



УДК 669.117.56

ПРОИЗВОДСТВО ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ф. К. Биктагиров, Б. И. Худик, М. Л. Жадкевич,
К. К. Прохоренко, В. А. Шаповалов,
А. Д. Коростин, В. М. Муратов

Выполнены исследования и отработана высокоэффективная технология выплавки способом силикотермического восстановления в электрошлаковой печи из конверторного ванадиевого шлака ванадийсодержащей лигатуры. Массовая доля ванадия в получаемой лигатуре составляла 17...22, а кремния 4...7 %. Достигнута степень извлечения ванадия в металл 92...95 % при остаточном содержании V_2O_3 в отвальном шлаке до 0,5 %.

Studies were made and high-effective technology of melting by silicothermic reduction in electros slag furnace from converter vanadium slag of vanadium-containing master alloy is fulfilled. The mass fraction of vanadium in the produced master alloy was 17...22, and silicon — 4...7 %. The degree of extraction of vanadium in metal is 92...95 % at residual content of V_2O_3 in waste slag up to 0.5 %.

Ключевые слова: ванадиевый шлак; электрошлаковая плавка; силикотермическое восстановление; степень извлечения; ванадийсодержащая лигатура

Ванадий является одним из высокоэффективных легирующих элементов, широко используемых при производстве чугуна, сталей и сплавов. Так, по некоторым прогнозам, к середине XXI века от 20 до 30 % всего мирового производства будут составлять стали, легированные ванадием.

Основным ванадийсодержащим материалом в металлургии служит феррованадий с массовой долей ванадия 35...80 %. Такой феррованадий является продуктом пирометаллургического передела технического пентаоксида ванадия (75...95 % V_2O_5), получаемого способами гидрометаллургии из шлаков конверторной деванадизации чугуна, выплавленного в доменных печах из обогащенных ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд.

Производство ванадиевого конверторного шлака на территории СНГ сосредоточено в основном на Нижнетагильском металлургическом комбинате (НТМК). Его средний химический состав следующий, %: 18...22 V_2O_5 ; 14...18 SiO_2 ; 8...11 MnO ; 7...10 TiO_2 ; 2...4 Cr_2O_3 ; 1...4 CaO ; 2...4 MgO ; 1...3 Al_2O_3 ; 0,03...0,06 P; 26...32 $Fe_{общ}$ (в виде оксидов). Кроме того, эти шлаки содержат металлические включения (железо) в виде королек в количестве 8...12 % (свыше 100 %) [1].

Ввиду многостадийности переработки титаномагнетитовых руд, содержащих 0,1...1,5 % V_2O_3 , сквозное извлечение ванадия из железованадиевого концентрата до феррованадия составляет менее 50 %, причем наибольшие потери приходятся на стадию извлечения из ванадиевого шлака пентаоксида ванадия. Это, а также значительные трудо- и энергозатраты определяют высокую стоимость феррованадия, что нередко сдерживает производство ванадийсодержащих сталей. Поэтому при комплексной переработке указанных титаномагнетитов важное значение имеет освоение различных технологий, обеспечивающих более рациональное извлечение ванадия.

Одной из таких технологий является получение ванадийсодержащих лигатур непосредственно из конверторных шлаков НТМК, что позволяет значительно снизить потери. Эти лигатуры вполне пригодны для легирования ванадием большинства разработанных ванадиевых сталей, особенно с учетом того, что в них содержится ванадия в основном 0,03...0,20 %.

В работах [2–6] приведены данные о процессах карбо-, силико- и алюмотермического восстановления, а также выплавки в руднотермических печах из конверторных шлаков НТМК ванадиевых лигатур с массовой долей ванадия от 8 до 15 %, среди которых наиболее приемлемыми с экономической точки зрения являются два первых.

