

Григор'єв Станіслав Михайлович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-3875-8880

Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-4447-4641

Бережна Ольга Русланівна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-6728-5221

Варченко Дмитро Анатолійович, аспірант Запорізький національний університет. ORCID: 0009-0007-0993-0545

Гнатишак Руслан Васильович, аспірант, Запорізький національний університет

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ОТРИМАННЯ ЛІГАТУРИ ПРИБІВНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕНИХ ВІДХОДІВ

Для розробки шихти і складу Ni – Мо лігатури для виробництва і використання її у прецизійних сплавах досліджено фізико-хімічної властивості вихідних інгредієнтів, в тому числі і техногенних відходів. Розроблено склад лігатури, кількісні і якісні показники шихтових складових та технологічні умови нового легувального і розкислю вального матеріалу для прецизійних сплавів. Вперше в роботі представлені техніко-економічні показники використання техногенних відходів, якої не знаходили місце в металургійній промисловості спеціальних сталей і сплавів якості вторинної сировини. У промислових умовах проведено активний експеримент із зміною параметрів у межах. Зміст елементів у лігатурі змінювалося не більше, мас. %: нікелю 53,0–91,6; молібдену 2,8–18,4; марганцю 1,0–7,8; кремнію 0,3–5,6; заліза 4,3–15,2. Лігатура отримана в електропечі з основним футеруванням із застосуванням відходів сплавів на основі нікелю (прецизійного сплаву 79 НМ); окалини та шліфувального пилу, а також феросиліція ФС65, металевого марганцю МР-1, технічного закису нікелю та гідрометалургійного молібденового концентрату. По уточненій методиці виконані відповідні розрахунки економічної ефективності утилізації Ni та Мо із техногенних відходів з урахуванням факторів, які набули розвитку в дійсній роботі. З метою досягнення оптимальних показників Ni – Мо з урахуванням комплексного впливу складу шихти на зниження собівартості переділу виплавки лігатури при моделюванні використовували регресійний аналіз. Узагальнюючим методом найменших квадратів на основі результатів промислових випробувань розроблена математична модель залежності економічних показників виплавки лігатури від вмісту легувальних елементів в лігатурі і технологічних показників. Це дозволило оптимізувати основні техніко-економічні залежності показників виробництва і використання Ni – Мо лігатури і значно підвищили їх ефективність.

Ключові слова: прецизійні сплави, Ni – Мо лігатура, утилізація тугоплавких елементів, техногенні відходи, екологічна ефективність ресурсозбереження

Вступ. Легуючі матеріали на основі нікелю та молібдену стратегічно значущі у металургії спеціальних сталей, у тому числі у виробництві прецизійних сплавів. Їх висока вартість та обмеженість сировинних джерел стримують нарощування обсягів виробництва металопродукції з їх вмістом. Цільова ефективність її виробництва не досягається внаслідок низького ступеня використання легуючих матеріалів на основі тугоплавких елементів, недостатньо надійних технологій утилізації елементів та випробуваних технологій утилізації елементів з техногенних відходів. Ця проблема особливо актуальна в умовах значного зростання цін на легуючі елементи. Ресурсо- і енергозбереження у металургії феросплавів і спеціальних сталей одне з основних напрямів підвищення їх конкурентоспроможності на світовому ринку.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Сучасне становище металургійного виробництва характеризується утворенням великої кількості відходів, які накопичуються у відвалах і займають площі можливих обробних земель, забруднюючи прилеглі території [1]. Особливо шкідливим для довкілля є присутність у відходах важких металів до яких відносяться хром, нікель та молібден, які забруднюють землю [2] та підземні води [3].

Способи переробки різної техногенної сировини мають позитивні результати з використанням твердого відновлення вуглецем і воднем. Дослідження водневого відновлення триоксиду молібдену як основного оксидного молібденового концентрату до двооксиду молібдену представлені в роботі [1].

Експериментально підтверджено утворення проміжного оксиду Mo_4O_{11} та паралельні реакції відновлення до Mo_4O_{11} та MoO_2 . Водневе відновлення MoO_3 за відносно низьких температур без появи рідких фаз, що супроводжуються утворенням проміжного продукту MoO_2 та подальшим утворенням Mo [2]. У роботах [1, 4] підтверджено стадійність реакцій з переходом з вищих оксидів до нижчих з подальшим відновленням до Mo . Така особливість також представлена авторами роботи [1], в якій показано можливий суттєвий вплив присутності в системі домішок інших компонентів на характер та показники відновлення. Домішки при цьому можуть вступати в реакції з відновником і з'єднаннями, що містять молібден, з утворенням спільних сполучень [6]. Вплив факторів не виключений при відновленні оксидного молібденового концентрату, тому що в ньому разом з оксидними сполуками молібдену є супутні різні домішки [7]. Можливість застосування плазми усуває зазначений недолік [8; 9]. У роботі [8] авторами показано одержання чистих порошків молібдену. Обробка низькотемпературної плазмою металізованого молібденового концентрату дозволяє суттєво знизити вміст S, P, As, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb та C [9].

