

05.16.02 43)

1, 935

Министерство высшего и среднего специального образования  
С С С Р

Челябинский политехнический институт  
им. Ленинского комсомола

На правах рукописи

Инженер ДЬЯКОНОВА Лидия Андреевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЛАКОВОГО РЕЖИМА И  
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА В МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ  
СПЛАВЫ

Специальность 05.16.02 -  
-"Металлургия черных металлов"

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических  
наук

Челябинск, 1977

ЧПИ

Работа выполнена на Челябинском ордена Ленина электро-металлургическом комбинате и в Челябинском политехническом институте им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель - профессор, доктор технических наук СТРОГАНОВ А.И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
ЩЕДРОВИЦКИЙ Я.С.,  
кандидат технических наук  
Коженинов Г.Н.

Ведущее предприятие - Ключевской завод ферросплавов

Защита состоится "12" октября 1977 г., в 15 часов,  
на заседании специализированного Совета К-597/3 по присуж-  
дению ученой степени кандидата технических наук в Челяб-  
инском политехническом институте им. Ленинского комсомола  
(454044, г. Челябинск, 44, пр. им. В.И.Ленина, 76).

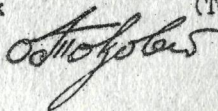
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке инсти-  
тута.

Автореферат разослан "   "                      1977г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

специализированного Совета доцент,  
кандидат технических наук

(ТОКОВОЙ О.К.)



Актуальность работы

Основными направлениями развития народного хозяйства СССР в черной металлургии на 1976-1980 гг предусмотрено увеличение в 1,5-2 раза объема производства эффективных видов металлопродукции, в частности, быстрорежущих сталей, легированных молибденом. Легирование стали молибденом в настоящее время осуществляется преимущественно ферромолибденом, потребность в котором непрерывно растет.

Увеличение объемов производства ферромолибдена, улучшение его качества настоятельно требуют усовершенствования существующего металлургического способа получения ферромолибдена и изыскания новых эффективных технологических процессов. Повышение полноты извлечения молибдена, комплексное использование молибденсодержащего сырья, вовлечение в металлургическое производство молибденсодержащих отходов различных отраслей промышленности являются наиболее эффективными средствами решения поставленных задач. Внедрение молибденсодержащих сплавов и разработка технологических процессов с использованием новых видов сырья диктуют необходимость исследования шлакового режима и теплотехнических параметров процессов получения молибденсодержащих сплавов.

Цель работы. Исследование влияния шлакового режима и теплотехнических параметров на эффективность извлечения молибдена в молибденсодержащие сплавы с решением задач:

- определения влияния флюса на процесс металлургического восстановления трехоксида молибдена,
- определение теплоты растворения окиси кальция в кремнеземистом шлаке,
- изучение теплотехнических и технологических параметров процессов получения сплавов с использованием молибденсодержащих материалов и отходов промышленности,
- разработка технологии получения новых сплавов на основе молибдена.

Научная новизна. Установлена температурная зависимость вязкости шлаков металлургического восстановления трехоксида молибдена при изменяющейся концентрации окиси кальция. Выявлено, что наибольшее снижение вязкости шлаков достигается

при увеличении содержания окиси кальция от 5 до 10%. Впервые определены теплоты растворения окиси кальция в кремнеземистом шлаке.

Показано, что при металлургическом процессе получения молибденосодержащих сплавов избыток восстановителя ( $Al, Si, Ti$ ) увеличивает полноту удаления из сплавов вредных примесей ( $S, P, As, Bi$  и др.).

На основании термодинамических расчетов и экспериментальных исследований выявлены факторы, влияющие на процесс десульфурации сульфида молибдена в восстановительной плавке без предварительного окислительного обжига. Установлено, что процесс десульфурации сульфида молибдена в вакууме протекает при более низких температурах (1450–1600°C).

Показано, что в процессе титанотермического восстановления трехокиси молибдена валентность титана в шлаке коррелируется с его концентрацией в шихте.

