

К...Э

На правах рукописи

**КАРНОУХОВ Владимир Николаевич**

**РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ  
ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ,  
КАЛЬЦИЯ И ВАНАДИЯ ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ**

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 - 1998



Работа выполнена в ОАО "Челябинский электрометаллургический комбинат" и на кафедре металлургии стали Южно - Уральского государственного университета

Научный руководитель: доктор технических наук  
профессор РОЩИН В.Е.  
Научный консультант: кандидат технических наук  
ЗАЙКО В.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
профессор РЯБЧИКОВ И.В.;  
кандидат технических наук  
АГЕЕВ Ю.А.

Ведущее предприятие: Институт металлургии УрО АН РФ

Защита состоится 14-октября 1998 г., в 14.00, на заседании диссертационного совета Д - 053.13.04 по присуждению ученых степеней в Южно - Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно - Уральского государственного университета.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью, просим выслать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, Ю-УрГУ, Ученый совет, тел. 39 - 91 - 23.

Автореферат разослан "4-сентября" 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико - математических наук  
профессор



Мирзаев Д.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

В черной металлургии ванадий в виде ферросплавов широко используется для обработки жидкого металла с целью его легирования и модифицирования.

Он является одним из основных элементов эффективно воздействующего на качество чугуна и стали при микролегировании. Значительный эффект от применения ванадия достигается в производстве рельсовой, трубной, конструкционной и инструментальной стали.

Наибольший эффект достигается применением для легирования рельсовой стали комплексной лигатуры - силикокальция с ванадием, который производится на ОАО "ЧЭМК" по технологии силикотермического восстановления кальция и присадки ванадия в виде феррованадия.

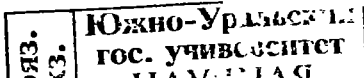
Действующая технология характеризуется высокими затратами вследствие высокой стоимости феррованадия из-за использования для его производства дорогостоящего технического пентаоксида ванадия.

На Урале имеется действующая рудная база ванадия - Качканарское и Первоуральское месторождения. Налажено извлечение ванадия в ванадиевый конвертерный шлак, который применяется для производства технического пентаоксида ванадия.

Представляется актуальным определение возможности использования низкокачественного ванадиевого сырья - ванадиевого конвертерного шлака для получения силикокальция с ванадием. Такая технология может обеспечить высокую степень извлечения полезных элементов в ферросплав, малые энергетические затраты, допустимые санитарно-гигиенические условия.

Актуальность данной работы для России определяется необходимостью сохранения и усовершенствования экономически и социально значимого промышленного производства силикокальция с ванадием, включая расход дорогостоящего феррованадия, поставка которого сокращена и периодически полностью отсутствует, а также целесообразностью улучшения технических, социальных и экологических показателей производства ванадийсодержащих лигатур.

Актуальность работы для ОАО ЧЭМК состоит в том, что в Уральском регионе расположены крупные металлургические предприятия по получению ванадиевого шлака и по производству стали, которые не могут обходиться без ванадийсодержащих ферросплавов (лигатур), а также экономической целесообразностью использования для выплавки силикокальция с ванадием низкокачественного сырья - ванадиевого конвертерного шлака (ВКШ). Работа выполнена в соответствии с планом новой техники на 1991 - 1996 гг.



**Цель работы.** Целью работы является разработка теоретических и технологических основ производства силикокальция с ванадием восстановительным процессом из многокомпонентной шихты, какой является ванадиевый конвертерный шлак, известь и восстановитель.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Выполнить термодинамический анализ процесса совместного восстановления кальция и ванадия из многокомпонентной шихты, включающей кремний (ферросилиций). Определить влияние температуры процесса и состава шихты на показатели восстановительных процессов протекающих при нагреве многокомпонентной шихты.
2. Экспериментально изучить показатели процесса совместного восстановления кальция и ванадия кремнием, а также углеродом из многокомпонентной шихты в широком температурном интервале.
3. Испытать выявленные варианты технологии производства силикокальция с ванадием в промышленных печах. Опробовать опытные технологии в промышленных условиях и оценить их эффективность.
4. Исследовать качество опытной лигатуры и ее соответствие требованиям сталеплавильного производства.
5. Термодинамическим анализом оценить процессы раскисления стали лигатурой системы Fe-Si-Ca-V.
6. Определить эффективность использования силикокальция с ванадием, полученным с использованием ванадиевого конвертерного шлака, для раскисления рельсовой стали.
7. Оценить технико-экономические показатели разработанных технологических процессов.
8. Внедрить экономически рациональную, ресурсосберегающую технологию производства силикокальция с ванадием на ОАО "ЧЭМК".

#### **Научная новизна**

1. На основании термодинамического анализа процессов совместного восстановления кальция и ванадия из многокомпонентной шихты кремнием, определено влияние температуры и состава шихты на степень восстановления кальция и ванадия, состав образующегося шлака и его кратность.
2. Изучены особенности твердофазного восстановления углеродом и кремнием кальция и ванадия из шихт, содержащих пентаоксид ванадия и ВКШ, а также показатели восстановительных процессов после образования расплавов металла и шлака в широком температурном интервале.
3. Изучено влияние параметров восстановительного процесса на степень извлечения кальция и ванадия в лигатуру.
4. Исследованы физические свойства лигатуры, полученной комбинированным восстановлением из шихты, включающей ВКШ.

5. Выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия кальция, ванадия и кремния с кислородом в стали.

