

## Ресурсосберегающая технология легирования углеродистой стали ванадием

Показана перспективность использования ванадийсодержащих отходов для получения сталей и сплавов с заданным содержанием ванадия, что позволит уменьшить потери ванадия, а также снизить себестоимость сталей за счет использования более дешевых легирующих материалов. Установлено, что при легировании углеродистой стали ванадием из оксидного расплава в дуговой печи с кислой футеровкой обеспечивается достаточно полное протекание восстановительных процессов, что подтверждается низким содержанием  $V_2O_5$  в шлаке и высокой (89-93 %) степенью восстановления ванадия.

**Ключевые слова:** ванадий, сталь, прямое легирование, ванадиевый концентрат, дуговая печь

**В**анадий, как известно, является одним из важнейших легирующих элементов для повышения свойств многих сталей, даже если его вводят в небольших количествах (от нескольких сотен процента), но и одним из самых дорогих. Поэтому актуальным на сегодняшний день является разработка ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих максимальное вовлечение в металлооборот вторичных материалов, которые содержат ванадий в виде оксидных соединений.

Одной из таких технологий является прямое легирование стали или чугуна, которое заключается в восстановлении оксидов легирующих элементов из шлаковой фазы в процессе плавки или в период разливки стали в ковш и внепечной обработки. При этом эффективность процесса зависит от многих факторов и определяется степенью усвоения легирующего элемента и коэффициентом его распределения между металлом и шлаком.

Актуальность этого направления состоит еще и в том, что в Украине практически отсутствуют сырьевые ресурсы для производства большинства легирующих элементов, в том числе ванадия. В странах СНГ основным сырьем для ванадиевых сталей являются титаномagnetитовые руды Качканарского месторождения, концентрация ванадия в которых составляет 0,14-0,17 %. А керченское месторождение, которое могло бы быть потенциальным источником ванадия, характеризуется низким содержанием последнего (0,07 %  $V_2O_5$ ) с высокой кон-

центрацией фосфора, серы и мышьяка ( $P = 1,05$ ,  $S = 0,13$ ,  $Ms = 0,11$  %) [1].

Вместе с тем перспективными и доступными сырьевыми материалами для прямого легирования стали и чугуна ванадием являются отработанные ванадиевые катализаторы химической промышленности (5-8 % V), твердые отходы сжигания мазута (5-15 % V), ванадиевый шлак (15-18 %  $V_2O_5$ ) [1-4] и др. Анализ литературных данных и собственный опыт показывают, что указанные материалы также целесообразно использовать для получения ванадийсодержащих лигатур [5, 6] и шихтовых заготовок [7].

Сотрудниками ФТИМС НАН Украины (Киев) на протяжении нескольких лет проводятся исследования, связанные с использованием в качестве шихтовых материалов различных отходов металлургического и других производств, которые содержат ценные легирующие элементы, в том числе ванадий (табл. 1). В основу исследований положен метод жидкофазного восстановления металлов из оксидов, содержащихся в отходах. Опыт показывает эффективность и перспективность этого направления.

В результате исследований разработаны технологии получения и шихтовых заготовок из оксидосодержащих материалов, среди которых технология получения шихтовой заготовки из ванадиевых катализаторов, осуществляемая по схеме, приведенной на рис. 1 [7].

Разработанная технологическая схема включает стадии подготовки шихты и электроплавку с получением шихтовой заготовки, предназначенной для

Таблица 1

### Химический состав ванадийсодержащих материалов

Вид материала	Содержание компонентов, %мас.											
	$V_2O_5$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	MnO	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	$Cr_2O_3$	$TiO_2$	S	P
Отработанные ванадиевые катализаторы	6,15	14,94	50,90	0,17	1,04	0,70	0,13	10,10	–	–	14,2	–
Ванадиевый концентрат 1	63,72	4,88	26,60	0,13	0,04	0,12	–	1,22	0,03	1,03	0,05	0,08
Ванадиевый концентрат 2	20,0	35,5	16,0	9,5	2,0	2,5	3,0	–	3,0	8,5	–	–
Зола ТЭС	30,18	25,33	6,0	0,013	–	1,005	–	–	2,91	0,155	2,0	1,148