© Ф. К. БИКТАГИРОВ, Б. И. ХУДИК, М. Л. ЖАДКЕВИЧ, **К. К. ПРОХОРЕНКО**, В. А. ШАПОВАЛОВ, А. Д. КОРОСТИН, В. М. МУРАТОВ, 2007

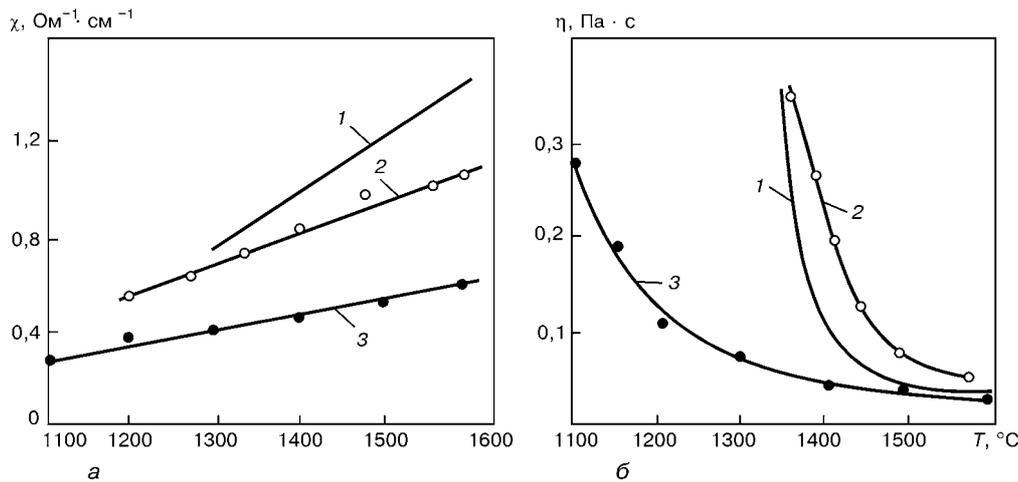
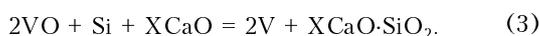
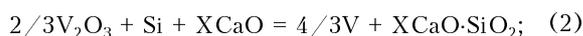
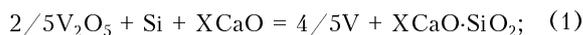


Рис. 1. Электропроводность (а) и вязкость (б) шлаков: 1 — АНФ-6; 2 — исходный ванадиевый; 3 — конечный известково-силикатный

Карботермический способ позволяет более полно извлекать ванадий из шлаков, но при этом в значительной мере восстанавливаются марганец, титан и кремний, вследствие чего массовая доля последнего в лигатуре составляет 35... 40 %. Кроме того, в ходе этого процесса неизбежно образуются карбиды ванадия, титана и хрома, что приводит к получению сплава с повышенным содержанием углерода.

Силикотермический способ во многом лишен отмеченных недостатков, однако разработанные технологии обеспечивают сравнительно невысокую степень извлечения ванадия, примерно 70 % [4].

Для успешного восстановления оксидов ванадия кремнием, особенно низших V_2O_3 и VO , необходимо понижать активность образующегося кремнезема. Поэтому при силикотермической переработке ванадиевых шлаков повышают их основность присадками извести, и процесс восстановления описывают следующими реакциями:



Согласно данным работ [7–10], посвященных изучению термодинамики шлаков системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, среди всевозможных кальций-кремнистых соединений наиболее отрицательное изменение энергии Гиббса происходит при образовании двухкальциевого силиката, т. е. наилучшие термодинамические условия для протекания реакций (1)–(3) будут при $X=2$.

Таким образом, для связывания кремнезема, изначально имеющегося в шлаке НТМК и образующегося при реакции восстановления, требуются значительные добавки оксида кальция.

В итоге, силикотермический процесс сопровождается образованием большого количества оксидного расплава (шлака). При этом кратность шлака может составлять 3,5... 4,0, а с учетом трехкратной разницы в значениях плотности физический объем шлака более чем в десять раз превышает объем ме-

талла, т. е. силикотермический способ можно представить как процесс выплавки известково-силикатного шлака, сопровождающийся восстановлением ванадия. Поэтому для его осуществления более приемлем не классический руднотермический процесс, а электрошлаковый [11].

Успешному применению электрошлаковой технологии должно способствовать соответствие физических свойств (вязкости и электропроводности) исходного конверторного и конечного известково-силикатный шлаков требованиям устойчивого протекания процесса плавки в режиме сопротивления или близкому к нему (рис. 1). Температура плавления исходного ванадиевого шлака составляет около 1673, а конечного — 1423... 1523 К.

