

*Петрищев А.С.
(ЗНТУ, г. Запорозьє, Україна),
д.т.н. Григорьев С.М.
(ЗНТУ, г. Запорозьє, Україна)*

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Досліджено і порівняно між собою пружності пари оксидних з'єднань молибдену. Прослідковано механізм випаровування. Встановлена залежність швидкості сублімації триоксиду молибдену з молибденового концентрату КМо від температури. Виявлений вплив вмісту супутніх домішок в концентраті на швидкість випаровування оксидів молибдену. Проведений аналіз і порівняння одержаних результатів з процесами випаровування технічно чистого триоксиду молибдену. Показаний ступінь засвоєння тугоплавких легувальних елементів розплавом сталі при використанні металізованого молибденового концентрату.

Ключові слова: пружність пари, сублімація, молибден, оксиди, молибденовий концентрат, вигар, ступінь засвоєння, розплав сталі.

Исследованы и сопоставлены между собой упругости паров оксидных соединений молибдена. Выполнен анализ физико-химических условий сублимации MoO_3 . Установлена зависимость скорости сублимации триоксида молибдена из молибденового концентрата (КМо) от температуры. Выявлено влияние содержания сопутствующих примесей в концентрате на скорость испарения оксидов молибдена. Проведен анализ и сравнение полученных результатов с процессами испарения технически чистого триоксида молибдена. Показана степень усвоения тугоплавких легирующих элементов расплавом стали при использовании металлизированного молибденового концентрата.

Ключевые слова: упругость паров, сублимация, молибден, оксиды, молибденовый концентрат, угар, степень усвоения, расплав стали.

Ориентация на преимущественно экстенсивное использование природных ресурсов экономически оправданная в недалеком прошлом, в современных условиях не только нецелесообразна, но и невозможна. Доступность и сравнительная дешевизна природных ресурсов, которая имела место в период экстенсивного экономического роста, не стимулировала формирования прогрессивного с позиций современной техно-

логической структуры металлургии, комплексного использования сырья и материалов, что привело к чрезмерной энерго- и материалоемкости конечного продукта. Эти тенденции особенно проявились в металлургии редких металлов и легирующих материалов на их основе. В настоящий период эта проблема усугубляется отсутствием сырьевых источников для производства тугоплавких легирующих материалов, а их дефицит восполняется импортными поставками [1].

Ситуация, которая сложилась с образующимися отходами и их последующей переработкой характеризуется низкой степенью использования ценных дефицитных редких и тугоплавких элементов, а также отсутствием на практике надежных технологий их утилизации из техногенных отходов. Высокая летучесть высших оксидных соединений тугоплавких легирующих элементов, в том числе оксидов молибдена, при повышении температуры приводит к существенным потерям ценных легирующих элементов при выплавке стали в результате угара, что значительно затрудняет их утилизацию из техногенных отходов производства специальных и быстрорежущих сталей и снижает эффективность производства металлопродукции. Проблема уменьшения убытков в результате угара остро стоит на многих металлургических предприятиях [2].

Цель настоящей работы заключалась в углублении представлений о зависимости давления паров оксидных соединений молибдена от температуры и других факторов для разработки и оптимизации технологических параметров восстановления металлооксидных молибденсодержащих рудных концентратов и техногенных отходов с целью использования полученного продукта в качестве легирующего материала.

Наиболее достоверное значение температуры плавления молибдена составляет $2895 \pm 10\text{K}$, а наиболее надежное значение температуры кипения – 5100K [3].

Известно, что наиболее устойчивые оксиды молибдена – MoO_2 и MoO_3 . Ряд оксидов между соединениями MoO_2 и MoO_3 менее определенного состава. В литературе известно о существовании оксидов следующего состава: MoO_2 , Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$, Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{11}\text{O}_{32}$, Mo_9O_{26} , MoO_3 [4].

Диоксид молибдена MoO_2 (66,67 % ат. O) имеет искаженную кристаллическую решетку рутила, которая по структуре изоморфна диоксиду вольфрама [4].

Твердый диоксид молибдена при температуре $2250 \pm 50\text{K}$ и давлении 1 ат. разлагается на молибден и газообразный кислород, также известны результаты исследований, в которых некоторая часть твердого диоксида молибдена возгоняется без разложения, но большая ее часть разлагается на газообразную MoO_3 и твердый молибден [4].

Область гомогенности фазы на основе соединения MoO_2 составляет $\text{MoO}_{1,9-2,03}$ [4].