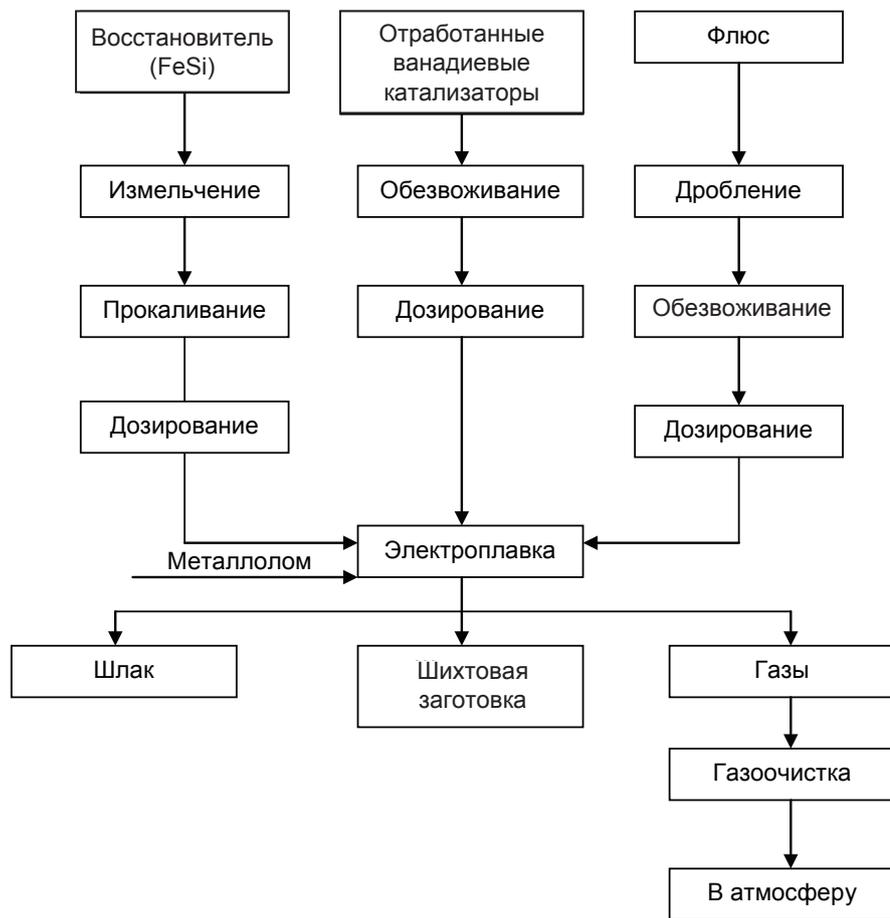


Рис. 1. Технологическая схема получения шихтовой заготовки из отработанных ванадиевых катализаторов

выплавки чугунов и сталей широкого сортамента. Это позволяет расширить номенклатуру изготавливаемой продукции и снизить ее себестоимость.

Проведен ряд исследований, направленных на изучение поведения ванадия в процессе жидкофазной восстановительной плавки, в зависимости от технологических факторов.

Так, исследовано поведение ванадия при плавке ванадиевого концентрата (63,72 %  $V_2O_5$ ) с использованием в шихте алюминиевой крупки, ферросилиция ФС65 и извести. Плавки проводили в дуговой печи с кислой футеровкой. В качестве металлической со-

ставляющей шихты использовали базовый чугун следующего химического состава, % мас.: 3,25 С; 4,82 Si; 0,54 Mn; 0,08 Cu; 0,06 Ti; 0,25 Cr; 0,01 Ni; 0,02 S; 0,27 P; Fe – остальное.

Анализ химического состава выплавленного металла (табл. 2) и шлака (табл. 3) показал, что сплав содержит от 18,42 до 23,46 % ванадия. При этом соотношение базового чугуна и ванадиевого концентрата в шихте составляло 1:1.

Материальный баланс опытных плавок показал, что в металл переходит от 82,6 до 97,8 % ванадия. При этом вид восстановителя существенно влияет на распределение ванадия в металле и шлаке. Наиболее низкий коэффициент распределения ванадия в шлаке (табл. 4) и соответственно наиболее высокая степень восстановления его из концентрата достигается при использовании в качестве восстановителя алюминия. Установили, что при использовании ферросилиция извлечение ванадия в среднем составляет около 85 %, а при восстановлении алюминием – почти 98.