#### **Практическая значимость**

1. Разработана и внедрена на ОАО "ЧЭМК" ресурсосберегающая технология получения лигатур на основе кремния, кальция и ванадия из низкосортного ванадийсодержащего сырья

2. Даны рекомендации по оптимальному составу шихты для эффективного ведения процесса получения силикокальция с ванадием.

3. Лигатура внедрена в сталеплавильном производстве для раскисления кальцием и кремнием, а также микролегирования ванадием рельсовой стали.

4. Технология производства силикокальция с ванадием, включающая комплексное восстановление кальция и ванадия из извести и ВКШ внедрена в промышленном производстве ОАО "ЧЭМК".

В 1997 г. по опытной технологии на ОАО ЧЭМК произведено 240 тонн силикокальция с ванадием.

**Апробация работы.** Материалы работы доложены и обсуждены на международной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1995г.); на 49-ой научно - технической конференции ЧГТУ (Челябинск, 1997 г.); на 8-ой научно - технической конференции "Неметаллические включения и газы в литейных сплавах" (Запорожье, 1997 г.)

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 5 печатных работ.

**Объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, библиографического списка из 117 наименований и 8-и приложений, изложенных на 217 страницах машинописного текста, содержит 45 таблиц и 50 рисунков.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Анализ литературных данных свидетельствует о широком и эффективном использовании ванадий-кальцийсодержащих ферросплавов (лигатур) для легирования и модифицирования стали.

Производство ванадий-кальцийсодержащих ферросплавов основано на восстановлении ванадия и кальция углеродом и кремнием. Важным преимуществом карботермического процесса является возможность осуществления процесса в одну стадию. Недостатком технологии, основанной на карботермическом восстановлении ванадия и кальция, является развитие побочных процессов каобидообразования и зарастание рабочего пространства в ванне открытой печи тугоплавким карбидом кремния, который препятствует проведению длительных кампаний, а также необходимость применения древесного угля для повышения газопроводности шихты и преждевременного шлакообразования на колошнике.

Многолетней практикой производства силикокальция марок СК10 и СК15 доказана эффективность двухстадийного метода: на первой стадии - выплавка ферросилиция в закрытой печи с утилизацией отходящего газа и на второй - силикотермический восстановительный процесс в печи со садом.

В литературе отсутствуют сведения по теории и технологии производства сплавов системы Fe-Si-Ca-V восстановительной силикотермической плавкой с использованием ВКШ в качестве ванадийсодержащего компонента шихты, свойствам комплексной лигатуры, содержащей кремний, кальций и ванадий, а также обоснование механизма воздействия ее на качество стали.

Из литературных данных следует, что сквозное извлечение ванадия от железорудного концентрата до стали при легировании ее феррованадием, полученным из пентаоксида ванадия, не превышает 50%. Это обстоятельство требует исследование возможности использования ванадиевого конверторного шлака для производства силикокальция с ванадием, исключая стадию химического передела ВКШ для получения пентаоксида ванадия, механизма совместного воздействия кальция и ванадия на процесс раскисления и легирования стали. Из проведенного анализа литературных данных следует настоятельная необходимость реализации в промышленном производстве технологии производства силикокальция с ванадием с использованием ванадиевого конверторного шлака, который характеризуется высоким содержанием соединений железа и других оксидных примесей и соответственно пониженным содержанием оксидов ванадия.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ СИСТЕМЫ Fe-Si-Ca-V ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ

При получении феррованадия, ферросиликованадия и силикокальция с ванадием силикотермическим восстановлением происходит взаимодействие компонентов в системе  $V_2O_5 - Si - CaO - Fe$ . В результате получают металлические фазы: Fe-V, Fe-Si-V, Fe-Si-Ca-V и шлак системы CaO-SiO<sub>2</sub>.

Процесс получения феррованадия описывается реакцией:



Реакция производства ферросиликованадия имеет вид:



Силикокальций с ванадием (сплав Fe-Si-Ca-V) получается по реакции:



которая является суммой реакции (2) и реакции силикотермического восстановления CaO при производстве силикокальция:



Достаточно хорошо изучены термодинамические характеристики протекания реакций (1), (2) и (4), которые, по существу, являются слагаемыми для получения реакции (3).

Для термодинамического анализа силикотермического восстановления кальция и ванадия (реакция 3) из многокомпонентной шихты использованы имеющиеся в литературе сведения о частных термодинамических показателях процессов, протекающих в системе  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Si} - \text{CaO} - \text{Fe}$ .

При температуре жидкого металла в системе  $\text{Fe-Si-Ca-V-O}$  компонентами равновесного оксидного расплава являются  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{VO}$ . Равновесие, установившееся между компонентами металлического расплава и соответствующими компонентами шлака, представлено следующими химическими реакциями:



Константы равновесия реакций (5) - (8) имеют вид:

$$K_{(5)} = a_{\text{Fe}}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)} / a_{(\text{FeO})}^2 \cdot a_{\text{Si}}$$

$$K_{(6)} = a_{\text{Ca}}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)} / a_{(\text{CaO})}^2 \cdot a_{\text{Si}}$$

$$K_{(7)} = a_{\text{V}}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)} / a_{(\text{VO})}^2 \cdot a_{\text{Si}}$$

$$K_{(8)} = a_{\text{V}}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)}^3 / a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}^2 \cdot a_{\text{Si}}^3$$

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали в соответствии с теорией регулярных растворов, а активности компонентов шлакового расплава - с помощью теории субрегулярных ионных растворов, учитывающей зависимость координационного числа катионов от состава. Активность  $\text{VO}$  приравнивали ее ионной доле.

