УДК 621.745.55

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ВАНАДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КОМПЛЕКСНОГО КРЕМНЕАЛЮМИНИЕВОГО ФЕРРОСПЛАВА

[1]Андреященко В.А., [2]Байсанов А.С., [1,2]Никурашина Е.В.

[1]Карагандинский государственный технический университет, Караганда, e-mail: Vi-ta.z@mail.ru;
[2]Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда

В данной работе изучена технология выплавки ванадиевой лигатуры по традиционной технологии. Разработана и исследована новая технология выплавки ванадиевой лигатуры с использованием в качестве восстановителя комплексного кремнеалюминиевого ферросплава. При выплавке ванадиевой лигатуры использовано отечественное сырье. В результате применения новой технологии повышено извлечение ванадия в металл (степень извлечения ванадия 93–96%), увеличена производительность процесса. Технология выплавки упрощена за счет отсутствия дополнительных промежуточных операций, таких как дробление, рафинирование.

Ключевые слова: выплавка, ванадиевая лигатура, ферросплав, комплексный кремнеалюминиевый восстановитель

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR SMELTING VANADIUM FOUNDRY ALLOY BY USING COMPLEX SILICON-ALUMINUM FERRO-ALLOY AS REDUCING AGENT

[1]Andreyaschenko V.A., [2]Baysanov A.S., [1,2]Nikurashina E.V.

[1]Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: Vi-ta.z@mail.ru;
[2]Zh. Abishev Chemical-metallurgical Institute, Karaganda

A conventional technology for smelting vanadium foundry alloy is reviewed in this work. A new technology for technology for smelting vanadium foundry alloy by using complex silicon-aluminum ferro-alloy as reducing agent was developed and studied. A native raw material was used for smelting vanadium foundry alloy. By application of new technology the extraction of vanadium was increased (vanadium extraction ratio – 93–96%), the efficiency of process was improved. The smelting technology was simplified by absence of additional intermediate operations, such as crushing, refinement.

Keywords: smelting, vanadium foundry alloy, ferro-alloy, silicon-aluminum reducing agent

Ежегодно возрастает спрос и цена на ванадий и его сплавы в новых отраслях промышленности и техники, что требует все большего количества ванадия и новых технологий его производства. По прогнозам аналитической системы «Металл Эксперт», в краткосрочной перспективе в сегменте феррованадия ожидается умеренное улучшение конъюнктуры за счет активизации закупок и достижения ценового дна (с 2004 г. цена не опускалась ниже 19000$ за тонну на FeV 70–80% европейского рынка) [1, 2].

Как известно, содержание ванадия в земной коре составляет 0,015%. По распространенности ванадий можно поставить рядом с такими металлами, как никель, медь и цинк. Однако, несмотря на это, ванадий до настоящего времени относят к группе редких элементов. Это связано с тем, что ванадий обладает большой реакционной способностью и может изменять в широком интервале свою валентность. Образуя нерастворимые комплексные соединения с различными металлами, он большей частью находится в железных и полиметаллических рудах. Этим и объясняется его значительная рассеянность в природе.

В настоящее время основными потребителями ванадийсодержащих сплавов являются: черная металлургия (около 80%), цветная металлургия, химическая промышленность, атомная промышленность, авто- и авиастроение, машиностроение, энергетическая промышленность, ракето- и приборостроение, текстильная и лакокрасочная промышленность.

В черной металлургии ванадий является незаменимым легирующим элементом с практически неограниченной сферой применения в сталях и сплавах самых разнообразных классов и назначений, при производстве высокопрочных конструкционных и быстрорежущих сталей.

Ванадий связывает азот и снижает чувствительность стали к старению, повышает твёрдость, прочность, износостойкость и теплостойкость сплава. Позволяет повысить ударную вязкость, устойчивость стали к знакопеременным нагрузкам, предел текучести и пластические параметры металла.

