12,3	16,4	3,6	3,4	0,55	0,019	0,026	99	98-100
2д	34	32	8,8	5,1	8,6	11,5	16,6	3,0	3,7	0,57	0,019	0,026	99	98-100
2е	24	40	9,4	4,9	9,0	12,7	16,8	2,2	3,9	0,59	0,019	0,027	99	98-100
2ж	14	48	9,9	4,7	9,8	13,6	16,9	1,2	4,0	0,60	0,019	0,028	99	98-100
2з	-	60	10,5	4,5	10,5	14,5	17,0	0,49	4,1	0,62	0,019	0,028	99	98-100
3	-	58	10,6	4,4	10,6 <sup>1</sup>	16,4	16,6	0,46	4,2 <sup>1</sup>	0,60	0,020	0,030	96	96-97
3а	-	55	11,0	4,2	10,8	19,0	15,8	0,43	4,4	0,56	0,020	0,030	96	95-96
3б	-	53	11,5	4,0	11,5	20,0	14,9	0,42	4,5	0,55	0,020	0,031	95	95-96

<sup>1</sup> и <sup>2</sup> - снижается прочность брикетов и они не транспортабельны по технологической линии.<sup>1</sup> - избыточное содержание хрома способствует переходу в сварной шов выше допустимых пределов;<sup>1</sup> - недостаточное содержание хрома в порошках, что требует дополнительного введения раскислителя в состав сварочного материала.

## Приложение Ж

Химический состав компонентов шихты для получения литатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов [Пат. Украины 18366]

Испытаны опытные партии предложенной шихты для получения литатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов. Химический состав исходных компонентов шихты приведен в табл. Ж.1.

Таблица Ж.1

Химический состав компонентов шихты, использованных при получении литатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов

№ п/п	Компоненты шихты	Содержание элементов, % мас.						
		C	Si	Mn	S	P	Cr	
1	Окалина прецизионного сплава 29НЖ	0,22	0,11	0,24	0,017	0,016	0,06	
2	Пыль силовой обработки поверхности металла	0,02	0,26	0,33	0,018	0,37	0,09	
3	Техническая закись никеля	-	-	-	-	-	-	
4	Титановые отходы (стружка) BT8	0,1	0,36	-	-	-	-	
5	Ферромарганец ФМn0,5	0,36	1,95	86,1	0,03	0,22	-	
6	Ферросилиций ФС65	-	66,7	0,35	0,018	0,018	0,22	
7	Алюминий А2	-	0,5	-	-	-	-	
№	Содержание элементов, % мас.							
п/п	Ni	Co	Cu	Al	Ti	O <sub>2</sub>	Примеси Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub> , CaO	Fe
1	22,6	13,6	0,12	0,1	0,04	22,0	1,1	ост.
2	28,6	17,3	0,19	0,1	0,2	2,1	2,9	ост.
3	-	-	-	-	-	96,0	-	ост.
4	-	-	-	6,6	основа	-	-	0,4
5	-	-	-	-	-	-	0,4	ост.
6	-	-	-	2,3	-	-	0,9	ост.
7	-	-	0,02	99,0	-	-	-	0,5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> всего примесей не более 0,4 % масс.

В качестве компонента, содержащего оксидные отходы легирующих элементов, использовали окалину прецизионного сплава 29НЖ. Окалина поставлялась с кузнечно-прессового оборудования производства товарных заготовок, реализуемых потребителю. Металлическими отходами служила мелкофракционная пыль силовой обработки поверхности товарных заготовок прецизионного сплава 29НЖ. Концентрацию никеля в лигатуре регулировали в заданных пределах путем изменения содержания технической закиси никеля в составе шихты.

### Приложение 3

Технико-экономические показатели испытания шихты для получения лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов [Пат. Украины 18366]

Испытания заявляемой шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов позволили выявить ряд преимуществ по сравнению с известной шихтой:

– обеспечивается возможность рециркуляции никеля и кобальта из отходов при получении прецизионных сплавов ответственного назначения за счет предварительной их утилизации при выплавке лигатуры, которая используется при легировании и раскислении расплава металла;

Таблица 3.1.