На распределение ванадия между металлом и шлаком также влияет способ введения шихтовых материалов в печь. Так, при расплавлении неокомкованного ванадиевого концентрата в шлак переходит от 2,2 до 9,2 % ванадия. Наблюдается достаточно высокое содержание ванадия в шлаке в случае использования окомкованной смеси ванадиевого концентрата и ферросилиция, что свидетельствует о недостаточно полном протекании реакции восстановления ванадия кремнием вследствие особенностей физико-химических процессов в комке.

Результаты предыдущих исследований стали основой для проведения работ, направленных на получение сплавов способом прямого легирования из

Таблица 2

#### Химический состав выплавленного металла

Номер плавки	Содержание элементов, %мас.										
	C	Si	Mn	Fe	V	Ti	Cu	Al	Cr	P	S
1	1,12	10,63	0,11	68,3	18,42	0,11	0,56	0,19	0,46	0,019	0,0115
2	1,29	6,5	0,08	70,27	21,25	0,11	0,14	0,05	0,04	0,008	0,0047
3	0,87	8,03	0,12	67,06	23,46	0,18	0,05	0,07	0,15	0,01	0,007

Таблица 3

#### Химический состав конечного шлака

Номер плавки	Содержание компонентов, %мас.											
	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CuO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S
1	0,46	0,07	45,0	0,11	0,42	0,01	3,61	1,59	47,87	0,41	0,08	0,048
2	0,06	0,18	45,56	0,06	0,54	0,02	7,22	1,47	40,57	0,15	0,072	0,045
3	0,24	0,36	2,38	0,11	0,084	0,01	1,06	73,75	21,18	0,25	0,063	0,066

**Вид шихты, содержание ванадия и железа, коэффициент распределения ванадия в шлаке**

Таблица 4

ответствует конечному содержанию ванадия в стали 0,37 %.

Номер плавки	Вид шихты	Содержание элементов, %мас.		Коэффициент распределения ванадия в шлаке, $K = (V) / [V]$
		V	Fe	
1	Чугун, неокомкованная смесь ванадиевого концентрата, ферросилиция и извести	18,42	68,3	0,196
2	Чугун, окомкованная смесь ванадиевого концентрата, ферросилиция, извести с дополнительным раскислением шлака ферросилицием	21,74	71,77	0,360
3	Чугун, неокомкованная смесь ванадиевого концентрата, алюминиевой крупки, извести	23,46	67,06	0,045

Химический анализ состава конечного шлака (табл. 6) показал, что в большинстве плавков наблюдается повышенное содержание оксида ванадия в шлаке. Это свидетельствует о том, что при введении легирующей смеси после полного расплавления металлошихты не достигается достаточно полного восстановления ванадия. При таком режиме плавки степень восстановления ванадия находится в пределах 58-62 %.

При добавлении легирующей смеси в печь в начале плавки одновременно с металлической составляющей шихты получены иные результаты (табл. 7).

оксидного расплава при использовании в качестве легирующих компонентов ванадиевого концентрата и золы ТЭС.

Исследовали особенности технологии прямого легирования углеродистой стали состава, % мас.: 0,28 C; 0,32 Si; 0,35 Mn; 0,16 Ni; 0,23 Cr, ванадием из расплава ванадиевого концентрата следующего состава, %мас.: 20,0 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 16,0 SiO<sub>2</sub>; 9,5 MnO; 8,5 TiO<sub>2</sub>; 3,0 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,5 CaO; 3,0 MgO; 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 35,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве восстановителя и флюсующей добавки использовали ферросилиций ФС65 и извесь соответственно.

Плавки проводили в дуговой печи постоянного тока по двум схемам. В первом случае смесь ванадиевого концентрата, извести и восстановителя (далее – легирующая смесь) вводили после полного расплавления металлошихты, во втором – легирующую смесь подавали в печь вместе с металлической составляющей шихты в начале плавки.

Химический состав выплавленной стали и конечного шлака определяли с помощью растрового электронного микроскопа REMMA-102. С целью исследования поведения ванадия в процессе выплавки стали осуществляли отбор проб металла по ходу плавки и его химический анализ.

Анализ химического состава опытного металла (табл. 5) свидетельствует о том, что содержание ванадия в выплавленной стали изменяется в интервале 0,14-0,37 % в зависимости от количества введенного концентрата. Самая высокая концентрация ванадия в выплавленной стали наблюдается при введении ванадиевого концентрата в количестве 6 кг на 1 т стали, что со-

Приведенные данные свидетельствуют о том, что увеличение количества ванадиевого концентрата в шихте обеспечивает повышение содержания ванадия в стали. При расчете шихты содержание ванадия в стали определялся с учетом коэффициента восстановления и выгорания его в процессе плавки 50 %. Однако в реальных условиях содержание ванадия в стали повышается практически в 2 раза при расчетном значении 0,4 %. Это свидетельствует о том, что степень восстановления ванадия в реальных условиях значительно больше расчетных значений и составляет в среднем 89-93 %.