Исследована электрошлаковая переработка ванадийсодержащих шлаков НТМК (далее шлак ШВд-1) с целью создания высокоэффективной технологии производства ванадийсодержащих лигатур. Первоначально выполнили анализ термодинамических явлений, сопутствующих высокотемпературной обработке шлака ШВд-1. Восстановление оксидов ванадия в реальных условиях не ограничивается протеканием реакций (1)–(3), поскольку в окислительно-восстановительных процессах одновременно принимают участие и другие соединения, а также образующиеся промежуточные продукты реакций — субоксиды, силициды, карбиды и т. д., которые могут быть по отношению к оксидам ванадия как восстановителями так и окислителями. Таким образом, для анализа протекающих реакций необходимо привлечение соответствующего математического аппарата.

Взаимодействие веществ в многокомпонентных системах до достижения состояния равновесия можно оценить с помощью многоцелевого программного комплекса «Астра-4», созданного МВТУ и Институтом высоких температур АН СССР на основании обработки и обобщения всех имеющихся физико-химических и термодинамических констант известных веществ. Соответствующие вычисления по заданным исходным данным (состав шихты, температурные условия процесса) позволяют рассчитывать



Расчетные данные силикотермического восстановления шлака ШВД-1							
Добавки, % от массы шлака ШВД-1	Массовая доля компонентов, %						
	Металлическая фаза						Шлаковая фаза
	V	V ₅ Si ₃	Mn	Cr	Cr ₃ Si	Ti ₅ Si ₃	
–	–	–	–	–	–	–	V ₂ O ₃ –17; FeO–30; Fe ₃ O ₄ –7; MnO–7; Cr ₂ O ₃ –5; TiO ₂ –7; SiO ₂ –18; CaTiO ₃ –4
20 FeSi, 80 CaO	11,8	3,5	5,5	3,6	–	–	V ₂ O ₃ –3,2; Cr ₂ O ₃ –1,6; MnO–2,3; Ca ₃ Si ₂ O ₇ –79,8; CaSiO ₃ –2,5; CaTiO ₃ –9,2
25 FeSi, 80 CaO	11,1	12,0	9,2	5,0	0,8	0,5	Ca ₃ Si ₂ O ₇ –85,6; CaSiO ₃ –3,8; CaTiO ₃ –9,0
30 FeSi, 100 CaO	–	24,8	8,9	3,7	2,2	1,2	Ca ₃ Si ₂ O ₇ –81,4; Ca ₃ Ti ₂ O ₇ –8,6; CaO–8,1
25 FeSi, 60 CaO	5,5	12,5	9,5	5,1	1,3	3,5	V ₂ O ₃ –3,1; Ca ₃ Si ₂ O ₇ –39,5; CaSiO ₃ –48,5; CaTiO ₃ –7,4

равновесный состав образовавшихся веществ и соотношение фаз (металлической, шлаковой и газовой).

Целесообразность использования подобной программы для металлургических расчетов отмечена в работе [12], в том числе применительно к процессам восстановления ванадиевого конверторного шлака [13]. В настоящее время эта программа и ее версии широко используются специалистами.

Следует принимать во внимание, что такие расчеты не дают абсолютно точных результатов, поскольку невозможно учесть все особенности конкретного задания. Например, в случае переработки шлака ШВД-1 в программе не учитывается нахождение оксидов ванадия в сложных соединениях типа шпинелеидов (Fe, Mn, Mg)O·(V, Fe, Cr)₂O₃, что вносит определенные изменения в характер взаимодействия компонентов шихты. Кроме того, любой химический анализ имеет определенную погрешность, а в реальных условиях невозможно точно соблюсти заданную температуру. Тем не менее, подобные расчеты позволяют правильно оценивать динамику тех или иных изменений и существенно сокращать количество уточняющих экспериментов и анализов.

Для вычислений по программе «Астра-4» задавали указанный в сертификате на шлак ШВД-1 его состав, %: 20V₂O₅; 35FeO; 18SiO₂; 7MnO; 5Cr₂O₃; 8TiO₂; 2CaO; остальное — оксиды магнезия и алюминия, а также другие примеси, которые при расчетах не учитывали. К шлаку в качестве восстановителя добавляли кремний в виде 75%-го ферросилиция и в качестве флюсующего — оксид кальция.

Результаты некоторых вариантов расчетов для значения температуры 2000 К приведены в таблице. Здесь в первой строке показано изменение состава шлака ШВД-1 при его расплавлении без каких-либо добавок.

