

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ СТАЛЕЙ И ЛЕГИРОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫМ ВАНАДИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

*Туробов Шахриддин Насритдинович –
Навоийский государственный горный
институт Навои. e-mail: www.abc91@bk.ru*

*Хасанов Абдурашид Солиевич – доктор
технических наук, профессор, заместитель
главного инженера по науке, Алмалыкский
горно-металлургический комбинат Алмалык,
Узбекистан.*

*Шодиев Аббос Неъмат угли – доктор
философии по техническим наукам (PhD)
Каршинский инженерно-экономический
институт Карши, Узбекистан.*

Аннотация. В работе изучена технология плавки углеродистых сталей легирующими элементами ванадиевыми и приведен способ восстановления ванадия из отработанных катализаторов.

Ключевые слова: ванадий, катализатор, обжиг, пентаоксид, шихта.

Annotation. In this work, the technology of melting carbon steels with vanadium alloying elements has been studied and a method for the recovery of vanadium from spent catalysts is presented..

Key words: vanadium, catalyst, roasting, pentoxide, charge.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с повышением мощности технических единиц, увеличением инженерных сооружений и эксплуатацией конструкции в условиях низких температур (активные низкие и высокие температуры, сильные землетрясения, высокие температуры и сильные землетрясения, поглощение коррозии), основным используемым материалом является сталь, к которой предъявляются все более высокие требования.

Дисперсное упрочнение - один из наиболее эффективных методов улучшения качества металлов, позволяющий сочетать высокую прочность и достаточную пластичность за счет оптимального выбора типа и количества фаз упрочнения. Эти затвердевшие фазы представляют собой карбиды и карбонитриды различных элементов, включая ванадий. Ванадий - это легирующий элемент, который может измельчать зерна стали, дисперсионно твердеть и образовывать идеальную субкристаллическую структуру. Ванадий обладает наибольшим потенциалом закалки среди легирующих элементов и, следовательно, дает наилучшие возможности для улучшения свойств стали.

Ванадий - активированный карбидообразующий элемент. Когда содержание углерода в стали низкое, он соединяется с карбидами. При температуре образования аустенита карбид ванадия присутствует в стали в виде равномерно распределенных



мелких включений, предотвращающих расширение аустенитных зерен во время нагрева. Кроме того, карбид ванадия также обладает высокой термостойкостью. Сталь, закаленная карбидом ванадия, имеет более высокую прочность и более низкую температуру перехода в холодное состояние, чем другие стали.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Технология легирования стали ванадием из отработанного ванадиевого катализатора разработана для следующей схемы производства металла: плавка промежуточного продукта в ДСП, внепечная обработка на агрегате ковш-печь, разливка на ЦРМЗ АО АГМК.

Было проведено 5 плавов на ДСП № 1 (чайниковая система выпуска стали) и 7 плавов на ДСП №2 (эркерная система выпуска стали) в ЦРМЗ АО АГМК. Металл обрабатывали на установках ковш-печь №1 и №2 и разливали на ЦРМЗ АО АГМК в заготовку сечением 300x330.

Химический состав выплавленной стали по спецификации заказчика приведен в таблице. 1.

Таблица 1 - Химический состав выплавляемой стали

Элемент	V	C	Si	Mn
Содержание, %	Не менее 0,03	От 0,26 до 0,31	От 0,25 до 0,40	От 1,35 до 1,5

Металл плавил в 8-тонных сталеплавильных печах, дефосфоривали, обезуглероживали и до заданной температуры нагревали. После чего металл выпускался в сталеразливочный ковш с отсечкой топочного шлака. Во время выпуска в ковш добавляли раскислители (силикомарганец MnS17) и шлакообразующую смесь, состоящую из расчета и плавикового шпата с расчетным исходным содержащим ванадий катализатором (исходя из производства 0,04% [V] металла). Подача материалов осуществлялась из ковша, подвешенного к крану, после заполнения ковша металлом на 1/4 - 1/3. Далее ковш с металлическими направляющими для обработки к установке «ковш-печь».

Для установки ковша-установки усредненной продувки металла были взяты пробы и шлак. После сдачи анализы металла произвели окончательное легирование. В процессе обработки шлак периодически раскисляли добавками 75% ферросилиция и порошка кокса. При необходимости металл науглероживался вдуванием коксовой пыли. Продолжительность внепечной обработки составляет в примерно 40 минут.

Для микролегирования использовали предварительно обожженный ванадиевый катализатор марки СВД (ТУ 14-11-178-86) с содержанием пяти окиси ванадия 7,6%.

Количество отработанного ванадиевого катализатора, нанесенного на выходе, составляло от 484 до 532 кг на расплав или от 4,3 до 4,9 кг / т (среднее значение 4,5 кг / т). Металлический углерод на выходе изменялся от 0,1 до 0,35%. Средние показатели плавов составили: расход извести 0,67 кг / т, кокса 0,15 кг / т, кремнийсодержащих материалов в пересчете на ФС75 0,7 кг / т, основность шлака R - 2.