Таблица 5

**Химический состав стали, выплавленной по схеме ввода легирующей смеси после расплавления металлошихты**

Расчетное содержание ванадия в стали, %	Содержание элементов в опытной стали, %мас.						
	C	Si	Mn	V	Cr	S	P
0,20	0,25	0,31	0,10	0,14	0,16	0,041	0,033
0,27	0,24	0,35	0,20	0,16	0,11	0,048	0,035
0,40	0,28	0,49	0,13	0,37	0,13	0,050	0,038

Таблица 6

**Химический состав конечного шлака первой серии плавков**

Содержание компонентов, %мас.							
SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
26,97	10,48	1,50	2,71	37,03	4,04	4,08	1,32
16,51	7,96	1,45	0,82	49,98	3,36	4,56	1,37
20,77	7,43	1,40	3,72	51,68	4,25	3,97	0,62

Таблица 7

**Химический состав стали, выплавленной по схеме ввода легирующей смеси в начале плавки**

Расчетное содержание ванадия в стали, %	Содержание элементов в опытной стали, %мас.						
	C	Si	Mn	V	Cr	S	P
0,20	0,23	0,23	0,31	0,35	0,33	0,040	0,034
0,27	0,26	0,25	0,24	0,50	0,26	0,042	0,035
0,40	0,27	0,26	0,16	0,83	0,32	0,050	0,038

Сравнение данных таблиц 5 и 7 указывает на то, что введение легирующей смеси в печь вместе с металлошихтой в начале плавки обеспечивает более полное восстановление ванадия из его оксида. В этом случае при расчетном содержании ванадия в стали 0,4 %, фактическая его концентрация в 2,24 раза выше, чем при добавлении легирующей смеси после расплавления металлической составляющей шихты. Химический состав конечного шлака второй серии плавков приведен в табл. 8.

Из анализа этих данных видно, что содержание оксида ванадия в шлаке не превышает 1,62 %. По сравнению со схемой ввода легирующей смеси в расплав после расплавления металлошихты содержание оксида ванадия уменьшилось в 2,8 раза. Это свидетельствует о более полном восстановлении ванадия при введении легирующей смеси в завалку.

При проведении плавков по схеме ввода легирующей смеси в завалку исследовали поведение ванадия путем отбора проб металла по ходу плавки (рис. 2).

Анализ данных показал, что содержание ванадия изменяется по ходу плавки, увеличиваясь в отобранных пробах под конец плавки. Это свидетельствует о том, что процесс восстановления ванадия происходит на протяжении всего периода плавки до ее завершения.

Таким образом, показано, что легирование углеродистой стали ванадием из оксидного расплава в

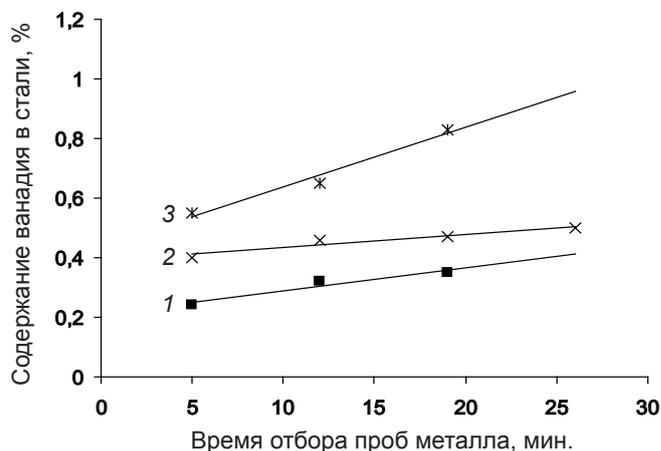


Рис. 2. Изменение содержания ванадия в опытной стали по ходу плавки: 1, 2, 3 – номера плавков соответственно табл. 7

дуговой печи с кислой футеровкой обеспечивает достаточно полное протекание восстановительных процессов. Это подтверждается низким содержанием  $V_2O_5$  в шлаке и высокой (89-93 %) степенью восстановления ванадия.