Практическая ценность и реализация работы в промышленности. На основании полученных результатов исследований рекомендовано вводить дополнительно кусковую известь на поверхность загруженной шихты и увеличить количество извести в шихте до 10% от массы молибденового концентрата. Термодинамические данные, полученные калориметрическими исследованиями, использованы для расчетов тепловых балансов выплавки ферромolibдена в различных плавильных агрегатах: плавильной шахте, ковше, электропечи.

Определены технологические параметры выплавки ферромolibдена с использованием ферромolibдатового концентрата. Разработаны технологии выплавки сплавов на основе молибдена из отходов промышленности, содержащих молибден и другие легирующие элементы. Разработанные рекомендации прошли промышленную проверку и защищены 5 авторскими свидетельствами. Результаты работы внедрены в производство с экономическим эффектом 260 тыс. рублей в год.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технической конференции молодых ученых и специалистов предприятий и организаций черной металлургии, на семинарах и технических советах.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 14 работ.

Объем работы. Диссертация содержит 178 страниц машинописного текста, в том числе 32 таблицы и 35 рисунков, в списке литературы приведено 146 наименований.

### I. Состояние вопроса и задачи исследования

По результатам литературного обзора современного состояния теории и практики процессов получения молибденсодержащих сплавов было установлено, что сведений по шлаковому и теплового режимам металлургической плавки недостаточно для оптимизации количества и определения способа введения флюсов, а также повышения эффективности извлечения молибдена в сплав.

В тепловых расчетах металлургического процесса выплавки молибденсодержащих сплавов теплота растворения окиси кальция в кремнеземистом шлаке не учитывалась, что не позволяло достоверно оценивать параметры внепечного процесса с повышенным количеством флюсов в шихте. Недостаточно отражены вопросы переработки молибденсодержащих отходов, получающихся в различных отраслях народного хозяйства.

Состояние вопроса и критический анализ предшествующих исследований позволили установить круг нерешенных вопросов, связанных с влиянием шлакового режима и теплотехнических параметров на эффективность извлечения молибдена в молибденсодержащие сплавы и с использованием молибденсодержащих отходов различных отраслей промышленности.

### 2. Физико-химические свойства шлаков металлургического производства ферромолбдена

С целью оптимизации шлакового режима металлургического процесса восстановления трехокиси молибдена рассмотрели влияние добавок окиси кальция на физико-химические свойства шлаков: вязкость и поверхностное натяжение. В лабораторных и опытно-промышленных условиях были проведены плавки с изменяющейся навеской флюса в шихте от 5 до 20% от массы молибденового концентрата. Вязкость шлаковых расплавов указанных плавов определяли с помощью ротационного электровискозиметра. Изученные шлаки относятся к классу "длинных", т.е. обладают большим температурным интервалом перехода из жидкого состояния в твердое. Изученные шлаки сохраняли жидкотекучесть до температур 960-1165°C. Увеличение содержания окиси кальция в шлаке смещало начало затвердевания в область

более низких температур в среднем на  $20^{\circ}$  на 1% СаО и привело к существенному снижению вязкости шлака (табл. I).

Таблица I

Вариант шихтовки	Вязкость, П. при $^{\circ}\text{C}$					Количество корольков в шлаке, %
	1700	1750	1800	1850	1900	
Л5	-	-	210	162	136	3,49
Л10	84	62	42	24	14	0,86
Л15	44	31	22	15	10	0,34
Л20	19	14	9	6	3	0,24
ПР6	-	-	-	138	97	0,96
ПР10	-	150	97	60	44	0,79
ПР12	132	95	67	41	26	0,53
ПР15	132	98	61	39	26	0,50

Примечание. Л5, Л10, Л15, Л20, ПР6, ПР10, ПР12, ПР15 - обозначение шлаков лабораторных и опытно-промышленных плавов с добавками флюсов соответственно 5, 6, 10, 12, 15, 20%.