Данные свойства ванадия широко используются в производстве конструкционных, жаропрочных и инструментальных сталей, а также применяется для получения мелкокристаллической структуры стали. Ввод незначительного количества ванадия в стали резко повышает их механические свойства при повышенных температурах. В данном направлении работает группа украинских ученых под руководством Гасика М.М. [4]. Публикуются интересные работы групп китайских ученых Фан Дж., Женг Х., и др. [3, 8], а также Ли. Л., Ге В. и др. [5, 6] и Москаляк Р.Р., Алфантази А.М. [7].

Производство по традиционной технологии

Шихтовыми материалами для производства феррованадия являются: гранулированная пятиокись ванадия, дробленая до 10–30 мм, ФС75, алюминий в гранулах менее 30 мм, стальная стружка и известь.

Производство феррованадия складывается из двух процессов: восстановительного и рафинировочного.

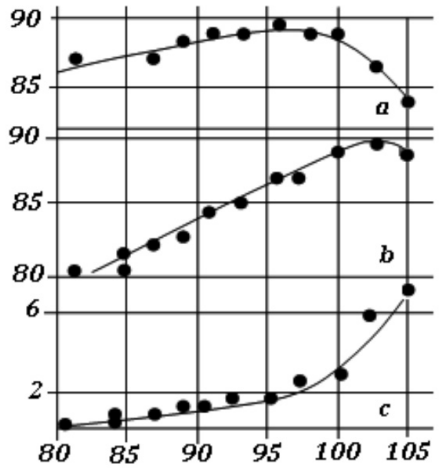
Во время первого периода ведут восстановление ванадия из пятиокиси ванадия и рафинировочного шлака при избытке восстановителя – ферросилиция и известковых шлаков. Для довосстановления шлака разрешается применять коксовую мелочь. Содержание V_2O_5 в отвальном шлаке этого периода не должно превышать 0,35 %, а феррованадий содержит 25–30 % V, 21–23 % Si и 0,3–0,5 % C. Затем обогащают сплав ванадием, который загружается в смеси с известью в соотношении 1:1,5. Содержание кремния в сплаве в конце восстановительного периода составляет 9–12 %, а ванадия 35–40 %. Отвальный шлак содержит < 0,35 % V.

После слива шлака начинают рафинировку сплава от кремния, для чего в печь загружают пятиокись ванадия с известью в соотношении 1:1. Восстановленный ванадий переходит в сплав, содержание кремния в котором снижается ниже 2,0 %, после чего сливают рафинировочный шлак и выпускают феррованадий в чугунные изложницы. После остывания сплав разделывают и упаковывают, а отходы, получающиеся при разделке и чистке сплава, возвращают на переплав.

Рафинировочный шлак, содержащий 40–45 % CaO, 20–25 % SiO_2, 10–15 % MgO, 10–15 % V, возвращают в печь в восстановительный период следующей плавки. Полученный феррованадий содержит примерно 45–50 % V, 1,5 % Si, 0,90 % Al, 1,2–1,4 % Mn, 0,7–0,95 % Cr, 0,08 % P и 0,05 % S.

На 1 базовую тонну феррованадия (40 % V) расходуется 710 кг плавленой пятиокиси ванадия (100 % V_2O_5), 425 кг ферросилиция марки ФС75, 75 кг алюминия, 1350 кг извести, 300 кг железной стружки и металлоотсева и 4,68 ГДж (1350 кВт·ч) электроэнергии. На рисунке представлена зависимость содержания ванадия (а), извлечения ванадия (б) и содержания алюминия в феррованадии (в) от количества восстановителя в шихте.

Безуглеродистый высокопроцентный феррованадий получают алюминотермическими методами как внепечной плавкой, так и в электропечах. Внепечную плавку ведут с нижним запалом в горне с магнезитовой футеровкой. Шихту рассчитывают на получение слитка массой 500 кг. Выход феррованадия существенно зависит от количества восстановителя в шихте. Зависимость извлечения ванадия и состава сплава от количества восстановителя приведена на рисунке, из которого видно, что лучшие показатели достигаются при содержании Al, равном 100–102 % от теоретически необходимого.