Технико-экономические показатели испытанных шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов

Номер шихты	Содержание компонентов в шихте, % мас.						
	окалина сплава 29НЖ	пыль силовой обработки поверхности металла 29НЖ	техническая закись никеля	титановые отходы (стружка)	ферро-марганец ФМг05	ферро-силиций ФС65	алюминий (кусковой + алюминиевый порошок)
Прототип	-	20-70 <sup>1</sup>	8,85-22,8 <sup>2</sup>	0,1-0,2 <sup>3</sup>	0,2-0,4 <sup>4</sup>	0,42-0,48	0,50-0,63
1	5,5	64	29,5	0,2	0,7	0,2	0,4
1а	6,0	62	29,3	0,4	1,0	0,6	0,7
1б	7,5	61	27,6	0,6	1,3	1,0	1,0
2	10,0	58,0	27,4	0,8	1,4	1,2	1,2
2а	14,5	53,0	24,9	1,0	2,2	2,3	2,1
2б	19,0	47,9	22,4	1,2	3,1	3,4	3,0
2в	23,5	42,9	19,9	1,3	4,1	4,5	3,8
2г	28,0	37,8	17,4	1,5	5,0	5,6	4,7
2д	32,5	32,8	15,0	1,	5,9	6,6	5,6
2е	37,0	27,7	12,5	1,8	6,8	7,7	6,5
2ж	41,5	22,7	10,0	2,0	7,7	8,7	7,4
2з	46,0	16,6	7,5	2,2	8,6	9,9	8,2
2и	50,5	12,6	5,0	2,3	9,5	11,0	9,1
2к	55,0	7,5	2,5	2,6	10,4	12,0	10,0
3	58	4,6	2,0	2,8	8,6	13	11
3а	60	1,0	1,0	3,0	9,0	14	12
3б	60	1,2	0,5	3,2	9,1	14	12

Продолж. табл. 3.1.

Номер шихты	Степень утилизации легирующих элементов и желе-за из окислов и пыли силовой обработки поверхности металла, %	Степень восстановления никеля, кобальта, желе-за, %	Время выплавки прецизионного сплава 29НЖ с применением лигатуры, мин	Себестоимость получения сплава 29НЖ, р/т (в ценах 1989 г.)	Расходные коэффициенты металлических никеля/кобальта	Масса Ni и Co, утилизированных из окислов и пыли силовой обработки поверхности, кг/т лигатуры
Прототип	-	100	190 <sup>а</sup>	8385,13	-	-
1	66	91	154	2200,51	28/18	216,1
1а	64,84	94	150	2544,11	42/27	209,14
1б	65,06	96 <sup>1</sup>	145	2887,70	56/36	211,45
2	64,05	99	141	3437,44	78/50	206,89
2а	62,78	99	160	5567,70	165/106	201,1
2б	61,34	100	163	6392,31	199/128	194,95
2в	60,03	100	166	6804,62	216/139	189,30
2г	58,61	100	166	6804,62	216/139	189,30
2д	57,30	100	175	7354,37	238/153	177,88
2е	55,88	100	175	7471,18	243/156	171,91
2ж	54,58	100	178	7581,13	247/159	166,80
2з	52,66	100	178	7629,24	249/160	161,67
2и	51,83	100	178	7663,59	251/161	155,80
2к	50,40	100	178	7697,95	252/162	150,13
3	49,94	100	181	7835,39	258/166	149,05
3а	48,23	100	181	7897,24	260/168	141,03
3б	48,43	100	185	7897,24	260/168	142,10

1 2 1 4 – согласно ТП 143-СН-83 допускается использование очищенного возврата сплава 29НЖ; никеля электролитического, не уступающего по качеству марке Н-1 по ГОСТ 349-70 с содержанием свинца не более 0,0003 %, титана металлического; марганца металлического МР-1 соответственно. Кроме указанных компонентов в состав шихты по прототипу входят: кобальт металлический марки К-1А – 10,6-14,3; никель-магнелиевая лигатура с содержанием магния 18 % мас. – 0,30-0,35 %; силикокальций – 0,2-0,12 %; железо марки «АрМКО» – остальное.