Обращаясь к работе [5] можно заметить, что данные близки к значениям, которые получены в работе [4]: температура плавления MoO_2 – 1927°C , разложения – 1977°C .

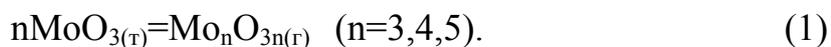
Структура трехоксида молибдена орторомбическая. Область гомогенности фазы на основе оксида MoO_3 составляет $\text{MoO}_{2,95-3,00}$. Температура плавления триоксида молибдена гораздо ниже, чем у металла, и составляет $791 - 795,2^\circ\text{C}$. Температура кипения MoO_3 равна 1155°C [4]. Обращаясь к данным работы [5] получаем довольно близкие значения температуры кипения к [4], температура плавления MoO_3 – $801 \pm 2^\circ\text{C}$, кипения – 1257°C .

Триоксид молибдена – белое с зеленоватым оттенком вещество, при нагреве желтеющее и заметно возгоняющееся при температурах ниже температуры плавления [4].

Обнаружена область гомогенности на основе соединения Mo_4O_{11} в интервале составов $\text{MeO}_{2,65-2,75}$ и установлено, что оксид этого состава разлагается при пониженном давлении и температуре выше 926°K . При температуре 1075°K образуется новая фаза [4]. Оксид Mo_4O_{11} имеет моноклинную модификацию до 615°C , орторомбическую в интервале температур $615 - 800^\circ\text{C}$ [4], температура плавления – $824 \pm 10^\circ\text{C}$ [5].

Оксиды Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} менее стабильны. Mo_8O_{23} разлагается при температуре $785 - 800^\circ\text{C}$ [4]. В работе [5] приводится температура разложения Mo_8O_{23} – 700°C . Mo_9O_{26} разлагается при $800 \pm 10^\circ\text{C}$ на жидкость + $(\text{MoO}_3 + \text{Mo}_4\text{O}_{11})$ [5].

Результаты работы [6] свидетельствуют о присутствии явления полимеризации при испарении MoO_3 , при этом авторами сделан вывод, что насыщенный пар триоксида молибдена состоит из молекул Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , и Mo_5O_{15} , то есть испарение триоксида молибдена происходит по схеме

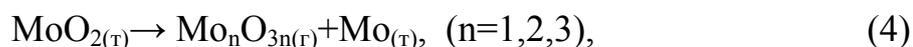


Посредством рентгенофазного анализа остатка после сублимации $\text{MoO}_{2(\text{r})}$ показано, что двуоксид молибдена диспропорционирует. Пар над $\text{MoO}_{2(\text{r})}$ содержит $\text{MoO}_{2(\text{r})}$ (29%) и $\text{MoO}_{3(\text{r})}$ (71%), т.е. испарение идет по реакциям [6]



Из сравнения структур остатка вещества после испарения и исходного двуоксида молибдена, а также масс-спектрального анализа па-

рогазовой фазы сделан вывод, что испарение $\text{MoO}_{2(\text{r})}$ в области температур 1540 – 1770К происходит по схеме



На рисунке 1 приведены зависимости давления пара над оксидами молибдена от температуры [6].

Одновременное присутствие на рисунке 1 нескольких зависимостей парциального давления того или иного компонента от температуры объясняется собранием результатов различных источников с использованием отличающихся друг от друга методов исследования в разных температурных интервалах.