Согласно расчетным данным, восстановление содержащихся в шлаке ШВД-1 оксидов и состав получаемых металлической и шлаковой фаз зависит от количества и соотношения вводимых восстановителя и флюсующего. При недостатке в шихте кремния (ферросилиция) в шлаковой фазе остаются

оксиды не только ванадия, но и марганца и хрома, а при сравнительно небольшом количестве оксида кальция не полностью восстанавливаются только оксиды ванадия. «Свободный», т. е. не связанный с другими элементами, оксид кальция в конечном шлаке образуется при содержании в шихте более 80 % CaO (при не более 20 % Si), поэтому расчеты свидетельствуют о нецелесообразности его больших добавок.

В случае избытка ферросилиция весь ванадий в получаемой лигатуре связывается в силициды, что приводит к увеличению массовой доли кремния в металле. Согласно данным этих же расчетов, при температуре 1900 К количество образующейся газовой фазы составляет около 1 % всей массы шихты. С увеличением температуры это значение возрастет и при температуре 2100 К достигает уже 9 % (рис. 2), что обусловлено главным образом испарением марганца. Одновременно, но в меньшей степени, происходят потери хрома и ванадия. Поэтому для силикотермической переработки ванадийсодержащего шлака повышенные температуры нежелательны.

С учетом результатов расчетов в электрошлаковой печи мощностью 260 кВт проводили опытные плавки по переработке шлака ШВД-1. Осуществляли их в периодическом режиме и завершали сливом образующихся продуктов в чугунную изложницу.

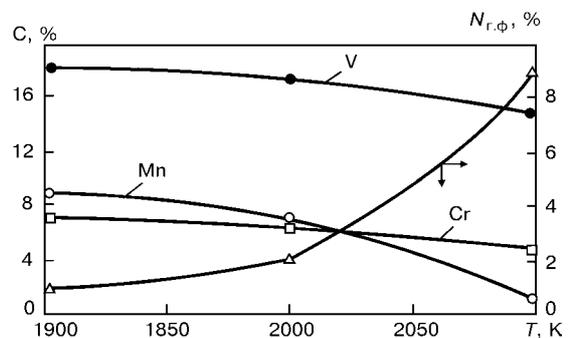


Рис. 2. Влияние температуры на количество образующейся газовой фазы $N_{г.ф}$ и содержание ванадия, марганца и хрома в лигатуре при силикотермическом восстановлении ванадийсодержащего шлака

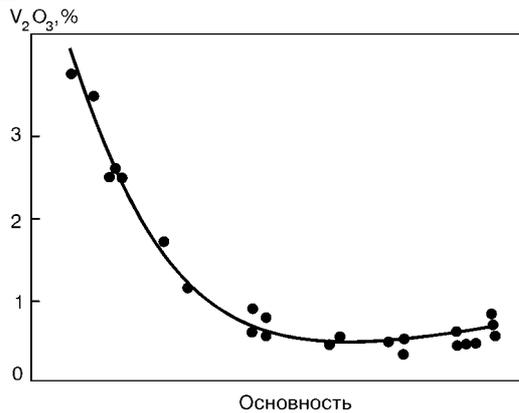


Рис. 3. Влияние основности конечного шлака на степень восстановления оксида ванадия

Получаемая при этом лигатура содержала 8... 10 % ванадия и около 10 % кремния, а в шлаке оставалось до 3... 5 % оксидов ванадия, преимущественно в виде V₂O₃. Степень восстановления ванадия не превышала 70 %.

Подобные результаты (сочетание повышенного количества кремния в металле и оксидов ванадия в шлаке) свидетельствуют о том, что скорость плавки превышает скорость протекания восстановительных процессов. Поэтому в ходе плавления шихты не весь восстановитель успевает прореагировать с восстанавливаемыми оксидами, и его остаток переходит в металл.

Выдержка в печи продуктов плавления способствует повышению степени извлечения ванадия в результате взаимодействия содержащегося в металлической ванне кремния с находящимися в шлаковом расплаве оксидами ванадия. Однако подобный прием приводит к снижению производительности

процесса, увеличению расхода электроэнергии и дополнительной тепловой нагрузке на конструктивные элементы печи.