<sup>1</sup> – недвосоставление металлов из их оксидов;

<sup>а</sup> – согласно прототипу выплавка производится без применения лигатуры.

– существенно сокращается время плавки прецизионного сплава (с 190 до 141-178 мин), за счет оптимального эвтектичного соотношения в лигатуре никеля, кобальта и комплекса восстановителей;

– повысить степень утилизации легирующих элементов из отходов с 0 до 52-64 % за счет дополнительного введения в состав шихты окислов и пыли силовой обработки поверхности товарных заготовок 29НЖ;

– сократить расходные коэффициенты использования "свежих" металлических никеля и кобальта за счет применения лигатуры для легирования и раскисления, полученной из отходов различных источников образования, а следовательно, снизить себестоимость выплавки прецизионного сплава.

Как видно из табл. 3.1., предпочтительными являются показатели предложенной шихты по сравнению с известной, так как обеспечивается возможность утилизации легирующих элементов из окислов и "загрязненных" отходов – пыли силовой обработки поверхности металла, повышение степени рециркуляции никеля и кобальта из окислов и мелкодисперсных отходов, снижение себестоимости получения сплава 29НЖ и сокращение времени его выплавки. Наиболее оптимальными следует считать номера шихты 2-2к, которые отличаются технологичностью использования шихты, заданным химическим составом и качеством лигатуры и оптимальными показателями ее использования при выплавке сплава 29НЖ.

## Приложение К

## Результаты промышленных испытаний лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов

Испытана опытная партия разработанной лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов. Лигатура получена в индукционной печи с применением отходов никелькобальтсодержащих сплавов. При получении лигатуры для легирования и раскисления никелькобальтсодержащих сплавов использованы скалину и пыль силовой обработки поверхности металла, которые из-за окисленности и "загрязненности" вредными примесями при выплавке сплава 29НК не используются. В качестве раскислителей применили ферросилиций ФС65, металлический марганец МР1, титановую губку ВТ1, алюминиевый порошок; шлакообразующим и рафинирующим материалом служил флюс АН-295.

Результаты испытаний лигатуры представлены в табл. К.1.

Как видно из данных таблицы, время плавки сократилось с 190 до 145-185 минут, степень усвоения никеля и кобальта из легирующих материалов повысилась с 0,94 до 0,98-0,99, себестоимость получения сплава снизилась с 8485,13 до 3439,75-7593,60 руб./т. (в ценах СССР 1989г.)

Оптимальными следует считать варианты 2-2е, которые обеспечивают наиболее высокие технико-экономические показатели использования лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов.

Испытания лигатуры для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов позволили выявить ряд преимуществ по сравнению с прототипом:

- значительно повысить степень использования никеля и кобальта из легирующих материалов за счет повышения комплексности использования сырья и использования вторичного сырья;
- существенно сократить время плавки за счет повышенного содержания кремния, марганца, алюминия и титана;
- снизить расходы на сырье и материалы при производстве никелькобальтсодержащих сплавов за счет использования отходов (окалины и пыли силовой обработки поверхности металла) собственного производства в отличие от используемых в настоящее время металлических легирующих элементов и некоторых их ферросплавов и отходов группы №154 (Инструкция по использованию вторичных черных металлов ТИ 143-А-10-83 (измен А-10-77). МЧМ СССР. Завод "Днепроспецсталь", г. Запорожье. 1983)

Технико-экономические показатели испытаний литейной для выплавки никелькобальтсодержащих сплавов