Для расчета равновесных составов жидкого металла и оксидного расплава ( $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ) принята система уравнений, полученных комбинированием выражений для констант равновесия (5)-(8), и следующих нормированных соотношений:

$$[\text{Fe},\%] + [\text{Ca},\%] + [\text{V},\%] + [\text{Si},\%] = 100 \quad (9)$$

$$x_{(\text{Fe}2+)} + x_{(\text{Ca}2+)} + x_{(\text{V}3+)} + x_{(\text{V}2+)} + x_{(\text{Si}4+)} = 1 \quad (10)$$

Полученная система из шести уравнений с девятью неизвестными решена, задаваясь тремя дополнительными параметрами - концентрациями железа, кальция и ванадия в металле. Для конкретного состава металла рассчитан равновесный состав неметаллической фазы.

Расчеты показали, что в равновесии с металлом, содержащим мас. %: 30 Fe, 47 Si, 13 Ca и 10 V, при температуре 1973 К находится оксидный расплав, на 90% состоящий из  $\text{CaO}$ . Учет образующегося двухкальциевого силиката в результате реакций, протекающих в

системе Fe-Si-Ca-V-O, выполнен на основе балансовых расчетов. По балансовым уравнениям рассчитаны расход компонентов шихты и состав продуктов восстановления.

Для производства сплава, содержащего, %: 13 Ca, 10 V, 47 Si и 30 Fe, шихта должна содержать, %: 59,24 извести, 29,42 ферросилиция марки ФС65 и 3,57 - марки ФС90, 7,77 пентаоксида ванадия, а для получения сплава с содержанием, %: 14 Ca, 4 V, 45 Si и 38 Fe - 42,6% извести, 30,3% ферросилиция ФС65, 9% кристаллического кремния и 18,1% ВКШ.

Расчетное извлечение кальция в металл составляет 7,5-35% и уменьшается при увеличении расхода извести и понижении температуры. Извлечение ванадия составляет 95-99% и уменьшается при увеличении расхода извести в шихту. Усвоение кремния металлом составляет 73-81%, оно снижается при увеличении расхода извести и температуры. Основность шлака, получаемого в результате взаимодействия компонентов исследованных шихт, изменяется от 1-1,6 до 2,4-3,8. Шлак, соответствующий по составу двухкальциевому силикату, получают из шихты с отношением CaO/Si = 2,5.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И ВАНАДИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ

**Методика исследования.** Для экспериментального исследования твердофазного восстановления использовали методику, разработанную А.С.Микулинским и В.И.Жучковым. Они показали, что информацией о температуре начала восстановления и интенсивности его протекания служит изменение электрического сопротивления шихты.

Для интерпретации результатов определения влияния температуры и состава опытных шихт на электрическое сопротивление привлекали результаты исследования фазового состава образцов, закаленных с различной температуры, и термографических исследований образцов в интервале температуры 600 - 1700 °С.

Закалку образцов производили с трех значений температуры: 1 - меньше температуры начала восстановления на 100 - 150 °С, 2 - равной температуре начала восстановления, 3 - больше температуры начала восстановления на 150 - 300 °С.

Фазовый состав закаленных образцов опытных шихт определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН - 2 в медном излучении с никелевым фильтром. Для термографических исследований использован метод ДТА с расположением образца на спае термопары. На спай термопары помещали таблетку массой 100 мг, полученную прессованием порошков компонентов опытной шихты.

Шихты, содержащие ВКШ, рассчитывали на получение сплава с содержанием 13 - 15% кальция и 2 - 4% ванадия, а содержащие пентаоксид ванадия - на получение сплава с 10 - 13% кальция и 8 -



12% ванадия. При составлении шихт для силикотермического восстановления считали, что в сплав переходит 25% кальция и 83% ванадия, а при составлении шихт для карботермического восстановления - 45% кальция и 95% ванадия.

**Результаты исследования.** Анализ результатов измерений электрического сопротивления, исследования фазового состава "закаленных" образцов и термографического исследования шихт, содержащих ВКШ, при силикотермическом восстановлении свидетельствуют о том, что вначале (при низкой температуре) происходит разрушение фаялита силикатной связки ВКШ известью, образовавшийся силикат кальция взаимодействует с плавиковым шпатом с образованием куспидина  $2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ . При температуре 1020 - 1050 °С кремний восстанавливает железо с образованием FeSi. Кальций и ванадий при этих температурах не восстанавливаются. При увеличении количества кремния в шихте температура начала восстановления железа уменьшается, что обусловлено улучшением кинетических условий восстановления, так как с увеличением количества восстановителя увеличивается площадь его контакта с восстанавливаемыми оксидами железа.

В интервале температуры от 1020 °С до 1350 °С продолжают процессы образования куспидина и восстановления железа. Наряду с этим в шихтах с повышенным содержанием кремния происходит восстановление кальция по реакции:

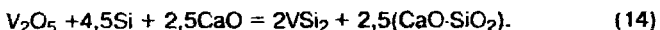


Ванадий из шпинелида при этом не восстанавливается.

В шихте с пентаоксидом ванадия при низких температурах, протекают реакции:



Вторая реакция менее вероятна, так как при фазовом анализе образцов шихт, закаленных с температуры 950 °С куспидин не обнаружен. Восстановительные процессы в этих шихтах начинаются при температуре 1020 - 1140 °С. Ванадий из  $\text{V}_2\text{O}_5$  восстанавливается по реакции:



Силикат кальция взаимодействует с  $\text{CaF}_2$  с образованием куспидина. При температуре (1350 °С и более) наряду с восстановлением ванадия восстанавливается кальций с образованием дисилицида кальция и трехкальциевого силиката.