В работе [2] при силикотермической переработке и плавке конверторных шлаков НТМК в руднотермической печи предложена и опробована технология, при которой в шихту задается только часть (большая) необходимого ферросилиция, а остальное подается в печь перед сливом, что дало возможность улучшить показатели извлечения ванадия.

Нами были предприняты меры для повышения эффективности извлечения ванадия в ходе электрошлаковой переработки ванадийсодержащих шлаков. Они касались как подготовки шихты, так и оптимизации режимов технологии плавки, в том числе электрических параметров процесса.

В полученной по скорректированной технологии лигатуре массовая доля ванадия повысилась до 12... 13 %, а кремния снизилась до 5... 7 %. В шлаке остаточное содержание V₂O₃ уменьшилось до 2,0... 2,5 %, а степень извлечения ванадия достигла 80... 85 %.

Как видно, результаты оказались заметно лучше предыдущих, однако в шлаке оставалось еще значительное количество невосстановленного ванадия. Ни продолжительная выдержка шлакового и металлического расплава в печи, ни добавки ферросилиция и даже алюминия заметно не улучшили показатели извлечения ванадия.

Трудность восстановления оксидов ванадия из шлака ШВд-1, видимо, определяется тем, что они находятся в сложных соединениях и связаны с другими оксидами. Поэтому эти связи необходимо ослабить, например с помощью флюсоющих компонентов и добавок извести.

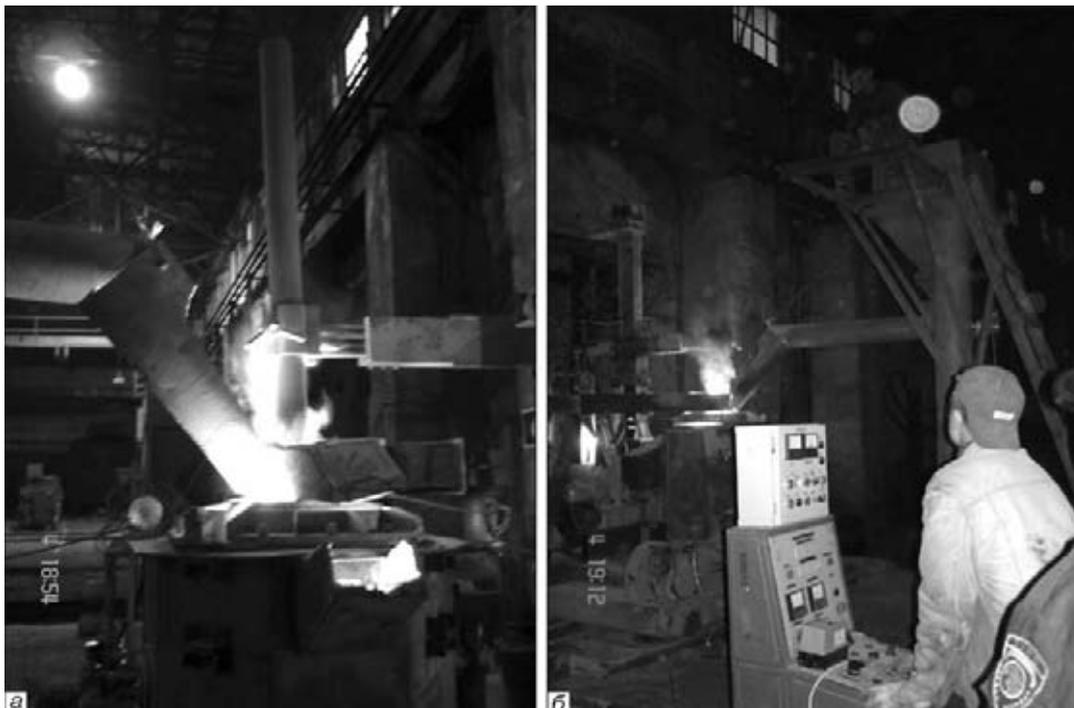


Рис. 4. Плавка ванадиевого шлака в электрошлаковой печи: а — печь; б — процесс плавки



Проведенные исследования показали, что повышение основности конечного шлака переработки ШВД-1 способствует повышению степени извлечения ванадия в металл (рис. 3). Кроме того, это улучшает условия рафинирования выплавляемого материала, в том числе от серы, что существенно при его дальнейшем использовании. Дополнительно для повышения серопоглотительной способности образующегося шлака в шихту добавляли плакировый шпат [14]. Таким образом, при оптимальной основности конечное содержание V_2O_5 в отвальном шлаке снижается до 0,5 %, а степень извлечения ванадия повышается до 92...95 %. При этом из шлака ШВД-1 стабильно получают до 50 % ванадийсодержащей лигатуры следующего состава, %: 17–22 V; 4–7 Si; 2–6 Cr; 5–10 Mn; 2–3 Ti; 0,1–0,4 C; 0,01–0,05 P; 0,02–0,03 S; остальное железо.

