

## **Технология получения порошкового спеченного ферромолибдена**

А.Н. Бозоров, Р.М. Михридинов

*Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ  
г. Ташкент, Узбекистан.*

*Аннотация.* Целью работы является разработка технологии получения порошкового спеченного ферромолибдена высокого качества из огарков промпродукта молибдена и железной окалины-отхода металлургического производства. Приведены результаты проведенных работ по получению тетромolibдата аммония гидрометаллургическим и ферромолибдена пирометаллургическими способами. Показано, что полученный порошковый спеченный ферромолибден обладает улучшенными свойствами по качеству и химическому составу по сравнению с существующими марками ферромолибдена.

*Ключевые слова:* молибден, огарок, аммиак, тетромolibдат, порошок, водород, ферромолибден.

В мировом производстве стали доля легированных сталей постоянно увеличивается, улучшение качества которых осуществляется посредством увеличения ими легированных элементов. В качестве таковых используются хром, никель, марганец, вольфрам, молибден, ниобий, титан, ванадий и др.

Например, такие металлы, как вольфрам и молибден, имеют большой удельный вес и высокую температуру плавления, поэтому при введении их в сталеплавильную ванну они переходят в состав стали очень медленно, следовательно, в производстве стали намного проще и удобнее использовать их в виде ферросплавов.

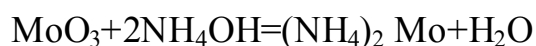
В настоящее время почти 85% выпускаемого Мо используется в производстве ферромолибдена, который, в свою очередь, является легирующим элементом в производстве сталей. Молибден обеспечивает получение стали, имеющей мелкозернистую структуру, что повышает ее механические свойства. Он получил широкое применение в производстве нержавеющей, теплостойких и кислотостойких сталей [1].

Целью работы является разработка технологии получения порошкового спеченного ферромолибдена высокого качества из огарков промпродукта молибдена и железной окалины-отхода металлургического производства.

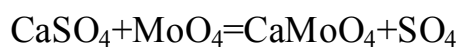
В качестве материала шихты для получения ферромолибдена использовали обожженный (огарок) промпродукта молибдена (содержание молибдена 32%). В связи тем, что огарок промпродукта молибдена представляет собой сложный многокомпонентный продукт, содержащий молибден в виде триоксида молибдена, неокисленного молибденита и

молибдатов различных металлов. Кроме того, в огарках содержится диоксид кремния, соединения меди, железа, алюминия, цинка, кальция и др.

Принимая во внимание хорошую растворимость молибдена в аммиаке, выщелачивание огарка промпродукта молибдена проводили в водном растворе аммиака. Для лучшего проникновения аммиачного раствора в глубь зерна огарок подвергали размолу в шаровых мельницах. Размолотую массу выщелачивали 9%-ным аммиачным раствором, где происходит взаимодействие молибденового ангидрида с аммиаком по реакции:



Содержащийся в огарке сульфат кальция переходит в менее растворимый молибдат кальция:



В результате выщелачивания огарка образуется: раствор молибдата аммония, в состав которого входят растворимые комплексные соединения меди, железа, никеля, цинка, а твердая фаза (кек) содержит малорастворимые соединения триоксид молибдена, кварцит, дисульфид молибдена, карбонаты железа. Для повышения извлечение молибдена в раствор добавляли карбонат аммония, вследствие чего образовался карбонат железа.

Выщелачивание проводили при перемешивании. Свободная аммиачность в конце процесса составила 12-18 кг/м<sup>3</sup> (рН=8-9), содержание молибдена в растворе 80-100 кг/м<sup>3</sup>. По окончании процесса пульпу фильтровали через фильтровальное полотно. Раствор после фильтрации подвергали очистке от примесей меди и железа путем осаждения их сульфидов добавлением гранулированного сульфида натрия.

Сульфиды меди и железа практически не растворимы в воде и аммиачных растворах, благодаря чему достигается практически полная очистка растворов от примесей меди и железа.

После окончания осаждения пульпу фильтровали через фильтровальное полотно. Полученный осадок подвергали химическому анализу. По данным анализа осадок (кек) содержит 20-30% меди, 3-5% железа и 4-7% молибдена.

Раствор после фильтрации подвергали упарке для увеличения концентрации молибдена за счет выпаривания воды и аммиака (до плотности 1,2-1,25 г/см<sup>3</sup>) с целью получения кристаллов тетромоллибдата аммония (ТМА).

Упаренный, таким образом, раствор подвергали нейтрализации добавлением азотной кислоты до рН=1,5-2,5 при температуре 50-65°C. После чего определяли значение рН. По достижении постоянства значения рН, процесс нейтрализации приостанавливали и пульпу с кристаллами сливали в нутч-фильтр. Кристаллы ТМА на нутч-фильтре отжимали от влаги и сушили. Отжатые кристаллы ТМА являются готовой продукцией для получения оксидов и металлических порошков молибдена.

В табл.1 приведены результаты химического анализа ТМА.

## Химический состав тетромolibдата аммония

Массовая доля MoO <sub>3</sub> и примесей, % не менее												
MoO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	W	C	P	S	Cu	As	Sn	Sb	Pb	Zn	Bi
76,0	1,5	0,3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	0,005	0,003	0,006	0,003

Как видно из табл. 1, химический состав ТМА, полученный гидрометаллургическим способом, отличается сравнительно высокой чистотой, вполне пригодной для получения высококачественного ферромolibдена.