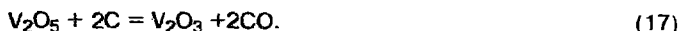
При температуре (950 °С) в шихтах с ВКШ при карботермическом восстановлении происходит полиморфное превращение кремнезема:



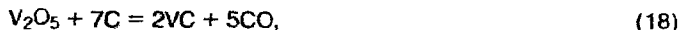
В интервале температуры 970 - 1090 °С наряду с превращением кремнезема из фаялита силикатной связки ВКШ восстанавливается

железо с образованием  $Fe_3C$ . Восстановление ванадия из шпинелида происходит при температуре около  $1400^\circ C$ . При этой температуре известь взаимодействует с кремнеземом с образованием псевдоволластонита  $\alpha-CaO-SiO_2$ . Разрушению шпинелида способствует известь. Кремний и кальций в условиях опытов не восстанавливались.

В шихтах с пентаоксидом ванадия при карботермическом восстановлении при температуре около  $950^\circ C$  происходит полиморфное превращение кремнезема и диссоциация или восстановление  $V_2O_5$ :



Повышение температуры до  $1250-1350^\circ C$  приводит к восстановлению оксидов ванадия до карбида:



и образованию псевдоволластонита  $\alpha-CaO-SiO_2$ . При температуре около  $1450^\circ C$  процессы аналогичны тем, которые протекают в интервале температур  $1250-1350^\circ C$ . Восстановления кальция из оксида кальция и кремния из кремнезема не происходит.

Таким образом, при твердофазном восстановлении кремнием (ферросилицием, кристаллическим кремнием) многокомпонентной шихты, содержащей ВКШ, восстанавливаются железо и кальций с образованием силицидов, ванадий из шпинелида не восстанавливается, а из шихты с пентаоксидом ванадия кальций и ванадий восстанавливаются с образованием силицидов. С увеличением содержания кремния в шихте температура начала восстановления уменьшается.

При восстановлении углеродом шихты, содержащей ВКШ, восстанавливаются железо и ванадий с образованием карбидов. Кальций и кремний не восстанавливаются. Из шихты с пентаоксидом ванадия углеродом восстанавливается ванадий с образованием карбида ванадия. Кальций и кремний не восстанавливаются.

Для исследования процессов восстановления кальция и ванадия при образовании жидких металла и шлака в лабораторных условиях использовали печь сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана). Плавки проводили в графитовых тиглях при температуре  $1700^\circ C$ . В качестве восстановителя использовали ферросилиций марок ФС65 и ФС90. Технический пентаоксид ванадия содержал  $82,1\% V_2O_5$ . Шихту для выплавки силикокальция с ванадием в лабораторных условиях рассчитывали по трем вариантам. Первый вариант предусматривал использование в качестве восстановителя ферросилиция марки ФС65 и получение в лигатуре соотношения  $Ca/V = 1$ . В шихте приняли отношение  $Si_{Ca}/CaO = 0,55$ . Во втором варианте использовали ферросилиций марок ФС65 и ФС90, рассчитывали на получение лигатуры с отношением  $Ca/V = 1,4$ . В шихте отношение  $Si_{Ca}/CaO = 0,58$ . Третий вариант также предусматривал использование

в качестве восстановителя ферросилиция марок ФС65 и ФС90 и получении лигатуры с  $Ca/V = 1,4$ . Допускалась возможность получения в сплаве силицида  $VSi_2$ . Поэтому в шихте отношение  $Si_{св}/CaO$  было принято равным 0,65. Количество извести в шихте каждого варианта изменяли в пределах от 65% до 85% от стехиометрического.

По результатам проведенных плавов установлено, что с увеличением количества извести в шихте содержание кальция в металле увеличивается, а усвоение - уменьшается, так как увеличивается кратность шлака и содержание  $CaO$  в шлаке. При недостатке извести (менее стехиометрического) с ростом отношения количеств в шихте кремния и оксида кальция ( $Si/CaO$ ) содержание кальция в металле увеличивается. При избытке извести (более стехиометрического) зависимость содержания кальция от отношения в шихте  $Si/CaO$  имеет экстремальный характер. Максимум содержания кальция в металле соответствует отношению  $Si/CaO = 0,6$ .

Зависимости содержания ванадия в металле и извлечения ванадия от количества извести в шихте имеют экстремальный характер. Увеличение содержания извести в шихте разубоживает систему по  $V_2O_5$ , тем не менее при введении небольших количеств извести сначала наблюдается рост содержания ванадия в металле и степени его извлечения.

При содержании извести в шихте больше стехиометрического содержание ванадия в металле и степень его усвоения уменьшаются. Это обусловлено увеличением кратности шлака, увеличением содержания  $V_2O_5$  в шлаке и, следовательно, увеличением потерь ванадия со шлаком. При увеличении в шихте отношения  $Si/CaO$  содержание ванадия в металле увеличивается.

Концентрация кремния в опытном металле увеличивается с ростом в шихте отношения  $Si/CaO$  и уменьшается с увеличением в шихте избытка извести.

Зависимость содержания  $V_2O_5$  в шлаке от расхода извести имеет экстремальный характер. Концентрация  $CaO$  в шлаке увеличивается, а  $SiO_2$  уменьшается при увеличении расхода извести в шихту.