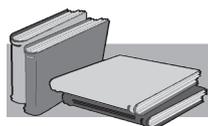
Использование ванадийсодержащих отходов (ванадиевый шлак, зола ТЭС, отработанные ванадиевые катализаторы, ванадиевый концентрат) в шихте для легирования сталей позволяет существенно

Таблица 8

#### Химический состав конечного шлака второй серии плавков

Содержание компонентов, %мас.							
SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
33,48	11,03	3,98	38,72	5,75	1,62	0,61	6,81
35,67	10,51	3,93	37,82	5,21	1,50	0,55	8,74
44,98	7,12	2,63	32,03	4,31	1,28	0,57	7,28

снизить расход феррованадия для получения заданного содержания ванадия в стали и соответственно снизить затраты на ее производство за счет более низкой стоимости сырья, а также уменьшения количества стадий передела в процессе извлечения ванадия.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Проценко А. В., Дмитриков В. П. Получение ванадия из отработанных катализаторов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 3. – С. 40-43.
2. Жуковский Т. В. Ресурсосберегающая технология получения ванадия из отработанных катализаторов // III Укр. Наук.-техн. конф. «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»: Тези доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2006. – 344 с.
3. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 551 с.
4. Дмитриенко В. И., Рожихина И. Д., Нохрина О. И., Данилов А. П. Использование ванадийсодержащего конвертерного шлака для легирования стали ванадием // Сталь. – № 10. – 2010. – С. 29-31.
5. Опыт получения ванадийсодержащих лигатур из отходов производства / С. Ф. Одинокоев, Ю. Б. Мальцев, В. В. Ярин, В. Г. Цикарев, А. А. Филиппенков, Д. Ю. Кузнецов // Сталь. – № 9. – 2006. – С. 102-103.
6. Григорьев С. М., Петрищев А. С. Ресурсосберегающая технология получения лигатуры из техногенных отходов производства быстрорежущих сталей // Сталь. – № 5. – 2013. – С. 84-89.
7. Ясинская Е. А. Исследование закономерностей жидкофазного восстановления металлов и разработка технологии выплавки литейных сплавов из оксидосодержащих материалов: Дис. ... канд. техн. наук. – Киев. – 2009. – 228 с.

**Анотація**

Ясинська О. О.

Ресурсозберігаюча технологія легування вуглецевої сталі ванадієм

Показана перспектива використання ванадійвміщуючих відходів для одержання сталей та сплавів із заданим вмістом ванадію, що дозволить зменшити втрати ванадію, а також знизити собівартість сталей за рахунок використання більш дешевих легуючих матеріалів. Встановлено, що при легуванні вуглецевої сталі ванадієм з оксидного розплаву в дуговій печі з кислим футеруванням забезпечується досить досконале протікання відновлюваних процесів, що підтверджено низьким вмістом  $V_2O_5$  у шлаці та високим (89-93 %) ступенем відновлювання ванадію.

**Ключові слова**

ванадій, сталь, пряме легування, ванадійсвий концентрат, дугова піч

**Summary**

Yasinskaya E. A.

Resource-saving technology carbon steel vanadium doping

The prospects of using vanadium-containing waste to produce vanadium steels and alloys with a given content of vanadium, which will reduce the loss of vanadium, as well as reduce the cost of steel by using cheaper alloying materials are presented. To found that leakage occurs fairly complete recovery processes by doping of carbon steel with vanadium from oxide melt in an arc furnace with acid lining. This is confirmed by a low content of  $V_2O_5$  in slag and high (89-93%) degree of reduction of vanadium.

**Keywords**

vanadium, steel, direct doping, vanadium concentrate, arc furnace

Поступила 12.06.14

**Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу  
Вашей продукции или рекламный материал  
о Вашем предприятии**

**Расценки на размещение рекламы  
(цены приведены в гривнах с учетом налога на рекламу)**

2, 3 страницы обложки		страница внутри журнала	
цветная	1400	цветная	1050
черно-белая	700	черно-белая	500
1/2 страницы формата А4		1/2 страницы формата А4	
цветная	900	цветная	800
черно-белая	500	черно-белая	450
1/4 страницы формата А4		1/4 страницы формата А4	
цветная	550	цветная	300
черно-белая	300	черно-белая	200

При повторном размещении рекламы – скидка 15 %