Вязкость шлакового расплава уменьшается вследствие упрочнения структуры шлака с появлением простейших анионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  в результате замены жесткой связи  $\text{Si-O-Si}$  на  $\text{Si-O-Ca}$  и газрыхания трехмерной сетки при добавлении в шлак СаО.

В лабораторных условиях в печи с инертной атмосферой при температуре  $1500^{\circ}\text{C}$  по форме неподвижной капли определяли поверхностное натяжение синтетических шлаков, близких по составу к получаемым при вылавке ферромолибдена, но с увеличивающейся концентрацией СаО. Значения поверхностного натяжения шлаков составили 420-430 эрг/см<sup>2</sup> и практически не зависели от концентрации окиси галлия в изученных пределах. Экспериментальные данные согласуются с расчетными значениями поверхностного натяжения, определенными по методике, предложенной С.И. Попелем и сотрудниками.

Увеличение количества извести несущественно повлияло на изменение поверхностного натяжения и значительно на вязкость шлакового расплава и количество в нем металлических корольков. Минимальное содержание металлических корольков соответствовало навеске флюса 10-12% от массы молибденового концентрата. Дальнейшее увеличение навески флюса при вне-

печном процессе повышалось количество металлических королек, так как снижалась температура шлакового расплава к концу процесса. Установлена зависимость фракционного состава королек от содержания окиси кальция в шлаке: повышение содержания окиси кальция в шлаках лабораторных и опытно-промышленных плавов сопровождалось возрастанием относительной доли мелких фракций металлических королек. Металлические королки крупностью более 0,15 см были обнаружены только в шлаках, характеризующихся повышенной вязкостью, по вариантам шихтовки Л5 и ПР6.

### 3. Исследование теплотехнических параметров металлотермического получения ферромolibдена

Внепечной металлотермический процесс получения ферромolibдена характеризуется ограниченной термичностью, что препятствует введению дополнительного количества флюсов, несмотря на снижение вязкости шлаков. Оптимальное количество вводимого флюса определяется теплотехническими параметрами процесса и в значительной степени тепловым эффектом растворения окиси кальция в шлаке.

Тепловой эффект растворения окиси кальция в кремнеземистом шлаке определяли в водяном калориметре с изотермической оболочкой (калориметр конструкции В. А. Боголюбова) сжиганием шихтовых смесей, состоящих из 250г молибденового концентрата, 74г ферросиликоалюминия, 19г алюминиевой крупки, 55 г железной руды, 60 г восстановленного железа и различного количества свежeproкаленной извести. В сравнительном опыте известь в шихту не вводили, в последующих - ее количество изменялось в следующей последовательности: 12,5; 16,0 (из них 12,5г в шихте, 3,5г на поверхности); 25,0; 37,5 и 50,0г, что соответствовало 5; 6,4; 10; 15 и 20% от массы молибденового концентрата. Теплоты растворения окиси кальция в шлаке вычисляли как разницу теплотыделений при взаимодействии трехокси молибдена и окиси железа с кремнием и алюминием в присутствии окиси кальция и без нее. На основании результатов выполненных экспериментов установили, что тепловой эффект растворения окиси кальция в высококремнеземистом шлаке снижался с 30 до 23 ккал /моль СаО с увеличением количества вводимой окиси каль-

шты с 5 до 20%. При введении окиси кальция на поверхность шихтовой смеси происходило усвоение извести в верхних объемах шлакового расплава с тепловым эффектом растворения, равным 16 ккал/моль  $\text{CaO}$ , вследствие локального образования растворов с повышенной концентрацией окиси кальция. Рентгено-спектральным анализом проб шлака калориметрических плавов определено, что кальций (окись кальция) в интервале изученных концентраций распределялся равномерно в матрице шлака, а молибден концентрировался в местах расположения металлических корольков.