Практически не рассыпаются шлаки, имеющие основность 2,3 - 2,7, частично рассыпаются - с основностью 2,7 - 2,9 и полностью рассыпаются - с основностью 2,9 - 3,0.

Проведенные эксперименты позволили наметить оптимальный состав шихты для промышленной технологии получения силикокальция с ванадием с использованием ванадиевого конвертерного шлака.

#### **РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ И КАЛЬЦИЙ, НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧАХ.**

**Опытные варианты технологии выплавки силикокальция с ванадием предусматривали восстановительные процессы с**

использованием шихты, включающей ванадиевый конвертерный шлак, карботермическое и силикотермическое, комбинированное кремнием и углеродом, а также кремнием и алюминием. Дополнительно проведено силикотермическое восстановление шихты, содержащей технический пентаоксид ванадия.

Эксперименты по выплавке сплава ФСК13Вд4 производили на рудовосстановительной печи (РВП) РКО-15,5 с трансформатором мощностью 15070 кВА. Для условий перехода в сплав 45% кальция, 70% кремния, 95% ванадия получили следующий состав калочи: кварцит - 200 кг, известь - 50 кг, коксик - 110 - 125 кг (избыток от 0 до 20%), древесный уголь - 50 кг, ванадиевый шлак - 80кг. Шихту в печь загружали непрерывно по мере ее проплавления, продукты плавки выпускали периодически через 2 часа. За основной период компании в печь было загружено 1787 калаш шихты, проведено 114 выпусков металла и шлака. Опытный металл содержал, %: 3,6 - 5,3 V, 10 - 12,9 Ca, 55,1 - 59,8 Si, 1,5 - 2 Ti, около 1 Al, 0,6 - 0,8 Cr и 1,63 - 2,49 Mn.

Шлак поэтому варианту имел основность 1,8, кратность шлака 0,285.

В процессе плавки в металл переходит 74,5% ванадия, теряется со шлаком - 1,5%, с пылью - 1,5%, с гарнисажем ковшей - 8,6%, с гарнисажем печи - 3,8% и в виде настывей в ковшах и "козлов" - 9,4%. Степень восстановления кальция составляет 47,7%, ванадия - 77,8% и кремния - 78,4%. Для производства одной тонны сплава необходимо 1328 кг кварцита, 266 кг извести, 651 кг коксика, 312 кг древесного угля, 607 кг ВКШ. Расход электроэнергии составил 9160 кВт·ч/т.

При промышленном опробовании технологии получения лигатуры силикокальций с ванадием из шихты, содержащей пентаоксид ванадия учитывали показатели технологии производства силикокальция марки СК15 с использованием в качестве восстановителя кремния ферросилиция, а также результаты математического моделирования процесса и лабораторных исследований.

Эксперименты проводили на закрытой рафинировочной печи РКЗ-3,5 с трансформатором мощностью 3,5 МВА. Футеровка стен и подины печи выполнена из углеродистых блоков, а свода - из периклазохромитового кирпича. Печь оборудована графитированными электродами, ванна печи вращается со скоростью 3,15 об/ч.

Использовали шихтовые материалы: известь из вращающихся печей (ВТТ 139-4-91), ферросилиций марок ФС65 и ФС90 (ВТТ 139-38-86), плавиковый шпат (ГОСТ 29220-91), технический пентаоксид ванадия. Плавку проводили с полным проплавлением шихты. Шихту для проведения опытных плавок рассчитывали по методике, использованной в лабораторных экспериментах. Опробовано три варианта составов шихты. Избыток извести в первом, втором и третьем вариантах составов шихты составил 75, 20 и 0%, а отношение  $Si_{cb}/(CaO+V_2O_5)$  соответственно 0,114; 0,180; 0,236.

По данным промышленных плавок установлено, что только при использовании шихты варианта 3 фактический состав металла соответствует расчетному. С ростом в шихте отношения  $Si_{cb}/(CaO+V_2O_5)$  в сплаве увеличивается содержание кремния и

кальция и уменьшается - железа. В то же время содержание ванадия в металле носит экстремальный характер. При недостатке восстановителя кремния (вариант 1) извлечение ванадия и содержание его в металле меньше расчетного. Увеличение отношения  $Si_{св}/(CaO+V_2O_5)$  более 0,180 незначительно повышает извлечение ванадия, но приводит к разбавлению лигатуры кальцием и кремнием, в результате концентрация ванадия падает.

Полученные шлаки рассыпаются при охлаждении, скорость рассыпания увеличивается от первого варианта к третьему. С увеличением в шихте отношения  $Si_{св}/CaO+V_2O_5$  в шлаке уменьшается содержание  $CaO$  и  $V_2O_5$  и увеличивается  $SiO_2$ , увеличивается кратность шлака (с 1,9 - 2,63).

При выплавке лигатуры с использованием шихты третьего варианта извлечение ванадия в сплав составляет 93%, а кальция - 11,15%. На 1 тону сплава расходуется 1907 кг извести, 673 кг ферросилиция ФС65, 393 кг ферросилиция ФС90, 270 кг пентаоксида ванадия, 196 кг плавикового шпата. Расход электроэнергии составлял 3309 кВт-ч/т.