Но- мер вари- анта	Содержание элементов, % мас.							Масса вы- плавле- мого спла- ва с при- менением литейной, кг	Масса ли- тейной на 1 кг вы- плавле- мого спла- ва 29HK, кг/кг	Время плавки, мин	Усвоение Ni и Co из литейной ма- териалов	Себестои- мость по- лучения сплава, р/т (в ценах 1989г.)
	Ni	Co	Al	Mn	Ti	Si	Fe					
Про- тотип	29,2	17,3	0,08	0,36	0,08	0,28	52,7	40,30 <sup>1)</sup>	-	190	0,94	8385,13
1	11,5	7,8	0,1	0,2	0,06	0,2	80,14	39,80	<sup>2)</sup>	135	0,95	-
1a	12,0	8,0	0,2	0,3	0,10	0,3	79,10	41,10	-	135	0,96	-
1б	13,2	8,3	0,3	0,4	0,10	0,3	79,40	40,40	0,670	140	0,99	3109,00
2	14,5	8,5	0,4	0,6	0,20	0,4	74,40	40,80	0,660	145	0,99	3438,75
2a	18,7	11,1	1,0	1,2	0,30	0,9	66,80	41,00	0,350	155	0,99	4098,25
2б	23,0	13,7	1,6	1,7	0,50	1,7	57,80	40,90	0,320	160	0,99	4823,70
2в	27,3	16,3	2,2	2,3	0,60	2,6	48,70	40,30	0,270	165	0,99	5417,25
2г	32,5	19,0	2,8	2,8	0,70	3,1	39,10	39,75	0,110	170	0,98	6175,68
2д	36,6	21,5	3,4	3,4	0,90	3,8	20,40	41,30	0,080	175	0,98	6868,15
2е	40,0	24,0	4,0	4,0	1,00	4,0	23,00	40,60	0,020	185	0,98	7593,60
3	43,5	24,4	4,2	4,1	1,10	4,3	18,40	40,90	0,10	190	0,97	7659,55
3a	44,1	25,6	4,4	4,5	1,40	4,5	15,6	40,15	0,008	190	0,97	7857,40
3б	45,6	27,9	4,7	4,9	1,40	4,6	10,9	39,65	0,005	190	0,97	8088,23

<sup>1)</sup> - заливка сплава по прототипу осуществляется без использования заливочной литейной;

<sup>2)</sup> - ограничено снижением содержания никеля и кобальта за нижний граничный предел сплава 29HK;

<sup>3)</sup> - возможен выброс шлака и металла из плавильной ванны печи из-за пироэффекта.

## Приложение Л

Химический состав исходных компонентов шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов [Пат. Украины 19111]

Испытаны опытные партии разработанной шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов. В качестве исходных компонентов шихты использовали окатину сплава 79НМ, отходы абразивной зачистки сплава 79НМ, металлизированный молибденовый концентрат, техническую запись никеля, циклонную пыль кремния, металлический марганец.

Химический состав исходных компонентов шихты приведен в табл. Л.1.

Таблица Л.1.

Химический состав исходных компонентов шихты

Наименование компонента шихты	Содержание элементов, % мас.											
	C	Si	M	S	P	Ni	Mj	Cu	O <sub>2</sub>	Примеси	Al	Fe
Окатыня сплава 79НМ	0,02	0,31	0,72	0,020	0,01 в	62,4	3,2	0,1	21	-		ост.
Отходы абразивной зачистки сплава 79НМ	0,02	0,46	0,72	0,37	0,29	76,4	3,4	0,1	1,5	SiO <sub>2</sub> , SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5		ост.
Металлизированный молибденовый концентрат	0,51	-	0,62	0,06	0,02 3		62	0,46	0,6	MgO, CaO, SiO <sub>2</sub> 17		
Техническая запись никеля						NiO 96,3						
Циклонная пыль кремния	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Металлический марганец	0,16	1,6	96,1	0,05	0,05	0,01 6	-	0,02	-	Al+Ca+ Mg 0,7		
Алюминий А-2	-	0,45	-	-	-	-	-	0,01	-	Fe <sup>20-25</sup>		99,0 *1

\*1 - Всего примесей не более 1,0 % мас.

Окатыня и отходы абразивной зачистки сплава 79НМ образуются при обработке металла давлением. В испытаниях использовали материалы из

кузнечно-прессового производства завода "Днепроспецсталь". Металлизированный молибденовый концентрат поставлялся по ТУ 48-5-224-81 марки КММ-1 в виде брикетов размеров 80x80x60 мм. Порошок технической записи никеля имел фракции не более 5 мм. Циклонная пыль кремния поставлялась из Запорожского титано-магниевого комбината размером фракции не более 70 мкм. Металлический марганец марки МР-2 соответствовал требованиям ГОСТ 6008-82. Для окончательного раскисления применяли в чушках алюминий марки А-2.