На основании исследований были внесены изменения в технологию выплавки ферромолибдена, связанные с перераспределением навески извести в шихте. Для определения теплотехнических параметров процесса по измененной технологии провели сравнительные плавки в плавильной шахте с введенным известью по двум вариантам. В обоих случаях вводили измельченную известь, равномерно распределенную в шихте, а во II варианте дополнительную навеску кусковой извести (30% от основной) загружали на поверхность шихты. Расход восстановителя по II варианту сократили на 6,5% по сравнению с I вариантом. Теплота процесса составила 18,2 ккал/г-атом по I варианту и 16,7 ккал/г-атом по II варианту. Материальный баланс плавки ферромолибдена в плавильной шахте показал, что по II варианту пылеунос сократился в 2 раза. Тепловые балансы промышленных плавов рассматривали по периодам плавки: период плавления и выдержки расплава. В период плавления шихты распределение тепла в приходной части теплового баланса вариантов I и II мало отличались, а в период выдержки при введении дополнительной навески извести на поверхность шихты сократились тепловые потери на 1,5%.

Расчет теплового баланса периода плавления позволил оценить величину полезно используемого тепла в печи металлургической плавки ферромолибдена в плавильной шахте, которая составила 88,3% по I варианту и 89,8% по II варианту. В период выдержки происходило охлаждение расплава в основном за счет аккумуляции тепла подиной и излучения поверхности расплава.

Результаты серии промышленных плавов по измененной



технологии и с различной часовой извести обработан методом математической статистики. Статистические связи и зависимости между параметрами металлургической плавки ферромolibдена изучены с помощью корреляционного и регрессионного анализов. На основании данных пассивного эксперимента установлена связь между содержанием молибдена в шлаке ( $y$ ), навеской извести в основной шихте ( $x_1$ ), на ее поверхности ( $x_2$ ) и продолжительностью плавки ( $x_3$ ), выраженный уравнением множественной регрессии:

$$y = 0,2093 - 0,0303x_1 + 0,0014x_1^2 - 0,00045x_2 + 0,00276x_3$$

С помощью полученного уравнения множественной регрессии и данных калориметрических, физико-химических исследований и тепловых балансов определена оптимальная навеска извести в количестве 10-12% от массы молибденового концентрата, обеспечивающая эффективное извлечение молибдена в сплав.

С учетом полученных результатов провели плавки ферромolibдена в ковше с выпуском металла и шлака. Необходимая для успешного проведения плавки жидкотекучесть расплавов обеспечивалась увеличенной навеской извести до 3-12% и повышенной термичностью шихты. Температура расплавов к моменту окончания плавки составляла 1900-2015°C. При оптимальном шлаковом режиме достигли максимального извлечения молибдена в сплав. Полезно используемое тепло при данном процессе - 80,8%. Основную часть тепловых потерь составило тепло, аккумулированное кладкой ковша. Сокращение этих тепловых потерь может быть достигнуто организацией непрерывного процесса выплавки ферромolibдена в ковше.

#### 4. Технологические и теплотехнические особенности производства молибденосодержащих сплавов с использованием промышленных отходов

В различных отраслях народного хозяйства получают молибденосодержащие некондиционные материалы: ферромolibдаты (20-30% Mo), кеки (2-3% Mo), хвосты выщелачивания (1-1,5% Mo), отработанные катализаторы нефтехимической промышленности (до 30% Mo) и шлаки ферромolibденового производства (более 0,35% Mo). Кроме того, в промышленности образуются отходы изделий и материалов, в которых содержится молибден.

Промышленные отходы, получающиеся при переработке молибденовых концентратов (катализаторы), как правило, загрязнены примесями и попутными элементами  $Ni$ ,  $Co$ ,  $W$ ,  $Cu$ ,  $Cz$  и др., поэтому для выплавки стандартного ферромolibдена они непригодны. Химический перелад с целью извлечения ценных элементов из отходов нерационален вследствие высоких материальных и энергетических затрат. Внепечной металлургический процесс для переглава отходов, состоящих преимущественно из балластных окислов ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ) неэффективен из-за низкой термичности шихты, составляющей 20-100 ккал/кг и загрязнения вредными примесями ферромolibдена. До настоящего времени большинство из этих отходов не использовалось в народном хозяйстве и значительное количество молибдена терялось безвозвратно в отвалах химических и других заводов.