Эксперименты по получению силикокальция с ванадием силикотермическим процессом с использованием в шихте ВКШ проводили на печи РКЗ-3,5. Шихта состояла из извести, ферросилиция марки ФС75, плавикового шпата, ВКШ состава, %: 22,1  $V_2O_5$ , 11,8  $MnO$ ; 7,8  $TiO_2$ ; 2,5  $Cr_2O_3$ ; 34,1  $FeO$ ; 5  $Fe$ ; 14,8  $SiO_2$ . Шихту рассчитывали на получение сплава с содержанием, %:  $V$  1-3%;  $Ca$  10-20%;  $Si$  30-60%;  $Ti$  <2%;  $P$  <0,1%;  $C$  <0,8%. Для расчета шихты приняли, что в процессе плавки в сплав переходит 75% кремния, восстанавливается 25% кальция и 95% ванадия. Опробовано пять вариантов составов шихты. Шихта всех вариантов содержала практически одинаковые количества восстановителя и плавикового шпата и отличались соотношением количества извести и ВКШ. Было проведено 103 плавки.

Установлено, что при малом количестве извести и большом - ВКШ получается металл с низким содержанием кальция и высоким - ванадия. Уменьшение в шихте доли ВКШ и увеличение извести в металле существенно увеличивает содержание кальция и незначительно - кремния и уменьшает - ванадия и железа. Последнее обусловлено уменьшением количества ванадия и железа, поступающих с ВКШ. С увеличением в шихте отношения  $M_{CaO}/M_{вкш}$  в шлаке увеличивается содержание  $CaO$  и  $V_2O_5$  и уменьшается -  $SiO_2$ , увеличивается основность шлака.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что с увеличением в шихте количества извести и уменьшением ванадиевого конвертерного шлака уменьшаются расход электроэнергии, кратность шлака и усвоение ванадия и увеличивается усвоение кальция. Снижение удельного расхода электроэнергии обусловлено уменьшением кратности шлака, а снижение усвоения ванадия - увеличением содержания  $V_2O_5$  в шлаке при увеличении в шихте отношения  $M_{CaO}/M_{вкш}$ . Оптимальным с точки зрения получения металла с требуемым химическим составом, сравнительно низким расходом

электроэнергии и высоким извлечением кальция и ванадия следует считать вариант шихты, при использовании которой на 1 тонну сплава расходуется 1118 кг извести, 878 кг ферросилиция марки ФС75, 119 кг плавикового шпата, 1646 кВт-ч электроэнергии. При этом степень восстановления ванадия составляет 87%, а кальция - 17%, в сплав переходит 77% кремния.

Фактическое содержание железа в ванадиевом конвертерном шлаке и в восстановителе (ферросилиции) не позволяют получать лигатуру с высоким содержанием ванадия. В связи с этим проведены эксперименты по производству лигатуры Fe-Si-Ca-V с использованием шихты, содержащей ВКШ, в которых часть кислорода оксидов шихты связывалась безжелезистыми восстановителями - углеродом или алюминием. Шихта для получения в опытных плавках сплава ФСК13Вд4 (не менее 4% V, 5-20% Ca, 30-60% Si, менее 2% Ti, менее 0,8% C) состояла из извести, ферросилиция марки ФС75, глинозема, ВКШ, коксика и алюминия. ВКШ содержал, %: 14,5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 11,8 MnO, 7,8 TiO<sub>2</sub>, 2,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 34,0 FeO, 5,0 Fe, 14,8 SiO<sub>2</sub>, 6,5 CaO. Варианты технологии предусматривали расход на плавку 2800 кг извести, 1110 кг ВКШ и 400 кг флюса. В качестве восстановителей в первом и во втором вариантах использовали ферросилиций и кокс, расход которых составил соответственно 2400 кг и 50 кг в первом варианте и 2100 кг и 150 кг - во втором. Третий вариант предусматривал расход на плавку 2000 кг ферросилиция и 102 кг алюминия.

Для более полного восстановления ванадия, содержащегося в ВКШ, эксперименты по комплексному восстановлению проводили с использованием двухстадийной технологии выплавки лигатуры Fe-Si-Ca-V. На первой стадии в печь загружали шихту для производства ферросиликованадия, а на второй - для получения силикокальция. По регламенту плавки шихта второго периода загружалась в печь сразу после расплавления шихты первого периода. Два периода обусловлены целесообразностью восстановления Fe из ванадиевого конвертерного шлака в начальный период ведения процесса.

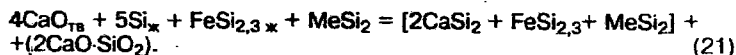
При двухпериодной схеме в первый период плавки протекает реакция:



где B = C (углерод) или Al.

В том случае, когда в первом периоде процесса используется восстановление алюминием, в шихту необходимо вводить флюс - известь. Если в качестве восстановителя используется углерод, то флюс не требуется, а расход ферросилиция должен исключить образование карбидов восстановленного металла.

На второй стадии процесса из извести кремнием ферросилиция в присутствии сплава [MeSi<sub>2</sub> + FeSi<sub>2</sub>] и флюса (глинозема или плавикового шпата) восстанавливается кальций с образованием сплава Fe-Si-Ca-V по реакции:



На опытных плавках шихты первого периода содержала, %: 51 от необходимого на плавку количества извести, 56,1 - ферросилиция, 10 - глинозема, 100 кокса, алюминия и ВКШ. Плавки проводили в рафинировочной печи РКЗ-3,5 периодическим процессом, с полным проплавлением шихты.