## Приложение М

Результаты промышленных испытаний шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов

[Пат. Украины 19111]

Технико-экономические показатели испытания шихты при получении лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов – в табл. М.1.

Как видно из табл. И.1., показатели разработанной шихты относительно поставленной цели выгодно отличаются от прототипа, так как обеспечивает снижение утара молибдена, сокращение времени его растворения в расплаве и снижение себестоимости выплавки сплава 79НМ.

Наилучшие результаты достигнуты при испытании составов 2-2ж, обеспечивающих наиболее полное использование компонентов шихты.

Испытания разработанной шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления никельмолибденсодержащих прецизионных сплавов позволили выявить ряд преимуществ по сравнению с прототипом:

- обеспечить возможность утилизации легирующих элементов из окатыша и отходов абразивной зачистки сплава 79НМ за счет использования последних в качестве компонентов шихты в оптимальном сочетании их с раскислителями с последующим применением лигатуры, при выплавке прецизионного сплава;

- снизить утар молибдена с 8,6 до 1,6-2,1 % мас. за счет снижения окислительного потенциала в результате использования металлизированного молибденового концентрата – легирующего материала с качественно новыми технологическими свойствами;

- сократить время полного растворения молибдена в расплаве металла с 42 до 4-10 минут за счет введения в состав шихты легирующего материала на основе тугоплавкого молибдена, имеющего относительно низкую плотность - 3,2-3,8 г/см<sup>3</sup> (растворение молибдена на границе "шлак-металл"), губчатую структуру и развитую поверхность реагирования;

- снизить себестоимость выплавки сплава с 6464 до 2535-5940 руб/т за счет легирования и раскисления расплава металла лигатурой относительно низкой себестоимости, полученной на основе отходов различных источников образования (в ценах СССР 1990г.);

- снизить расход дорогостоящих металлических легирующих материалов и раскислителей и повысить степень утилизации никеля и молибдена за счет введения в состав шихты дополнительно окатыша сплава 79НМ, отходов абразивной зачистки сплава 79НМ и циклонной пыли кремния.

Технико-экономические показатели испытания шихты для получения лигатуры для легирования и раскисления  
никель-молибденсодержащих сплавов

Номер шихты	Содержание компонентов в шихте, мас. %						
	окислы сплава 79НМ	отходы абразивной заготовки сплава 79НМ	металло-винный молибденовый концентрат	Техническая записка никеля	металлический марганец МР-2	циклонная пудра кремния	алюминий
Прототип	-	30,2*	2,32*	62,38*	МР-1 1,14	Ферросилиций ФС65 0,6	0,5**
1	49	4,5	5,6	27,8	5,6	6,3*	1,2
1а	50	5,0	5,4	26,85	5,4	6,2	1,15
1б	51	5,5	5,2	25,90	5,2	6,1	1,1
2	53	6,3	5,0	23,7	5,0	6,0	1,0
2а	48,3	12,7	4,7	22,84	4,7	5,8	0,96
2б	43,6	19,0	4,4	22,08	4,4	5,6	0,92
2в	38,9	25,4	4,2	21,22	4,0	5,4	0,88
2г	34,2	31,8	3,8	20,56	3,6	5,2	0,84
2д	29,5	38,2	3,6	19,60	3,3	5,0	0,80
2е	24,8	44,52	3,3	18,92	2,9	4,8	0,76
2ж	20,1	50,9	3,0	18,06	2,6	4,6	0,72
2з	15,4	57,3	2,7	17,32	2,2	4,4	0,68
2и	10,7	63,6	2,5	16,46	1,9	4,2	0,64
2к	6,0	70,0	2,2	15,70	1,50	4,0	0,60
3	5,0	74,0	2,0	13,40	1,3	3,8	0,5
3а	4,5	76,2	1,9	12,0	1,2	3,7	0,5
3б	4,0	78,0	1,8	11,20	1,0	3,6	0,4

Продолж. табл. М.1.