Промышленные молибденосодержащие отходы можно разделить на две группы. Первую группу представляют отходы с низким содержанием вредных примесей, пригодные для выплавки ферромolibдена без предварительной подготовки. К этой группе относятся титан-молибденовые материалы (отходы титановых сплавов) и отходы производства ферромolibдена. С целью определения возможности использования титана для получения молибденосодержащих сплавов в лабораторных условиях изучен титанотермический процесс восстановления трехокси молибдена. При избытке и недостатке титана на восстановление  $MoO_3$  наряду с  $TiO_2$  в шлаке образовывались соединения титана низкой валентности. При введении титана в шихту, состоящую из молибденового концентрата, железной руды в количестве, превышающем стехиометрически необходимое для восстановления трехокси молибдена и окиси железа, получили титан-молибденовую лигатуру с высокой степенью восстановления молибдена в сплав.

На основании выполненных исследований внедрена технология выплавки ферромolibдена с использованием отходов, содержащих 80-90%  $Ti$ , 2-3%  $Al$  и до 8%  $Mo$ . Так как отходы представляли куски размером от 10 до 300 мм, их сначала сплавляли совместно с алюминием в ковше во время выпуска ферросплавля из печи. Тепловым балансом было установлено, что количество тепла экзотермических реакций процесса рас-

творения отходов титана в ферросилиции ( $Si\ 75$ ) близко к теплоте образования комплексного силицида ( $TiFeSi_2$ ). Теплота процесса растворения титана в ферросилиции в значительной степени компенсирует тепловые затраты на нагрев титана и алюминия до температуры расплава и их расплавление.

Полученный восстановитель с содержанием 3-5%  $Ti$ , 8-12%  $Al$ , 63-70%  $Si$ , ост.  $Fe$  после измельчения использовались для проведения промышленной выпечной выплавки ферромолибдена.

Отходы ферромолибденового производства представляют собой шлак, содержащий 60-70%  $SiO_2$ , 2-4%  $CaO$ , 5-7%  $Al_2O_3$ , 10-15%  $FeO$  и более 0,35%  $Mo$  в виде металлических включений. Для осаждения металлических королек вследствие большого количества балластных окислов молибденсодержащий шлак переплазляли в электропечи. Введение извести в шихту позволило снизить вязкость и повысить эффективность осаждения металлических королек.

Дополнительные затраты на нагрев введенной извести до температуры процесса более чем на 50% компенсировались теплом растворения окиси кальция в кремнеземистом шлаке, величина которого в тепловом балансе электропечи с учетом результатов calorиметрических исследований составила 16,8%. Относительно низкие тепловые потери поверхностью расплава (2,65%) были достигнуты созданием экраняющего слоя путем введения извести на поверхность шихты и проплавления ее под слоем извести. К концу процесса известь в контакте с жидким шлаком полностью растворилась и усвоилась шлаком. Разработанные приемы ведения плашки с использованием молибденсодержащих отходов первой группы обеспечили высокую степень извлечения ведущих элементов в сплав.

К другой группе молибденсодержащих отходов относятся ферромолибдат, медно-молибденовые материалы, отработанные катализаторы, содержащие  $Ni, Co, W, Cr$  и другие легирующие элементы, а также вредные примеси  $S, As, Bi, C, Sn, Pb$ .

В лабораторных условиях обжигом молибденсодержащих отходов в атмосфере воздуха при температуре  $700^\circ C$  удаляли  $S$  на 92%,  $C$  на 80%,  $As$  на 25%,  $Sn$  на 50%,  $Pb$  на 40%.

содержание Р, В, Sb практически не изменялось. Дополнительный обжиг в окислительной среде показал, что сера удаляется с 0,82 до 0,08%. В связи с тем, что в окислительной среде происходила возгонка трехокси молибдена, в дальнейшем изучали поведение примесей в восстановительной плавке.