Разработанная технология силикотермического восстановления конверторного шлака прошла промышленную проверку в модернизированной электрошлаковой печи УО-109 (конструкция ОКТБ ИЭС им. Е. О. Патона), оснащенной источником питания мощностью до 1 МВт (рис. 4). Полученные при этом результаты подтвердили эффективность технологии.

Для улучшения условий плавки, уменьшения пылевыведения и потерь материала освоен процесс брикетирования шихты, что, помимо снижения нагрузки на газоочистное оборудование, позволило сократить продолжительность плавки и повысить производительность. Расход электроэнергии на переработку 1 т шихты составил 700...900 кВт, а в пересчете на 1 т получаемой лигатуры — 3500...4500 кВт.

В настоящее время подготовлено технико-экономическое обоснование и разработан проект цеха, позволяющего перерабатывать 10000 т ванадийсодержащих шлаков НТМК в год, который планируется разместить на одном из предприятий Украины.

Исследования по извлечению ванадия из шлаков ШВД-1 продолжаются с целью оптимизации технологии и снижения производственных затрат, в частности путем замены в шихте части ферросилиция коксом, т. е. создания комбинированного одностадийного карбосиликотермического процесса. О по-

добной технологии упоминается в работе [1], однако в ней отсутствуют данные об особенностях такого процесса.

Еще одним перспективным способом производства ванадийсодержащей лигатуры может быть дуплекс процесс, т. е. двухстадийная плавка с первоначальным восстановлением железа, получением обогащенного ванадием шлака и выплавкой затем из него феррованадия с массовой долей ванадия от 40 до 50 %.

1. Филитенков Д. А., Дерябин Ю. А., Смирнов Л. А. Эффективные технологии легирования стали ванадием. — Екатеринбург, 2001. — 210 с.
2. Байрамов Б. И., Зайко В. П. Выплавка ванадийсодержащих лигатур // Сталь. — 1981. — № 7. — С. 37–39.
3. Рысс М. А. Производство ферросплавов. — М.: Металлургия, 1985. — 344 с.
4. Получение силикованадия в промышленной рудовосстановительной электропечи // Г. И. Сальников, Ю. П. Канаев, С. В. Лукин и др. // Сталь. — 1985. — № 10. — С. 45–47.
5. Технология ванадийсодержащих ферросплавов // В. П. Зайко, В. И. Жучков, Л. И. Леонтьев и др. — М.: Академкнига, 2004. — 515 с.
6. Производство и применение ванадийсодержащих ферросплавов // В. И. Жучков, О. Ю. Шиуков, Л. И. Леонтьев, В. П. Зайко // Технология металлов. — 2005. — № 9. — С. 2–4.
7. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. — М.: Металлургия, 1988. — 784 с.
8. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. — М.: Стройиздат, 1972. — 351 с.
9. Емлин Б. И., Гасик М. И. Справочник по электротермическим процессам. — М.: Металлургия, 1978. — 288 с.
10. Якушевич Н. Ф., Кондратьев Д. В. Термодинамика первичных шлаков в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2000. — № 2. — С. 4–9.
11. Применение электрошлаковой плавки для производства ферросплавов из минерального сырья // М. Л. Жадкевич, Ф. К. Биктагиров, В. А. Шаповалов и др. // Современ. электрометаллургия. — 2005. — № 1. — С. 12–16.
12. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 464 с.
13. Маршук Л. А., Жучков В. И. Термодинамическое моделирование процесса восстановления алюминием ванадиевого конверторного шлака переменного состава // Электрометаллургия. — 2003. — № 6. — С. 25–30.
14. Биктагиров Ф. К. Сульфидная емкость оксидно-фторидных шлаков // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 4. — С. 14–16.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 11.05.2007