Номер шихты	Степень восстановления оксидов металла, %	Время полного растворения молибдена в расплаве лигатуры, мин	Угар молибдена при выплавке сплава 79НМ с лигатурой, % мас.	Себестоимость выплавки сплава 79НМ, р/т (в ценах 1990г.)	Масса лигатуры при выплавке сплава, кг/кг
Прото-тип	100	43	8,6	6464,24	-
1	100	12	3,2	6202,25	0,050
1а	100	12	3,0	6146,89	0,060
1б	100	119	2,9	6038,10	0,080
2	100	10	2,1	5980,33	0,100
2а	100	9	2,1	5416,39	0,200
2б	100	8	2,0	4892,67	0,300
2в	100	8	2,0	4368,54	0,400
2г	100	7	2,0	3844,62	0,500
2д	100	6	1,9	3582,66	0,550
2е	100	6	1,9	3425,48	0,580
2ж	100	5	1,8	3320,70	0,600
2з	100	5	1,8	3058,73	0,650
2и	100	4	1,7	2796,77	0,700
2к	100	4	1,6	2534,81	0,750
3	98 <sup>а2</sup>	4	1,5	2010,89	0,850
3а	96	4	1,2	1748,92	0,900
3б	95	3	1,2	1748,92	0,900

<sup>а1</sup> - Согласно протолисту в качестве возвратных отходов используются, % мас.: отходы группы 140-20.2: Пб79НМ - 10,0 (Инструкция по использованию вторичных черных металлов. ТИ 143-А-10-83; индекс А-10-77. МЧМ СССР, завод "Днепросталь", - Запорожье, 1983. - 96с.)

<sup>а2</sup> - Молибден металлургический ММ-1;

<sup>а3</sup> - Никель металлический Н-1у;

<sup>а4</sup> - Алюминий А-8-0,05 % мас.; и хромовый порошок ПАО-0,45 % мас.;

<sup>а5</sup> - По протолисту остальное, железо "АрМКО" - 12,4 % мас. и титан ТТ-ТВ-0,16 % мас.

<sup>а6</sup> - Недостаток раскислителей.

## Приложение И

Результаты промышленных испытаний лигатуры для выплавки сплавов на никелевой основе [Пат. Украины 18365]

**Испытаны:** опытные партии предложенной лигатуры для выплавки сплавов на основе никеля. Лигатуры получены в электропечи с основной футеровкой с применением отходов сплавов на основе никеля (прецизионного сплава 79НМ): окалины и шлифовальной пыли, а также ферросилиция ФС65, металлического марганца МР-1, технической закиси никеля и гидрометаллургического обожженного молибденового концентрата по ГОСТ 212-76.

Технико-экономические показатели испытания лигатуры приведены в табл. И.1.

Как видно из данных таблицы, предпочтительными относительно поставленной цели являются показатели заявленной лигатуры по сравнению с прототипом, так как обеспечивают резкое повышение степени утилизации легирующих элементов из окисных и мелкодисперсных частично окисленных "загрязненных" отходов, образующихся в пределах обработки металла давлением, снижение угара молибдена и сокращение времени растворения легирующих элементов в расплаве металла. Наиболее оптимальными следует считать номера составов лигатуры 2-2с, которые отличаются предпочтительным химическим составом и технологичностью в лучшей экономике использования легирующих элементов.

Испытания разработанной лигатуры для выплавки сплавов на никелевой основе позволили выявить ряд преимуществ по сравнению с прототипом:

- представляется возможной утилизация легирующих элементов из окалины и шлифовальной пыли, имеющих высокую концентрацию вредных примесей серы, фосфора, корунда, карбида кремния и др. путем выплавки лигатуры на их основе и использования ее для легирования и раскисления сплавов на основе никеля;
- повысить степень использования легирующих элементов из отходов разливных источников образования с 0,79 до 0,82-0,88 за счет предварительного получения лигатуры с заданными технологическими свойствами, удовлетворяющими требованиям ТИ 143-СИ-6-83;
- сократить время плавки с 260 до 205 мин (в среднем) за счет затектондного состава лигатуры с оптимальным соотношением тугоплавких легирующих элементов и раскислителей;
- повысить усвоение молибдена с 86-92 до 95-98 % мас. за счет сокращения времени его растворения в расплаве металла и значительного повышения восстановительного потенциала жидкофазной системы;
- снизить себестоимость передела выплавки сплава с 6464,24 до 2702,81-5962,72 руб/т за счет использования лигатуры, цена которой значительно ниже суммы составляющих металлических легирующих элементов. Экономический эффект от использования лигатуры составил 7,5 тыс. руб. на каждой тонне выплавляемого сплава (в ценах 1996 г.)