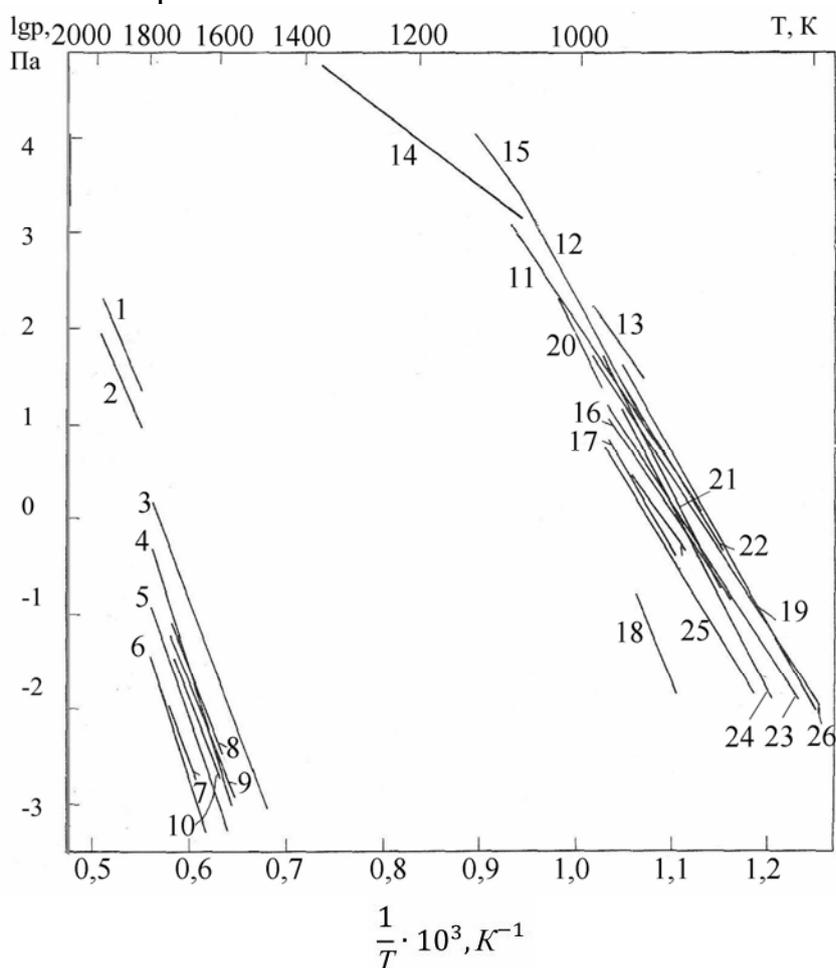


Рисунок 1 – Температурная зависимость давления пара над MoO_2 (1 – 10) и MoO_3 (11 – 26)

1 – $P(\text{MoO}_3)$; 2 – $P(\text{MoO}_2)$; 3 – $P(\text{MoO}_3)$; 4 – $P(\text{Mo}_2\text{O}_6)$; 5 – $P(\text{MoO}_2)$; 6 – $P(\text{Mo}_3\text{O}_9)$; 7 – $P(\text{Mo}_3\text{O}_9)$; 8 – $P(\text{Mo}_2\text{O}_6)$; 9 – $P(\text{MoO}_3)$; 10 – $P(\text{MoO}_2)$; (11-15) – $P_{\text{общ.}}$; 16 – $P(\text{Mo}_3\text{O}_9)$; 17 – $P(\text{Mo}_4\text{O}_{12})$; 18 – $P(\text{Mo}_5\text{O}_{15})$; (19 – 22) – $P_{\text{общ.}}$; 23 – $P(\text{Mo}_3\text{O}_9)$; 24 – $P(\text{Mo}_4\text{O}_{12})$; 25 – $P(\text{Mo}_5\text{O}_{15})$; 26 – $P_{\text{общ.}}$.

Из рисунка 1 видно, что результаты исследований различных авторов относительно давления паров над MoO_2 и MoO_3 удовлетворительно совпадают, образуя экспоненциальную тенденцию увеличения давления паров от температуры. При этом давление паров над MoO_3 более чем на три порядка выше, чем над MoO_2 , что подтверждает гораздо большую летучесть триоксида молибдена.

На рисунке 2 а,б изображена зависимость парциального давления компонентов соответственно над оксидом молибдена MoO_2 и MoO_3 от температуры [6]. При этом подтверждается четкая тенденция нарастания парциального давления компонентов системы с увеличением температуры.

Кривые на рисунке 2 свидетельствуют о том, что давление паров над MoO_3 (б) значительно выше суммарного давления паров компонентов над MoO_2 (а). По описанной зависимости давление паров над MoO_3 превышает атмосферное уже при температурах больше 1600 К, что может вызвать высокую скорость сублимации триоксида молибдена при данных температурах. Над диоксидом молибдена в качестве паров присутствуют оксиды Mo_2O_6 , MoO_3 , MoO_2 и Mo_3O_9 . Указанная выше последовательность описывает тенденцию уменьшения парциального давления паров оксидов от Mo_2O_6 до Mo_3O_9 (рисунок 2 а).