В лабораторной печи с трубчатым графитовым нагревателем при температуре 1620–1650°C провели опыты по расплавлению шихты, состоящей из 100 кг ферромolibдена с изменяющейся навеской восстановителей (Al, Si, Ti) от 5 до 80 г и постоянным соотношением количеств восстановителя и флюса (1:1). С увеличением навески восстановителя снижалась степень усвоения примесей сплавом, так как в сплаве образуются прочные химические соединения: силициды, алюминиды, титаниды молибдена и железа, которые увеличивают активность примесей в металлическом расплаве и способствуют усвоению их шлаком. В восстановительных условиях из кремнистого металла эффективно удалялись вредные примеси: сера, фосфор, мышьяк и др., а молибден и медь усваивались сплавом полностью.

В промышленных условиях для внепечной металлургической выплавки ферромolibдена применяли ферромolibдат, загрязненный примесями. Для удаления примесей использовали технологический прием локального получения в верхних горизонтах плавильной шахты сплава с высоким содержанием кремния (до 10% Si) и сниженным количеством примесей с последующим рафинированием сплава от кремния в нижних горизонтах расплава молибденовым концентратом.

Молибденосодержащие отходы (кеки, хвосты выщелачивания) содержат медь, которая не удаляется в процессе восстановительной плавки. При получении ферромolibдена с содержанием менее 1% кремния из молибден-медных отходов сплав расслаивался на два слоя с содержанием меди 2–3% и 86–90%, так как в системе медь и молибден образуется область несмешиваемости расплавов. Лабораторными опытами было установлено, что с увеличением содержания кремния растворимость меди в сплаве растет. При содержании кремния менее 2% сплав, рассчитанный на содержание 45% Си, расслаивался на два слоя, а при содержании более 2% имел однородную структуру.

Область расслоения молибден-медного сплава сокращалась при введении в сплав титана, который образует с медью интерметаллиды ( $TiCu$ ). Присадкой титана повысили усвоение меди сплавом до 72,9%. На основании лабораторных исследований разработаны составы молибден-медных лигатур с содержанием 37-38% Mo; 2,5% Si; 4-12% Si для легирования сталей марок ЭИ-516 и ЭИ-943.

В молибденсодержащих отработанных катализаторах молибден находится в виде сульфида молибдена. Термодинамическими расчетами и лабораторными опытами были установлены параметры процесса взаимодействия сульфида молибдена с кремнием восстановителем в присутствии флюса. Показано, что с увеличением количества восстановителя возрастает улет серы в виде  $SiS$ . Процесс образования  $SiS$  преимущественно развивается при взаимодействии сульфида молибдена с кремнием в условиях пониженного давления в вакуумтермической печи. Наибольшая степень удаления серы из сплава при атмосферном давлении достигается введением в состав шихты флюса (окиси кальция) и избытка восстановителя в количестве 10% сверх стехиометрически необходимого на восстановление окислов молибдена и железа. На основании полученных зависимостей содержания серы от концентрации кремния разработана технология получения комплексных сплавов из высокосернистых молибденсодержащих отработанных катализаторов, содержащих дополнительно легирующие элементы. Составы разработанных комплексных сплавов соответствуют маркам: ЛМоКо - 30-45% Mo, 8-25% Co, не более 10% Si, 0,5% C; ЭВМо1 - 25-35% W; 25-35% Mo, 2-5% Сч, 1-3% V, не более 3% Si; ЭВМо2 - 25-35% W, 20-30% Mo, не более 10% Si; ЛХМ - 15-20% Сч, 10-15% Ni; 20-25% Mo, не более 50% Si; МНП (молибден-никелевый полупродукт) - не более 15% Mo, не менее 2% Ni.

В электропечном процессе получения лигатур для сокращения тепловых потерь использовали прием введения на поверхность шихты извести, которая усваивалась шлаковым расплавом и способствовала оседанию капель восстановленного металла, а также усвоению примесей шлаком.