В роботі [5] отримані суттєво значущі результати досліджень механізму відновлення молібдену на прикладі деяких видів техногенних відходів. Однак недостатньо досліджено фізико-хімічні закономірності утилізації техногенних відходів, що містять високі концентрації нікелю та молібдену.

Також в літературних джерелах відсутній кількісний вираз факторів, які впливають на економічну ефективність утилізації тугоплавких елементів із техногенних відходів прецизійних сплавів методом виплавки лігатури в системі рідкофазних реакцій, розробленими передовими засобами. Для широкого впровадження техніко-економічних рішень необхідна методика визначення об'єктивної економічної доцільності від використання і визначення математичного закону оптимізації техніко-економічних показників виробництва лігатури для прецизійних сплавів [11].

Мета та завдання дослідження. Мета роботи полягала у розробці математичної моделі техніко-економічних показників отримання лігатури прецизійних сплавів та їх оптимізації. Це необхідно для визначення параметрів, що підвищують ефективність утилізації дорогих нікелю та молібдену з техногенних відходів прецизійних сплавів різних джерел походження.

Для досягнення поставленої мети було поставлено такі завдання:

- дослідити хімічний склад вихідних компонентів шихти та складу лігатури для прецизійних сплавів та зміни фазового складу у процесі виплавки лігатури;
- для зменшення безповоротних втрат нікелю та молібдену у вигляді сублимації їх вищих оксидних сполук провести аналіз хімічних, фазових та рентгеноструктурних перетворень при виплавці лігатури;
- розробити та оптимізувати математичну модель техніко-економічних показників отримання та використання лігатури для прецизійних сплавів.

Матеріали та методи досліджень. Хімічний склад вихідних компонентів шихти для отримання лігатури прецизійних сплавів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад вихідних компонентів шихти для отримання лігатури для прецизійних сплавів

	Хімічні елементи, мас.%								
	Окалина сплаву 79НМ	Стружка силового шліфування сплаву 79НМ	Концентрат молібденовий КМГ-1	Технічний закис Ні	Циклонний пил Si	Металевий марганець	Алюмінієвий дрос	Деревне вугілля	
C	≤ 0,10	0,02–0,09	–		0,14	0,11–0,21	≤0,01	78,8–81,7	
Si	0,25–0,56	0,39–0,45	SiO ₂		99,7				
Mn	0,44	0,53–0,79				95,3–96,1			
S	0,017	≤0,37	0,01			0,041	≤0,001		
P	0,015	0,33	0,01			0,035	≤0,0001		
Ni	6,35	72,6–76,5		77,3					
Mo	2,0	3,25–3,0	56,0						
Cu	≤0,18	0,11–0,17	0,01						
Al		≤0,3					17,7–22,5		
Fe	основа	інші	Fe _n O _m 2,11	FeO 0,12		інші	Fe _n O _m 1,1–2,3		

Лігатури виплавляли в електропечі ДСП – 5 з основним футеруванням.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків проведено на дифрактометрі «ДРОН-8». Мікроструктури зразків отримували на растровому мікроскопі «РЕМ-106 І». Мікроскоп виконано із системою рентгенівського мікроаналізу з визначенням хімічного складу окремих ділянок поверхні зразків.

Фазовий склад зразків методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Co Ka ($\lambda = 0,178897 \text{ \AA}$) з фіксатором Fe. Вимірювання виконувалося при напрузі на трубку $U = 30 \text{ кВ}$ та анодному струмі $I = 10 \text{ мА}$. Склад фаз визначався комплексом програм PDWin 2.0.

Для кількісних оцінок техніко-економічних показників процесу виплавки лігатур використано регресійний аналіз із застосуванням квадратичних сплайнів, що описують вплив кожного хімічного елемента. Значимість одержаних регресійних моделей оцінювалася за значеннями розрахованих коефіцієнтів детермінації R^2 .

За Драйпером та Смітом [15], якщо коефіцієнт детермінації $R^2 > 0,8$ або більше 80%, можна вважати, що модель регресії вдала. Тобто всі чотири побудовані моделі можна вважати вдалими.