Зависимость содержания ванадия в феррованадии (а), извлечения ванадия (b) и содержания алюминия в феррованадии (с) от количества восстановителя в шихте

Удельная теплота алюминотермического восстановления V_2O_5, равная 115,2 кДж/кг× ×атом (27 500 кал/г·атом), значительно выше необходимых 88 кДж/кг·атом (21 000 кал/г·атом), поэтому в шихту необходимо вводить некоторое количество бал-

ластных добавок. Для этой цели используют присадку CaO и MgO, снижающую вязкость шлака и способствующую лучшему осаждению корольков сплава и повышению использования сплава. Алюминотермический феррованадий имеет в своем составе примерно (%): 2 Si; 0,05 P; 0,1 Ti; 1,5 Mn; 0,1 S и до 0,06 C. При алюминотермическом восстановлении в сплав переходит 87–95 % V; расход алюминиевого порошка составляет 890 кг/т. В шлаке содержится до 4,5 % окислов ванадия.

Восстановление пятиокиси ванадия кремнием протекает по следующей реакции:

$$2/5V_2O_5 + [Si] = 4/5[V] + SiO_2$$

$$G° = – 326\,046 + 75{,}24 \text{ Дж/моль}$$
$$(– 77\,870 + 17{,}97 \text{ T кал/моль})$$

Одновременно могут образовываться трудновосстановимые низшие окислы V_2O_3 и VO. Восстановление низших окислов ванадия также затруднено образованием силиката ванадия, и поэтому в шихту вводят известь, связывающую кремнезем и препятствующую образованию силикатов ванадия.

В присутствии окиси кальция реакция восстановления принимает вид

$$2/5V_2O_5 + [Si] + 2[CaO] = 4/5[V] + 2CaO\cdot SiO_2$$

$$G° = – 472\,560 + 75{,}24 \text{ T Дж/моль})$$
$$(– 112\,870 + 17{,}97 \text{ T кал/моль})$$

Восстановление пятиокиси ванадия алюминием протекает по реакции

$$2/5V_2O_5 + 4/3[Al] = 4/5[V] + 2/3Al_2O_3$$

$$G° = – 502\,000 + 60{,}88 \text{ Дж/моль}$$
$$(– 119\,900 + 14{,}54 \text{ T кал/моль})$$

В качестве исходного сырья при получении комплексного сплава в качестве восстановителя использовался отечественный (Казахстанский) некондиционный высокозольный уголь. Переработка высокозольных углей прогнозирует улучшение экологической обстановки и не требует дополнительного отчуждения земель под отвалы и различные хранилища. Полученный из некондиционного высокозольного угля кремнеалюминиевый сплав позволяет снизить потребность в количестве используемого алюминия, который значительно дешевле алюминиевого порошка или лома, применяемого в традиционных технологиях. Таким образом значительно снижается себестоимость выплавляемой конечной ванадиевой лигатуры.

Кроме того, имеется потребность сталелитейных заводов в ванадиевых ферросплавах в количестве до 1000–1500 т в год. Выплавка феррованадия осуществляется без использования дорогостоящего восстановителя – металлургического кокса (стоимость которого достигает 400–420$ США за 1 тонну), что позволяет снизить себестоимость получения сплава по сравнению с традиционной технологией.

Выплавка ванадиевой лигатуры по новой технологии

Предлагаемый новый способ выплавки феррованадия вели плавкой «на блок». Загружали шихту, состоящую из пентаоксида ванадия и комплексного кремнеалюминиевого восстановителя, стружки металлической и извести. Характеристика шихтовых материалов приведена в таблице.