Оценку влияния способа загрузки извести на потери теп-

Таблица 2

## Тепловые балансы металлургических агрегатов для вылавки молибденсодержащих сплавов (в %)

Статья	Плавленая шихта		Наклонно-шился ковш	Электропечь	Лигатура №-Мо-Сч из катализатора (N=1,5 МВА)
	I вариант	II вариант с дополнительной полнительной навеской извести			
1. Приход тепла					
Физическое тепло шихтовых материалов	1,59	1,60	0,99	0,14	0,16
Тепле экзотермических реакций	98,41	98,40	99,01	16,80	3,82
С электроэнергией	-	-	-	83,05	96,02
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2. Расход тепла					
Теплосодержание сплава	26,50	24,96	29,66	2,75	16,38
Теплосодержание шлака	61,76	64,80	51,15	71,46	32,45
Тепловые потери	11,74	10,24	19,19	25,79	51,17
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициент полезного использования тепла	0,88	0,90	0,90	0,74	0,49

ла определяли сравнительным анализом тепловых балансов плавильных агрегатов: плавильной шахты по двум вариантам, наклоняющегося ковша при выплавке ферромolibдена, электропечи при переплаве молибденсодержащих отходов и выплавке молибден-хром-никелевой лигатуры (табл.2).

Наиболее высокое значение коэффициента полезного использования тепла ( $\eta_{\text{кпт}} = 0,90$ ) получено при выплавке ферромolibдена в плавильной шахте со сводом и с загрузкой экранящего слоя извести на поверхность шахты. С увеличением мощности электропечи от 1,5 МВА до 2,5 МВА возрастает коэффициент полезного использования тепла с 0,49 до 0,74 вследствие меньших удельных тепловых потерь. Замеры и расчеты показывают, что закрытие электропечи сводом увеличивает  $\eta_{\text{кпт}}$  до 0,90. Коэффициент полезного использования тепла при выплавке молибденсодержащих сплавов в различных металлургических агрегатах увеличивается с 0,49 до 0,90 в следующей последовательности: электропечь, наклоняющийся ковш, шахта без свода, шахта со сводом.

## В В О Д Ы

1. Установлено, что повышение концентрации окиси кальция в составе шлака металлургического восстановления трехокиси молибдена снижает вязкость и температуру начала плавления в среднем на  $20^{\circ}$  на 1% СаО и значительно изменяет поверхностное натяжение шлака. Оптимальная навеска извести внепечной металлургической плавки ферромolibдена, равная 10-12% от массы молибденового концентрата, обеспечивает наибольшую эффективность извлечения молибдена в сплав.

2. Определен тепловой эффект растворения окиси кальция в ферромolibденовых шлаках, снижающийся с 30 до 23 ккал/моль СаО по мере увеличения количества растворяемой окиси кальция.

3. Установлено, что экранящий слой извести на поверхности шахты сокращает пылеунос в 2 раза и тепловые потери на 1,5% от общего расхода тепла.

4. Рассчитано уравнение множественной регрессии путем математической обработки результатов промышленных плавов ферромolibдена, устанавливающее зависимость содержания молибдена в шлаке от теплотехнических и технологических параметров процесса.

5. Исследован титанотермический процесс получения молибденосодержащих сплавов путем металлургического восстановления молибденового концентрата комплексным восстановителем, полученным расплавлением отходов титановых сплавов в ковше при выпуске ферросилиция. Выявлено, что в шлаке металлургического восстановления трехоксида молибдена титаном присутствуют низшие окислы титана при его недостатке или избытке относительно стехиометрически необходимого.

6. Установлено влияние кремния и титана на растворимость меди в молибден-медной лигатуре. При содержании кремния менее 9% лигатура, содержащая 45% меди, расплавляется на две несмешивающиеся жидкости, при содержании кремния более 9% имеет однородную структуру. Присадка титана увеличивает растворимость меди в лигатуре.

7. Разработана и внедрена технология переработки в электропечи молибденосодержащих отходов с повышенным содержанием примеси, при которой изменение шлакового режима и снижение количества примесей проводят путем дополнительного введения извести и присадки восстановителя сверх стехиометрически необходимого. Исследовано поведение серы при взаимодействии сульфида молибдена с восстановителями. Рассмотрен процесс получения молибденосодержащих сплавов из высокосернистого материала в вакуумтермической печи.