У промислових умовах проведено активний експеримент із зміною параметрів у межах. Зміст елементів у лігатурі змінювалося не більше, мас. %: нікелю 53,0–91,6; молібдену 2,8–18,4; марганцю 1,0–7,8; кремнію 0,3–5,6; заліза 4,3–15,2. Лігатура отримана в електропечі з основним футеруванням із застосуванням відходів сплавів на основі нікелю (прецизійного сплаву 79 НМ); окалини та шліфувального пилу, а також феросиліцію ФС65, металевого марганцю МР-1, технічного закису нікелю та гідрометалургійного молібденового концентрату за ДСТУ 3704:2013.

Однією з промислово значимих втрат дорогих елементів нікелю і молібдену є висока швидкість сублімації з вищих оксидних сполучень області температур виплавки лігатури [10]. У складі шихти для виплавки лігатури використовувалися оксидні інгредієнти. Для дослідження інгредієнтів на леткість відібрані зразки від усіх партій при виплавці лігатур. Всі зразки піддані рентгеноструктурному фазовому аналізу на наявність сполучень, що легко сублімуються.

В результаті досліджень всіх елементів шихти і зразків лігатур, що виплавляються, встановлено, що окалина нікельвміщуючих сплавів і їх шліфувальний пи́л складається переважно з інтерметалідів типу $(Ni, Mo, Fe)_nO_m$ і твердих розчинів Mo і Fe в решітці Ni і незначні концентрації SiC, Ca O. Всі зразки лігатур полягали у вигляді інтерметалідів і твердих розчинів елементів у ґратах нікелю, які не володіють заявленою летючістю в області температур 1273–2073 К. Додатки до складу шихти технічного закису нікелю та гідрометалургійного молібденового концентрату зробило необхідним створення умов, які запобігають втратам елементів у вигляді оксидних сполук NiO та MoO₃, починають сублимувати при температурах вище 873 та 973К відповідно [10]. Техніко-економічні показники випробування лігатури для легування та розкислення прецизійних сплавів наведено у таблицях 2 та 3.

Таблиця 2 – Техніко-хімічні показники лігатур

№ лігатури	Вміст елементів у лігатурі, мас.%				
	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	53,0	18,4	7,8	5,6	15,2
2	55,0	18,0	7,2	5,5	14,3
3	57,5	17,5	6,9	5,2	12,9
4	60,0	16,0	6,6	5,0	12,4
5	64,2	13,9	5,7	4,26	12,14
6	69,0	11,8	4,8	3,52	10,88
7	73,5	9,7	3,9	2,78	10,12
8	76,1	7,6	3,0	2,04	11,26
9	80,4	5,5	2,1	1,32	10,68
10	85,0	3,5	1,2	0,6	9,7
11	87,0	3,2	1,1	0,5	8,2
12	88,5	3,0	1,0	0,4	7,0
13	90,0	3,0	1,0	0,4	5,6
14	91,6	2,8	1,0	0,3	4,3

Таблиця 3 – Техніко-економічні показники отримання лігатур

№ лігатури	Техніко-економічні параметри			
	Ступінь використання легуючих елементів * ⁴	Час плавки, хв.	Засвоєння молібдену, %	Собівартість виплавки лігатури, \$/т
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
1	2	3	4	5
1	0,35 ^{*2} /0,82	220	94	9177,96
2	0,35/0,82	220	94	9103,89
3	0,36/0,82	215 ^{*1}	94	8955,72
4	0,37/0,82	210	95	8807,56
5	0,42/0,82	205	95	8066,75
6	0,47/0,82 ^{*3}	200	96	7325,95
7	0,53/0,83	200	96	6585,14
8	0,59/0,84	200	97	5844,35
9	0,65/0,85	195	97	5103,55
10	0,75/0,88	200	98	3992,33
11	0,82/0,89	210	98	3251,54
12	0,83/0,90	215	98	3251,29
13	0,87/0,91	220	98	2884,08
14	0,88/0,92	230	98	2884,08

Примітки: *¹ – збільшується час розчинення нікелю та молібдену порівняно з часом розчинення чистих легуючих елементів, взятих окремо; *² – згідно з інструкцією з виплавки сплаву 79НМ допускається використання відходів сплаву 79НМ до 40% від маси плавки, використання окалини та шліфувального пи́лу виключається; *³ – у розрахунку у чисельнику ступінь використання елементів (утилізація), у знаменнику загальний рівень використання легуючих елементів. Розрахунок проведено за сумарним змістом нікелю та молібдену.