На 1 базовую тонну феррованадия расходуется 710 кг пятиокиси ванадия (90–95 % V_2O_5), 500 кг комплексного восстановителя марки ФСА65А15, 1350 кг извести, 250 кг железной стружки. Плавка шла с нижним запалом. Скорость плавления шихты составляет около 190–210 кг/(м^2·мин) при содержании алюминия в шихте 100–102 % от теоретически необходимого. Полученный сплав содержит до 50 % ванадия, 0,3 % углерода и 2 % алюминия.

Схема технологического процесса по предлагаемой технологии:

- загрузка шихты в реакционное пространство блока;
- проплавка;
- остывание с блоком;
- разбор блока;
- отделение шлака от выплавленного металла.

Характеристика шихтовых материалов для выплавки феррованадия предлагаемым способом

Материал	Содержание компонентов, мас. %					
	V	MnO	Si	Al	C	Fe
Пентаоксид ванадия	90–95	2,6–1,0	–	–	–	–
Комплексный кремнеалюминиевый восстановитель	–	–	не менее 60	10–25	0,1–1	ост.

Данная технология позволила решить следующие проблемы: использовать отечественное сырье; повысить извлечение ванадия в металл (степень извлечения ванадия 93–96%); увеличить производительность процесса и упростить технологию производства за счет отсутствия дополнительных промежуточных операций, таких как дробление, рафинирование; сократить угар алюминия и улет пентаоксида ванадия из плавильного агрегата, расход огнеупоров, потерь тепла с поверхности расплава, его выбросов и выплесков. Также в процессе плавки не используются добавки алюминиевого порошка или лома, так как алюминий содержится в комплексном кремнеалюминиевом сплаве. Удалось получить не рассыпающийся шлак и уменьшить его количество, а также снизить наличие в нем «корольков» металла и исключить из состава шихты дорогостоящий коксовый орешек.

Выводы

Разработана новая технология выплавки ванадиевой лигатуры. Проведен сравнительный эксперимент традиционной технологии и разработанной. Применение новой технологии позволило частично решить как сырьевую проблему, так и экологические задачи, касающиеся утилизации отходов угольной промышленности в Республике Казахстан и способно удовлетворить возрастающую потребность в ванадиевых ферросплавах.

Список литературы

1. Металл Эксперт // Информационное агентство «Металл курьер».

2. Торгово-аналитическая система www.Metaltorg.ru.

3. Fan, J.-P., Tan, Z., Peng, K.-W., Zheng, X.-J. / Technological parameters of smelting high vanadium ferrovanadium with mixture of V_2O_5 and V_2O_3. Journal of Iron and Steel Research Volume 25, Issue 8, August 2013, P. 24–27.9.

4. Gasik, M.M. Handbook of ferroalloys. (Book). Publisher: Elsevier Ltd, 2013.8.

5. Li, L., Ge, W.S., Chen, Y., Sun, Z.H. / Study on slag corrosion of the magnesia lining during ferrovanadium smelting process (Conference Paper). Advanced Materials Research. 2013 International Conference on Materials, Transportation and Environmental Engineering, CMTEE 2013. Taichung. Taiwan. 21–23 August 2013. Volume 779, 2013, P. 96–100.11.

6. Li, L. / Effects of SiO_2 and Al_2O_3 contents of converter slag on metallurgical properties (Conference Paper). Advanced Materials Research. 2012 International Conference on Chemical Engineering, Metallurgical Engineering and Metallic Materials, CMMM 2012; KunMing; China; 12-13 October 2012. Volume 581-582, Issue 1, 2012, P. 373–377.12.

7. Moskalyk, R.R., Alfantazi A.M. / Processing of vanadium: a review. Minerals Engineering. Volume 16, Issue 9, September 2003, P. 793–805.

8. Zheng, X.-J., Peng, K.-W., Pu, N.-W., Ma, H.-L., Shi, H. / Technological parameters of smelting high vanadium ferroalloy by outside furnace process. Journal of Iron and Steel Research. Volume 24, Issue 9, September 2012, P. 6–9.10.