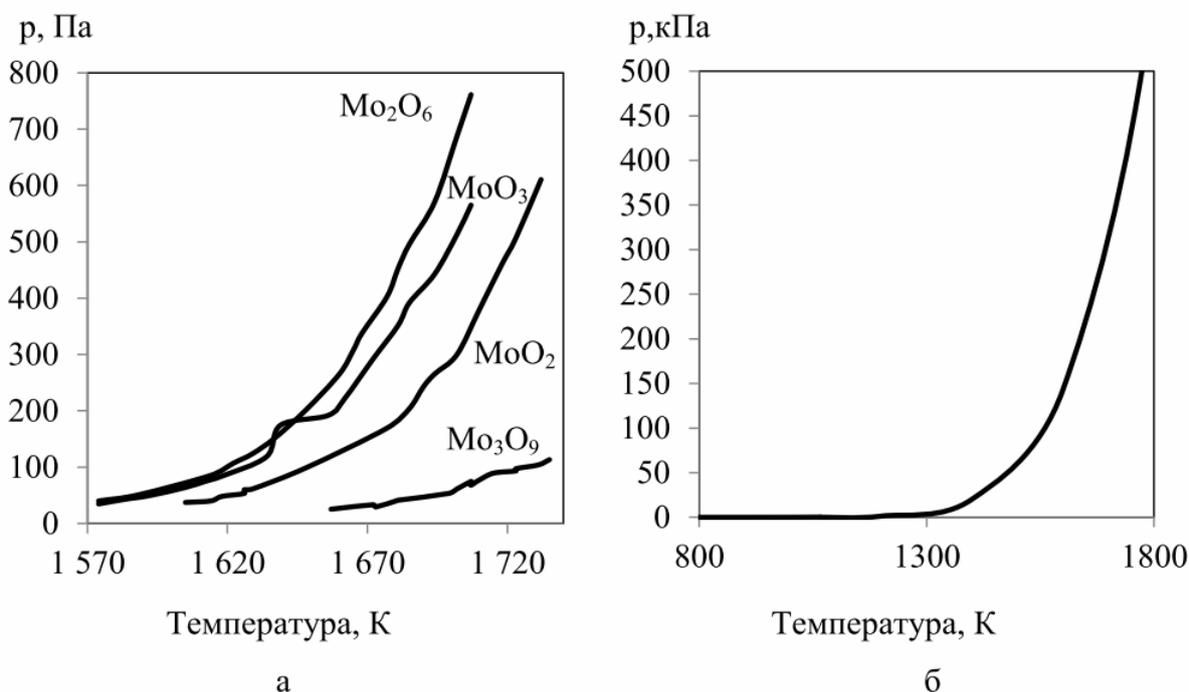


Рисунок 2 – Зависимость парциального давления компонентов над оксидом молибдена MoO_2 (а) и MoO_3 (б) от температуры

Относительный состав пара над $\text{MoO}_{3(\text{т})}$ при различных температурах приведен на рисунке 3,а [6]. Прослеживается тенденция повышения процентного содержания оксидов Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15} по отношению к Mo_3O_9 с повышением температуры. При температуре около 960 К содержание Mo_4O_{12} превышает Mo_3O_9 , содержание которого падает в исследуемом температурном интервале от 75% до 35%. Содержание Mo_5O_{15} в паре над MoO_3 наименьшее, однако при температуре выше 950 К интенсивно возрастает.

Скорость сублимации $\text{MoO}_{3(\text{т})}$ (остаточное давление $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.), рассчитанная из данных по общему давлению пара [6], приведена на рисунке 3,б. Характер зависимости скорости сублимации $\text{MoO}_{3(\text{т})}$ аналогичен характеру увеличения давления паров над данным оксидом. Скорость сублимации, каждый раз при увеличении температуры на 50 К, повышается примерно на порядок, что описывает характер больших потерь Мо в процессе сублимации MoO_3 .

Скорость испарения трехокси молибдена в интервале температур 1073 – 1423 К с учетом движения внешней газовой среды исследована Файзером [3]. Даже при малых скоростях потока газа-носителя скорости испарения чистой трехокси молибдена, полученные Файзером, достаточно высоки и возрастают от 12 кг/(м²·ч) при 1173 К до 109 кг/(м²·ч) при 1373К. Наличие примесей в молибденовых огарках снижает абсолютную скорость испарения MoO_3 , о чем свидетельствуют данные полученные Дитцом [3]. Так при температуре 1273 К и скорости потока воздуха 2,3 м/с скорость испарения MoO_3 имеет величину от 10 до 20кг/(м²·ч).