Из литературных источников [1,2] известно, что в производственной практике ферромolibден плавят из обожженных концентратов (огарков) с содержанием S=0,05-0,2%. Наиболее распространенным способом получения ферромolibдена является силикотермический, где молибден восстанавливается кремнием, а в некоторых зарубежных заводах выплавку ферромolibдена проводят с использованием углеродистого (древесный уголь, коксик) восстановителя.

Авторы работы [1] для получения ферромolibдена высокого качества применяли алюмотермический способ с использованием чистой трехокси молибдена, полученного гидрометаллургическим способом.

В современном сталеплавильном производстве важное значение придается использованию ферромolibдена высокой чистоты, что обеспечивает получение высококачественных легированных сталей.

Поэтому получение порошкового спеченного ферромolibдена высокой чистоты с использованием триоксида молибдена, полученного прокаливанием из сравнительно чистого ТМА представляет большой интерес.

Технология получения порошкового спеченного ферромolibдена состоит из следующих этапов: тетромolibдат аммония (химический состав которого приведена в табл.1) подвергали прокаливанию при температуре 500-550°C в вращающихся трубчатых печах, в результате которого образовался триоксид молибдена (MoO<sub>3</sub>). Триоксид молибдена восстанавливали в двухзонных щелевых печах в среде водорода при температуре 580-680°C до диоксида молибдена (MoO<sub>2</sub>) и просеивали через сито 180 меш. на виброситах. Следующим этапом работы является подготовка шихты железного порошка для смешивания с MoO<sub>2</sub> и их совместного восстановления в водородных трехзонных печах при температуре 950-1100°C. Для получения железного порошка использовали металлургические отходы прокатного производства железную, которую окалину подвергали сушке в подовых печах при температуре 250-300°C с целью удаления влаги и масел.

Высушенную окалину размолоти в шаровых мельницах, просеивали через латунную сетку 160-180 меш. Затем MoO<sub>2</sub> и порошок железной окалины смешивали (из расчета 75% MoO<sub>2</sub> и 30% Fe порошка) в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 1 часа.

Шихту из  $\text{MoO}_2$  и порошка Fe восстанавливали в высокотемпературной трехзонной печи при температуре 950-1100°C в среде водорода до получения металлического порошка (Mo-Fe).

Восстановленный металлический порошок Mo-Fe просеивали через нержавеющую сетку 160-180 меш на виброситах для отделения посторонних включений и комков, спекшиеся при восстановлении частиц молибдена и железа. Проведенный анализ показал следующее: средний размер зерна составил 0,3-1,8 мкм; насыпной вес 1,8-2,6 г/см<sup>3</sup>.

Просеянные порошки усредняли в омедненном смесителе с добавлением смеси глицерина со спиртом в соотношении 1:1 из расчета 3 г/кг порошка для обеспечения более равномерного распределения добавления к порошку при прессовании.

Прессование заготовок ферромolibдена осуществляли на пресс-автомате марки К8130 усилием от 100т на цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 67 мм и высотой 50 мм, в ручном и автоматическом режимах. Спрессованные заготовки ферромolibдена укладывали в графитовые лодочки и засыпали корраксом. Высокотемпературное спекание проводили в пятizonной электропечи в среде водорода при постепенном подъеме температуры по зонам от 1100° до 1200°C и регулированием скорости движения лодочек. Плотностные характеристики спеченных заготовок ферромolibдена определяли методом гидростатического взвешивания, она составила в пределах 9,1-9,4 г/см<sup>3</sup>, а результаты анализа химического состава представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав ферромolibдена, остальное железо.

Марка	Mo, %	Массивная доля, % не более				
		Si	C	S	P	Cu
FeMo70	65-70	0,8	0,07	0,02	0,015	0,012

Как видно из табл. 2 химический состав спеченного ферромolibдена на много чище чем ферромolibдена по ГОСТ 4759-91 [3].

Известно [4], что при выплавке специальных сталей молибдена используется в виде спеченных штабиков, которые производятся способом порошковой металлургии: прокаливанием аммония молибденовокислого, двухстадийного восстановления молибденового ангидрида водородом до металлического порошка, дальнейшим его прессованием и спеканием.

Недостатком спеченного молибдена их медленное растворение при выплавке стали и требуется более высокая температура.

Полученный нами спеченный ферромolibден по сравнению со спеченным молибденовым штабиком плавится при более низкой температуре и быстрее.

Данная технология является безотходной и экологически безвредной.

### Библиографический список

1. Агбалян С.Г., Овсепян А.О., Петросян А.А., Саргсян А.Р. Технологические особенности и механизм получения ферромolibдена. Вестник ГИУА серия материаловедение, Вып. 15 №1, -1912. С.38-49.
2. Шегай А.А., Шарипов Х.Т., Шегай М.А. Технология получение молибдена и материалов на его основе. – Ташкент: Изд-во «Fan va texnologiya», 2010. -249 с.
3. ГОСТ 4759-91. Технические требования и условия поставки. -М: Изд-во стандартов. -1993. -9 с.
4. Михридинов Р.М. Отработка технологии производства молибдена металлургического назначения с использованием пресс-автомата. Ташкент. Композиционные материалы. №1,2014. С.80-81.