Установлено, что более 9% кальция содержит металл 73,2% плавов проведенных по первому варианту, 90% плавов - по второму варианту и 100% плавов - по третьему варианту. Содержание ванадия более 3% в металле 40% плавов первого варианта, 50% - второго варианта и 10,5% - третьего варианта.

Шлак плавов, проведенных с использованием комбинированного восстановления кремнием и алюминием, содержит 6 - 8 раз больше  $V_2O_5$  и в 1,4 - 1,5 раза больше  $Al_2O_3$ , чем шлаки плавов, проведенных с использованием в качестве восстановителей углерода и кремния. Повышенное содержание  $V_2O_5$  в шлаках плавов третьего варианта обусловлено низкой эффективностью использования алюминия из-за окисления его кислородом атмосферы рабочего пространства печи.

Анализ технических показателей производства силикокальция с ванадием комбинированным восстановлением с использованием ВКШ свидетельствует, что при расходе на 1 тонну 1100 кг извести, 833 кг ферросилиция ФС75, 438 кг ВКШ, 162 кг флюса и 59,7 кг кокса извлечение ванадия составляет 96,5% и кальция 13,2%. Расход электроэнергии 1808 кВт·ч/т.

В связи с тем, что непосредственное сопоставление технико - экономических показателей производства силикокальция с ванадием по базовому и опытным вариантам технологии (и даже опытных вариантов между собой) невозможно из - за различного химического состава получаемого металла, различного содержания  $V_2O_5$  в различных партиях ванадиевого шлака и др. по каждому варианту технологии был выполнен расчет материальных и финансовых затрат на производство 1% ванадия, содержащегося в готовом металле. За базу расчета были приняты затраты на производство сплава СК20 силикотермическим методом. Установлено, что наиболее затратной является технология с использованием в шихту феррованадия. Обусловлено это высокой стоимостью феррованадия.

Высокая стоимость силикокальция с ванадием, полученного карботермическим восстановлением шихты, содержащей ВКШ, определяется большим удельным расходом электроэнергии и древесного угля. Стоимость 1% ванадия в металле, выплавленном с использованием ВКШ силикотермическим восстановлением, на 55,6% определяется стоимостью расходуемого ферросилиция марки ФС75. Применение для восстановления шихты, содержащей ВКШ, комбинированного восстановителя уменьшает расход ферросилиция и снижает затраты на производство силикокальция с ванадием.

Таким образом, анализ показателей процессов производства силикокальция с ванадием, осуществленных в промышленных кампаниях по базовой и опытным вариантам технологии, свидетельствуют о том, что экономически целесообразен процесс

комбинированного восстановления (углерод + кремний) многокомпонентной шихты с использованием ванадиевого конвертерного шлака. Экономически целесообразный вариант технологии получения силикокальция с ванадием внедрен в промышленном производстве на ОАО "ЧЗМК".

### СВОЙСТВА ОПЫТНОЙ ЛИГАТУРЫ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ

Исследование показало, что в структуре сплавов системы Fe-Si-Ca-V -C присутствуют дисилициды железа, кальция и ванадия и карбид кремния. В металле, полученном карботермическим процессом, кроме этих фаз, присутствует свободный кремний (до 9%), а в металле, полученном силикотермическим способом свободного кремния нет.

Металл карботермического процесса рассыпается при взаимодействии с водой, а силикотермического - с водой не взаимодействует и не рассыпается.

Так как лигатура системы Fe-Si-Ca-V используется для раскисления и модифицирования рельсовой стали выполнен анализ фазовых равновесий в системе Fe-Si-Ca-V-O применительно к этим условиям. Установлено, что при содержании кремния около 0,1 мас.% и кальция около 0,001 мас.% в равновесии с жидким металлом находятся в основном жидкоподвижные силикаты, которые хорошо удаляются из стали даже во время разливки. Так как силикаты удаляются из металла, то оставшиеся силикаты не образуют крупных пленок или включений в прокате. Расчет содержания ванадия в оксидном расплаве показал, что при концентрации в металле кальция около 0,001 мас.% и кремния около 0,1 мас.% ванадий в неметаллических включениях практически не содержится.

Технология раскисления рельсовой стали в ковше силикокальцием с ванадием внедрена в производство на Нижнетагильском металлургическом комбинате. Основное преимущество новой технологии раскисления со стандартной заключается в уменьшении передела и перевода рельсов длиной 25 м во 2-ой сорт по дефектам поверхности (плены и раскатанные газовые пузыри) и отсутствием отсортировки рельсов из-за наличия строчечных включений глинозема.

Микролегирование рельсовой стали ванадием увеличивает показатели прочности и пластичности металла, что обусловлено уменьшением размеров аустенитного зерна (с 7 до 6 балла) и его склонности к росту при нагреве.

При раскислении стали с использованием силикокальция с ванадием, полученного по опытной технологии, выход рельсов 1 сорта длиной 25 м на 6,8% выше, чем при раскислении по стандартной технологии. Передел по металлу снижен на 3,08%, а отсортировка на 4,09%. Экономический эффект от использования опытного варианта технологии раскисления составил в 1984 г. 175910 руб.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы разработана и внедрена в промышленное производство эффективная, ресурсосберегающая технология получения силикокальция с ванадием с использованием ванадиевого конвертерного шлака, что обеспечивает сталеплавильное производство комплексным ферросплавом (лигатурой) для микролегирования стали ванадием с улучшением качественных показателей. На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Выполнен термодинамический анализ совместного силикотермического восстановления кальция и ванадия из многокомпонентной шихты. Установлено, что в зависимости от расхода извести и температуры извлечение кальция изменяется в пределах 7,5-35%, а ванадия - 95-99%. При понижении температуры и увеличении расхода извести в шихту степень восстановления кальция уменьшается. Характер влияния температуры на степень восстановления ванадия определяется расходом извести. При малом расходе извести процесс восстановления ванадия эндотермический, а при большом - экзотермический. Степень усвоения кремния из восстановителя металлом уменьшается при увеличении расхода извести и температуры.