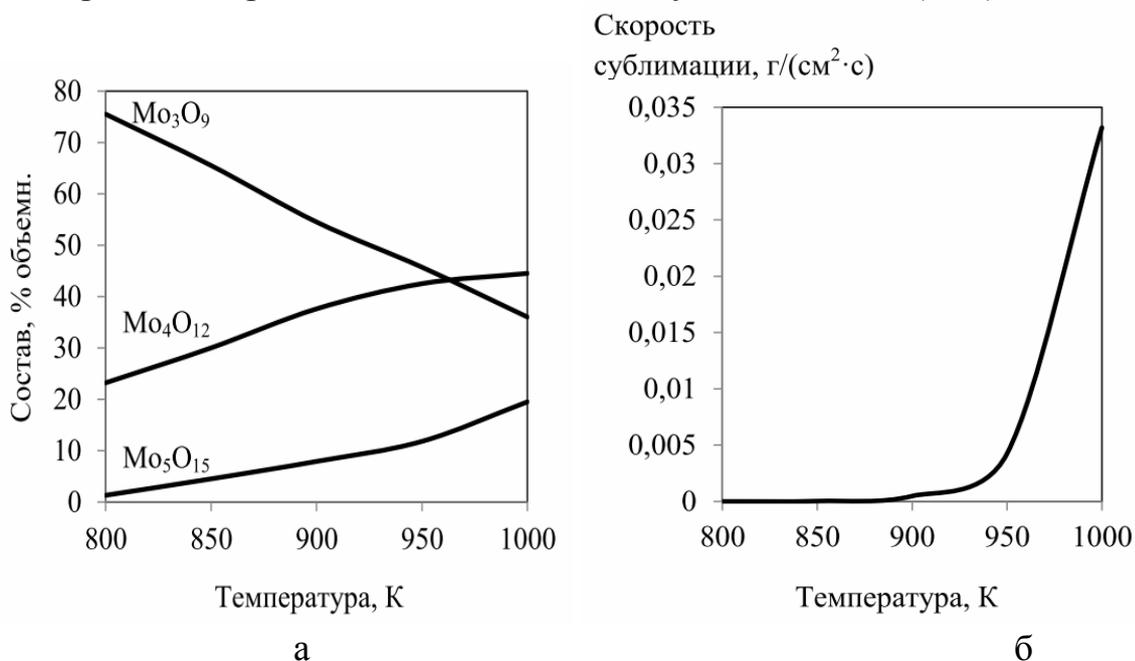


Рисунок 3 – Зависимость состава пара над $\text{MoO}_{3(\text{т})}$ (а) и скорости сублимации $\text{MoO}_{3(\text{т})}$ (б) от температуры

В качестве исследуемого образца использован молибденовый концентрат (КМо), технология получения и сферы применения которого описаны в работе [7]. Летучесть технической трехокиси молибдена (КМо), содержащей 82,7% MoO_3 , исследовали в изотермическом режиме в течении 5 минут.

Результаты проведенных опытов представлены на рисунке 4. В пределах температур 1073 – 1273К скорости испарения MoO_3 из концентрата хорошо укладываются на прямой. Эту зависимость можно выразить уравнением: $\lg i(\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})) = -862,85/T + 0,3247$, где T – температура, К.

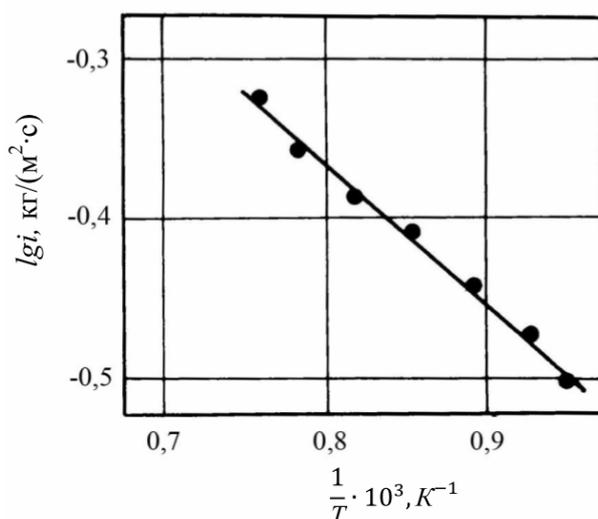


Рисунок 4 – Зависимость логарифма скорости испарения трехокиси молибдена из обожженного молибденового концентрата от обратной температуры [8]

Эти данные ниже полученных Файзером, так как им применялся чистый триоксид молибдена. Они также ниже приведенных Дитцом, так как в настоящих опытах меньше скорость потока воздуха. Кроме того, огарки содержат меньше примесей, чем испытанный в ходе испытаний концентрат.