8. Составлены тепловые балансы процесса выплавки молибденосодержащих сплавов в различных металлургических агрегатах. Коэффициент полезного использования тепла для плавильных агрегатов увеличивается с 0,49 до 0,90 в следующей последовательности: электропечь, ковш, шахта без свода и шахта со сводом.

9. Внедрение результатов выполненной работы по повышению эффективности извлечения молибдена в сплав, вовлечению в производство молибденосодержащих отходов и улучшению теплотехнических параметров процесса в условиях Челябинского электрометаллургического комбината дало экономический эффект в размере 260 тыс. рублей в год.



Основные положения диссертации  
опубликованы в работах

1. А.И. Строганов, Л.А.Дьяконова, М.А.Рысс, С.С.Шестаков, Влияние добавок флюса на выход сплава при выплавке ферромолибдена. В сб. научных трудов ЧИИ "Вопросы производства и обработки стали", № 147, Челябинск, Е-Ур.из-во, 1974, с.100-104
2. Л.А.Дьяконова, В.П.Зайко, А.И.Строганов, В.И.Васильев и Н.С.Травкин Способ получения ферромолибдена. Авт.свид. № 459526 от 9 июля 1973.
3. С.С.Шестаков, В.И.Васильев, Н.С.Травкин, М.А.Рысс, Л.А.Дьяконова. Тепловые условия плавки ферромолибдена с выпуском металла под шлак. В сб. "Производство ферросплавов", № 3 М., "Металлургия", 1974, с.124-132
4. Л.А.Дьяконова, В.П.Зайко и др. Способ выплавки ферромолибдена. Авт.свид. № 487948 от 29 июля 1974.
5. В.П.Зайко, Л.А.Дьяконова и др. Способ выплавки лигатуры. Авт.свид. 513089 от 30 декабря 1974.
6. Л.А.Дьяконова, А.И.Строганов, Н.А.Жило, М.А.Рысс. Исследование вязкости ферромолибденовых шлаков. В сб. "Производство ферросплавов" № 4, М., "Металлургия", 1975, с.52-56.
7. Л.А.Дьяконова, А.И.Строганов. Влияние флюсов на структуру ферромолибденовых шлаков. В сб. трудов ЧЭМК, вып.4, "Металлургия", 1975, с.114-119
8. С.С.Шестаков, Н.С.Травкин, М.А.Рысс, В.Ф.Серый, Л.А.Дьяконова. Освоение выплавки ферромолибдена с выпуском жидкого сплава. Бюллетень ин-та "Черметинформация", № 13, 1975, с.39-40.
9. Л.А.Дьяконова, В.П.Зайко. Технология выплавки молибденсодержащих лигатур. Бюллетень ин-та "Черметинформация", № 13, 1976, с.40-42.
10. Л.А.Дьяконова, А.И.Строганов, В.И.Васильев, М.А.Рысс. Улучшение использования тепла при выплавке ферромолибдена. Бюллетень ин-та "Черметинформация", № 23, 1976, с. 38-40

11. В.П.Зайко, Л.А.Дьяконова и др. Способ выплавки лигатуры. Авт.свид. № 523148 от 19 марта 1975
12. А.И.Строганов, Л.А.Дьяконова, В.П.Зайко, М.А.Рыс. Электротермическое производство молибденсодержащих ферросплавов. Бюллетень ин-та "Черметинформация" № 2, 1977, с. 33-35.
13. Н.А.Чирков, А.С.Дубровин, В.П.Зайко, Л.А.Дьяконова и др. Лигатура. Авт.свид. № 524850 от 24 февраля 1976г.
14. Л.А.Дьяконова, В.П.Зайко, А.И.Строганов. Титанотермический процесс получения молибденсодержащих сплавов. Бюллетень ин-та "Черметинформация", № 6, 1977, с. 38-39