Регресійне рівняння залежності техніко-економічних показників виплавки лігатур для легування та розкислення прецизійних сплавів представлено у вигляді:

$$Y_i = \sum_{k=1}^N (b_{k0} + b_{k1}X_{ki} + b_{k2}X_{ki}^2), \quad (1)$$

де Y_i – значення техніко-економічних параметрів, поданих у табл. 3; X_{ki} – фактори, представлені в табл. 2; b_{ki} – обчислені коефіцієнти за даними, поданими в табл. 2 та табл. 3; N – кількість хімічних елементів.

Результати проведених розрахунків представлені у таблиці 4 та 5.

Таблиця 4 – Значення обчислених коефіцієнтів у рівнянні (1) для чотирьох видів техніко-економічних параметрів

Елемент	№ елемента	b_{i0}	b_{i1}	b_{i2}	Показник	R^2
Ni	X1	0,1386	-0,1248	0,4791	Y1 – ступінь використання хімічних елементів	0,99
Mo	X2	0,0501	-0,0528	-0,0259		
Mn	X3	0,0633	-0,0433	-0,0044		
Si	X4	0,0601	-0,0547	-0,0025		
Fe	X5	0,0032	0,0548	-0,0012		
Ni	X1	25,216	34,906	6,1048	Y2 – час плавки, хв.	0,97
Mo	X2	10,333	14,411	1,0216		
Mn	X3	8,1190	11,118	0,5702		
Si	X4	18,452	25,151	3,6936		
Fe	X5	0,2302	0,1514	14,786		
Ni	X1	9,6678	14,381	2,4842	Y3 – засвоєння молібдену	0,98
Mo	X2	3,4571	5,9265	0,4154		
Mn	X3	2,7631	4,5226	0,2316		
Si	X4	7,3145	10,632	1,5344		
Fe	X5	6,7219	10,108	6,5385		
Ni	X1	-111,28	3703,4	696,43	Y4 – собівартість виплавки лігатури	0,91
Mo	X2	-45,789	1546,6	117,03		
Mn	X3	-36,542	1215,1	65,751		
Si	X4	-66,921	2245,1	373,97		
Fe	X5	-141,97	-4833,2	8306,7		

Таблиця 5 – Оптимальні області досліджуваних техніко-економічних показників одержання лігатури для прецизійних сплавів

Кордони оптимальних значень факторів	Фактор					Ступінь використання елементів
	Зміст елементів у лігатурі, мас. %					
	Ni	Mo	Mn	Si	Fe	y_1
Min	60,0	3,5	1,2	0,6	9,7	0,37/0,82
Max	85,0	16,0	6,6	5,0	12,4	0,75/0,88

Висновки. З аналізу процесів отримання лігатур для виплавки прецизійних сплавів встановлено, що реакції відновлення оксидів молібдену з отриманням чистих порошків молібдену можливе в умовах присутності домішкових елементів.

Запропоновано як компоненти шихти використовувати промислові техногенні відходи, представлені в табл. 1.

У промислових умовах виплавлено 14 варіантів лігатур із різним хімічним складом. До кожного варіанта лігатур встановлено техніко-економічні показники їх виплавки.

Побудовано регресійну модель для кількісної оцінки техніко-економічних показників процесу виплавки лігатур для прецизійних сплавів з урахуванням їх елементного складу.

Бібліографічний перелік

1. Григор'єв С.М., Скачков В.А., Бережна О.Р. Порошкова металургія легуючих і композиційних матеріалів : монографія. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2017. 738 с.
2. Григор'єв С.М., Петрищев А.С. Сучасне ресурсозбереження в металургії спеціальних сталей (техніко-економічне обґрунтування) : моногр. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2016. 534 с.
3. Тарасов А.В. Минеральное сырье, новые технологии и развитие производства тугоплавких редких металлов в России и странах СНГ. *Цветные металлы*. 2011. № 6. С. 57–66.
4. Юнг В. Восстановление карбида вольфрама из твердого шлама окисления материала и процесса карботермического восстановления. *Журнал промышленной и инженерной химии*, 2014. Т. 20. Вып. 4. С. 2384–2388.
5. Пашкеев К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Судариков М.В., Тарасов П.А. Исследование алуминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия»*. 2015. Т. 15. № 2. С. 13–19.
6. Leont'ev L.I., Grigorovich, K.V., Kostina, M.V. The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*. 2016. № 46 (1). P. 6–15.
7. Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Шурупов В.М., Козырева О.У. Термодинамика восстановления WO_3 углеродом. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2016. № 2 (16). С. 15–17.
8. Ryabchikov I.V., Belov B.F., Mizin V.G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. № 44 (5). P. 368–373.
9. Швейкин Г.П., Кедин Н.А. Продукты карботермического восстановления окислов вольфрама в потоке аргона. *Российский журнал неорганической химии*. 2014. № 59 (3). С. 153–158.
10. Григорьев Д.С. Некоторые кинетические закономерности углетермического восстановления смеси окалина быстрорежущей стали с добавками шеелитового концентрата. *Метал и литье*. 2010. № 9–10. С. 57–61.
11. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Кн. 2. Москва : Финансы и статистика, 1986. 351 с.