Проведенные исследования подтверждают, что для получения легирующего материала, позволяющего уменьшить потери молибдена посредством угара при выплавке стали, необходимо обеспечить условия перехода триоксида молибдена в диоксид, обладающий значительно меньшей упругостью паров, с последующим довосстановлением до молибдена свободного или других соединений, не склонных к сублимации при повышенных температурах. Установленные в данной работе закономерности, позволяют глубже понять природу угара, обуславливающего высокие безвозвратные потери ценных легирующих элементов при вы-

плавке стали, с целью его минимализации. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации и совершенствования уже существующих технологий, получивших развитие в данном направлении.

Разработка технологии получения концентрата молибденового металлизированного (КММ) [7] и применение его в качестве легирующего материала в промышленных условиях завода “Днепроспецсталь” при выплавке стали Р6М5 с расходом 31 кг/т дали возможность повысить степень усвоения таких элементов, как Mo, W, Cr, V по сравнению с использованием комплекса КМо и ФМо60 с 86,8; 87,4; 78,4; 73,5 до 95,0; 94,8; 91,4; 82,3 % мас. соответственно. Причиной является сокращение количества триоксида молибдена в составе лигатуры, уменьшение окислительного потенциала шихты и увеличение скорости растворения в расплаве стали относительно стандартного ферромolibдена. По качеству металл, выплавленный с использованием КММ, не уступает металлу, полученному с использованием КМо и ФМо60, а сквозная степень использования основных легирующих элементов при производстве других сталей (АР6М5, А11Р3М3Ф2, Р6М5К2, 10Р6М5) – на уровне стали Р6М5 и на 4-10% выше аналогичных показателей действующей технологии, что подтверждает высокие технико-экономические показатели использования КММ в сталеплавильном производстве.

Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о значительно большей (на несколько порядков) упругости паров триоксида молибдена относительно диоксида молибдена. При этом давление паров MoO_3 приближается к атмосферному уже при 1600 К. Также прослеживается полимеризация MoO_3 в процессе парообразования. Проведенные эксперименты по измерению скорости сублимации триоксида молибдена из молибденового концентрата свидетельствуют о влиянии примесей в сторону понижения скорости сублимации. Однако полученная зависимость предполагает значительную скорость испарения MoO_3 , которая возрастает от 0,33 кг/(м²·с) при 1073 К до 0,44 кг/(м²·с) при 1273 К. Проведенные исследования подтверждают, что для получения легирующего материала, позволяющего уменьшить потери молибдена посредством угара при выплавке стали, необходимо обеспечить условия перехода триоксида молибдена в диоксид, обладающий значительно меньшей упругостью паров, с последующим довосстановлением до молибдена свободного или других соединений, не склонных к сублимации при повышенных температурах. Разработка технологии получения концентрата молибденового металлизированного (КММ) и применение его в качестве легирующего материала в промышленных условиях завода “Днепроспецсталь” при выплавке стали Р6М5 с расходом 31 кг/т дали возможность повысить степень усвоения таких элементов, как Mo, W, Cr, V по

сравнению с использованием комплекса КМо и ФМо60 с 86,8; 87,4; 78,4; 73,5 до 95,0; 94,8; 91,4; 82,3 % мас. соответственно, что подтверждает эффективность использования КММ в сталеплавильном производстве.

Дальнейшие исследования будут направлены на отработку предложенных технологических режимов при производстве других легированных марок стали содержащих Мо, W, Cr, V.

Библиографический список

1. Грищенко С.Г. Состояние ферросплавной промышленности Украины в 2003-2006 гг. / Грищенко С.Г. // *Сталь*. - 2007. - №11. - С. 96-99.
2. Сосонкин О.М. Уменьшение угара металла при выплавке стали в высокоомощных дуговых печах / Сосонкин О.М. // *Сталь*. - 2008. - №8. - С. 40-42.
3. Зеликман А.Н. Молибден / Зеликман А.Н – М.: *Металлургия*, 1970. - 440 с.
4. Корнилов И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / Корнилов И.И., Глазова В.В. – М.: *Наука*, 1967. – 256 с.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник / [Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Л и др.] – М.: *Металлургия*, 1978. – 472 с.
6. Казенас Е.К. Давление и состав пара над окислами химических элементов / Казенас Е.К., Чижигов Д.М. – М.: *Наука*, 1976. – 342 с.
7. 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.
8. Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на содержание некоторых элементов в металлизированном молибденовом концентрате / Григорьев С.М., Пивень А.Н., Острик П.Н. [и др.] // *Сталь*. - 1986. - №10. - С. 82-84.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.