Технико-экономические показатели испытания лигатуры

№ вари- анта	Содержание элементов в лигатуре, % мас.					Масса лигатуры при выплавке сплава, кг/кг	Степень использования легирующих элементов	Время плав- ки, мин.	Усно- вое молеб- ден, %	Себесто- мость наплавки сплава, р/т (в ценах 1990г.)
	Ni	Mo	Mn	Si	Fe					
Про- тотип	79,5	3,9	0,8	0,4	15,40	-	0,33 <sup>*2</sup> /0,79	260	89	6464-24
1	53,0	18,4	7,8	5,6	15,20	0,050	0,35/0,82	220	94	6213-48
1а	55,0	18,0	7,2	5,5	14,30	0,060	0,35/0,82	220	94	6163-33
1б	57,5	17,5	6,9 <sup>*1</sup>	5,2 <sup>*3</sup>	12,90	0,880	0,36/0,82	215	94	6063-02
2	60,0	16,0	6,6	5,0	12,40	0,100	0,37/0,82	210	95	5962-72
2а	64,2	13,9	5,7	4,26	12,14	0,200	0,42/0,82	205	95	5461-19
2б	69,0	11,8	4,8	3,52	10,88	0,300	0,47/0,82	200	96	4959-67
2в	73,5	9,7	3,9	2,78	10,12	0,400	0,53/0,83	200	96	4458-14
2г	76,1	7,6	3,0	2,04	11,26	0,500	0,59/0,84	200	97	3956-62
2д	80,4	5,5	2,1	1,32	10,68	0,600	0,65/0,85	195	97	3455-10
2е	85,0	3,5	1,2	0,6	9,70	0,750	0,75/0,88	200	98	2702-81
3	87,0	3,2	1,1	0,5	8,20	0,850 <sup>*1</sup>	0,82/0,89	210	98	2201-29
3а	88,5	3,0	1,0	0,4	7,00	0,850	0,83/0,90	215	98	2201-29
3б	90,0	3,0	1,0	0,4	5,60	0,900	0,87/0,91	220	98	1950-52
3в	91,6	2,8	1,0	0,3	4,30	0,900	0,88/0,92	230	98	1950-52

\*1 - существенно повышается угар марганца и кремния (выше 60 и 50 % соответственно); \*2 - увеличивается время растворения никеля и молибдена по сравнению со временем растворения чистых легирующих элементов, взятых по отдельности;

\*3 - согласно прототипу при выплавке сплава 79НМ допускается использование отходов сплава 79НМ до 40 % от массы шихты; использование окатышей и шлифовальной пыли исключается; \*4 - в расчете в числителе показана степень использования легирующих элементов из отходов (углификация), в знаменителе - общая степень использования легирующих элементов. Расчет проведен по суммарному содержанию никеля и молибдена. Например, в варианте 2а:  $0,300(0,642+0,139)+800 \cdot 0,33 = 0,42$ .

Научное издание  
(на русском языке)

Григорьев Станислав Михайлович  
Петрищев Артем Станиславович  
Ковалев Андрей Михайлович

## ГУБЧАТЫЕ И ПЛАВЛЕННЫЕ ЛИГАТУРЫ ИЗ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

термодинамика, фазовые и структурные превращения,  
технологии получения и использования,  
повышение степени утилизации, экономика

Монография

Редактор *И.Ф. Черномы*  
Технический редактор *Е.В. Ткаченко*  
Корректор *Е.В. Лещинская*

Подписано в печать 11.07.2013. Формат 60/90/16. Цулка офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,1.  
Заказ № 203. Тираж 300 экз.

Загорский национальный университет

60600, г. Загорск, ГСП-41  
ул. Жуковского, 66

Свидетельство о внесении субъекта издательского дела  
в Государственный реестр издателей, изготовителей  
и распространителей издательской продукции  
ДК № 2952 от 30.03.2007