References

1. Grigoryev S.M., Skachkov V.A., Berezhna O.R. Powder metallurgy of alloying and composite materials : monograph. Zaporizhzhia : Zaporizhzhia National University, 2017. 738 p.
2. Hryhor'ev S.M., Petrishchev A.S. Modern resource conservation in the metallurgy of special steels (technical and economic justification) : monograph. Zaporizhzhia : Zaporizhzhia National University, 2016. 534 p.
3. Tarasov A.V. Mineral raw materials, new technologies and development of the production of refractory rare metals in Russia and the CIS countries. *Non-ferrous metals*. 2011. No. 6. P. 57–66.
4. Jung V. Recovery of tungsten carbide from solid sludge of material oxidation and the process of carbothermal recovery. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2014. Vol. 20. Iss. 4. P. 2384–2388.
5. Pashkeev K.Y., Pashkeev I.Yu., Mykhailov G.G., Sudarikov M.V., Tarasov P.A. Research on aluminothermic recovery of wolframite concentrates. *Bulletin of the South Ural State University. Series "Metallurgy"*. 2015. Vol. 15, No. 2. P. 13–19.
6. Leont'ev L.I., Grigorovich, K.V., Kostina, M.V. (2016). The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*. 2016. № 46 (1). P. 6–15.
7. Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Horyushkin V.F., Shurupov V.M., Kozyreva O.U. Thermodynamics of WO_3 reduction with carbon. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2016. No. 2 (16). P. 15–17.
8. Ryabchikov, I.V., Belov, B.F., Mizin, V.G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. № 44 (5). P. 368–373.
9. Shveikin G.P., Kedin N.A. Products of carbothermal recovery of tungsten oxides in an argon flow. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. No. 59 (3). P. 153–158.
10. Grigoriev D.S. Some kinetic regularities of carbon-thermal recovery of a mixture of high-speed steel slag with additions of scheelite concentrate. *Metal and casting*. 2010. No. 9–10. P. 57–61.
11. Draper N., Smith G. Applied regression analysis. Book 2. Moscow : Finance and Statistics, 1986. 351 p.

Hrigoriev Stanislav, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-3875-8880

Viktor Skachkov, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Berezhna Olga, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-6728-5221

Dmytro Varchenko, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0007-0993-0545

Hnatyshak Ruslan, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID:

TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF RECEIVING A LIGATURE OF PRECISION ALLOYS BASED ON MAN-TECHNOLOGY WASTE

For the development of the charge and the properties of Ni – Mo alloys for the production and distillation of in precision alloys, the physical and chemical power of the ingredients, including technogenic natural resources, was determined. The warehouse of alloys, quality indications of charge storage and technological minds of new legal and acidic materials for precision alloys have been broken up. For the first time in the robotic presentation of techno-economic indicators of the most technogenic inputs, they did not know the place in the metallurgical industry of special steels and alloys of the quality of secondary raw material. The industrial conditions an active experiment was carried out with a wide range of parameters. The content of elements in the ligature varied within, wt. %: nickel 53,0–91,6; molybdenum 2,8–18,4; manganese 1,0–7,8; silicon 0,3–5,6; iron 4,3–15,2. The ligature was obtained in an electric furnace with a main lining using nickel-based alloy waste (precision alloy 79 NM); scale and grinding dust, as well as ferrosilicon FS65, metallic manganese MP-1, technical nickel oxide and hydrometallurgical molybdenum concentrate. According to the refined methodology, appropriate calculations of the economic efficiency of the utilization of Ni and Mo from man-made waste were performed, taking into account the factors that have developed in actual work. In order to achieve optimal Ni – Mo indicators, taking into account the complex influence of the composition of the charge on reducing the cost of redistribution of ligature smelting, regression analysis was used in the modeling. Using the least squares method on the basis of the results of industrial testing, a mathematical model of the fallow of economic indications in the melting of alloys in place of alloying elements in alloys and technological indications was developed. This made it possible to optimize the main technical and economic fallows of indications of the viability and selection of Ni – Mo ligatures and significantly increased their efficiency.

Keywords: precision alloys, Ni-Mo alloy, utilization of refractory elements, technogenic waste, environmental efficiency of resource saving, optimization

Стаття надійшла до редакції 25.05.2023 р.