2. Выполнены экспериментальные исследования процессов твердофазного восстановления кальция, ванадия и железа кремнием, а также кальция, ванадия, кремния и железа углеродом из многокомпонентной шихты, содержащей либо ванадиевый конвертерный шлак, либо пентаоксид ванадия. Результаты экспериментов свидетельствуют о селективном восстановлении компонентов ванадиевого конвертерного шлака - процесс начинается с восстановления железа из силикатной связки шлака. В шихтах, содержащих пентаоксид ванадия, процесс восстановления начинается с восстановления ванадия, а затем, при высоких температурах, восстанавливается кальций. Увеличение расхода кремния и углерода в шихту приводит к снижению температуры начала восстановления.

3. Экспериментально исследован процесс совместного восстановления ванадия и кальция кремнием из шихты, содержащей пентаоксид ванадия. Установлено, что степень восстановления кальция составляет 6-16% и она уменьшается с ростом избытка извести в шихте. Восстановления ванадия составляет 95-99% и экстремально зависит от избытка извести. Полезное использование кремния 75-85%, содержащегося в шихте. Результаты экспериментальных исследований качественно коррелируют с выводами, полученными термодинамическим анализом протекающих процессов.

4. Результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований процессов восстановления кремнием кальция и ванадия из многокомпонентной шихты использованы для разработки

ресурсосберегающей технологии производства Fe-Si-Ca-V в промышленной печи.

5. Технология производства Fe-Si-Ca-V лигатуры с использованием комбинированного восстановления (кремний + углерод) кальция и ванадия из шихты, содержащей ванадиевый конвертерный шлак, обеспечивает получение металла с содержанием ванадия 4,1-4,7% и кальция не менее 8%. При этом стоимость материалов и электроэнергии для получения в сплаве 1% ванадия снижается на 36,26% по сравнению с технологией, предусматривающей использование феррованадия.

6. Разработана технология, предусматривающая проведение плавки в два периода: восстановление ванадия из ванадиевого конвертерного шлака углеродом и кремнием в первом периоде, а кальция из извести кремнием - во втором.

7. Получаемый комбинированным восстановлением шихты с ванадиевым конвертерным шлаком силикокальций с ванадием по свойствам удовлетворяет требованиям сталеплавильного производства. В нем низкое содержание нерегламентированных примесей, сплав имеет достаточно высокую плотность и температуру плавления, соизмеримую с температурой жидкой стали. Он длительно хранится, не взаимодействует с водой и не рассыпается.

8. Использование силикокальция с ванадием при производстве на НТМК рельсовой стали увеличивает выход рельсов 1 сорта на 6,8% за счет уменьшения отбраковки по строчечным оксидным неметаллическим включениям. Теоретически и экспериментально показано, что это обусловлено изменением состава неметаллических включений. Повышаются прочностные характеристики стали при сохранении высокого уровня пластических свойств, что обусловлено микролегирующим действием ванадия, уменьшением склонности аустенитного зерна росту при нагреве. Экономический эффект от использования силикокальция с ванадием на НТМК составил 179910 руб. в год (в ценах 1984 г.).

9. Технология производства силикокальция с ванадием комбинированным восстановлением шихты, содержащей ванадиевый конвертерный шлак, внедрена на АО "ЧЭМК". Экономический эффект использования ресурсосберегающей технологии составляет 18 млрд. руб. в год (в ценах 1997 г.).

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.**

1. Карноухов В.Н., Воронов Ю.И., Зайко В.П. Особенности технологии выплавки силикокальция с ванадием // Сталь. - 1997. - №6. - С. 49 - 52.

2. Михайлов Г.Г., Карноухов В.Н., Чернова Л.А., Роцин В.Е. Термодинамика процессов взаимодействия кальция, ванадия и кремния с кислородом в жидком железе. // Высокотемпературные расплавы. 1997. - №1. - С. 36 - 42.

3. Карноухов В.Н., Зайко В.П. Пирометаллургическая переработка ванадиевого конвертерного шлака в рафинировочных и рудовосстановительных печах // Сб. трудов / Челябинский государственный технический университет. - Челябинск: Издательство ЧГТУ, 1997. - С. 114 - 124.

4. Михайлов Г.Г., Карноухов В.Н., Чернова Л.А., Рощин В.Е. Термодинамика процессов раскисления рельсовой стали комплексными сплавами Si-V-Ca // Сб. трудов / Запорожский государственный технический университет. - Запорожье: ЗГТУ, 1997. - С. 25.

5. Патент РФ, №2026404, МКИ С22С 35/00. Лигатура для раскисления и модифицирования рельсовой стали. / Меркулов В.Ф., Зайко В.П., Воронов Ю.И., Байрамов Б.И., Карноухов В.Н., Шкуркин В.И., Исхаков Ф.М., Могильный В.В., Хобот В.И. - №5034137/02; Заяв. 26.03.92.; Опубл. 10.01.95. Бюл. №1. С. 36.

Издательство Южно-Уральского государственного университета

---

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 04. 06. 98. Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 153/230.

---

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.