Количество отработанного ванадиевого катализатора, наносимого на выходе, составляло от 484 до 532 кг на расплав или от 4,3 до 4,9 кг / т (среднее значение 4,5 кг / т). Выход металлического углерода составлял от 0,1 до 0,35%. Средние показатели плавов составили: расход извести 0,67 кг / т, кокса 0,15 кг / т, кремнийсодержащих материалов в пересчете на ФС75 0,7 кг / т, основность шлака R - 2.

Значения параметров печи №1 приведены в таблице 2.



По результатам плавки оценено влияние параметров процесса плавки (температуры на выходе, окисления шлака в ковше, основности шлака) на извлечение ванадия.

При обработке данных, полученных по формуле наименьших квадратов, было обнаружено, что коэффициент извлечения ванадия имеет линейную зависимость с указанным промежуточным значением, которое выражается как:

$$\eta_v = -0,38955 + 0,000677T + 0,021219R + 0,003839 (\text{FeO})$$

где η_v - коэффициент извлечения ванадия;

T - температура на выпуске, С;

R - основность шлака;

(FeO) - содержание оксида железа в ковшовом шлаке, %.

Однако полученные коэффициенты корреляции с температурой на выходе, содержанием основания и FeO ниже значения η_v (температура не превышает 0,3 основа шлака не превышает 0,05, а содержание оксида железа не превышает 0,01), поэтому коэффициент извлечения ванадия не превышает и зависит от определяемых технических параметров плавки.

Анализ влияния этих параметров на скорость извлечения ванадия из расплава печи № 2 η_v также не выявил зависимости скорости извлечения от этих параметров.

По содержанию ванадия в обрабатываемом металле и содержанию оксида ванадия в шлаке результаты промышленных испытаний сравниваются с результатами термодинамической модели. Последний показатель является одним из прямых показателей для измерения эффективности процесса легирования ванадийсодержащих оксидных материалов. Полученные характеристики показаны на рисунках 1 и 2.

Таблица 2 - Значения параметров плавки и коэффициента η_v

Плавка	Т, С		Состав металла после обработки, %				Состав шлака, %		Основность, R	η_v
	на выпуск	ковш-печь	[C]	[Si]	[Mn]	[V]	(V ₂ O ₅)	(FeO)		
1	1660	1913	0,29	0,30	1,36	0,046	0,11	1,43	1,97	1,02
2	1680	1818	0,30	0,30	1,38	0,048	0,04	2,67	1,92	1,07
3	1730	1903	0,28	0,28	1,40	0,050	0,02	0,85	2,27	1,03
4	1670	1903	0,29	0,32	1,39	0,046	0,05	1,20	1,95	1,04
5	1665	1898	0,20	0,22	1,35	0,046	0,10	1,66	2,48	1,02
6	1660	1893	0,30	0,31	1,36	0,043	0,08	1,40	2,1	0,96
7	1670	1893	0,26	0,31	1,32	0,040	0,10	1,36	2,26	0,88
8	1690	1883	0,28	0,27	1,33	0,044	0,08	1,42	2,52	1,00
9	1690	1913	0,28	0,34	1,37	0,040	0,13	1,75	1,23	0,89
10	1690	1903	0,27	0,29	1,28	0,040	0,17	1,49	2	0,87
11	1720	1908	0,27	0,32	1,35	0,040	0,09	0,93	2,18	0,90
12	1700	1883	0,25	0,3	1,37	0,050	0,13	1,50	1,99	1,08
13	1650	1888	0,28	0,26	1,24	0,042	0,03	1,53	2,65	0,96
14	1645	1878	0,26	0,28	1,24	0,038	0,15	1,07	2,1	0,90
15	1715	1893	0,28	0,30	1,40	0,050	0,13	0,45	2,22	1,07
16	1620	1888	0,30	0,27	1,33	0,040	0,42	3,11	2,43	0,94
17	1695	1863	0,30	0,31	1,34	0,040	0,09	0,67	2,11	1,05
18	1730	1903	0,28	0,28	1,40	0,050	0,02	0,85	2,27	1,03

Как показано на рисунке 1 ниже, корреляция между результатами химического анализа металла, обработанного устройством ковш-печь, и расчетными данными является такой же точной, как и на рисунке 2 в термодинамических расчетах



института проверки. Сравнение корреляции, показанной на рисунке 2, показанном в 2, гарантирует, что рассчитанная концентрация оксида титана возможна в применяемых технических условиях сталеплавильного производства.

Из анализа результатов отбора проб видно, что извлечение ванадия из ванадийсодержащего сырья осуществляется в две стадии.

-Первый этап - переработка в процессе выпуска, образование шлака в шлаковой смеси.

-Второй этап - ванадий извлекается при обработке стали вне печи-ковша.

Сравнение этих стадий показывает, что большая часть ванадия превращается в металл при выделении - 70-90%. Чайниковый выпуск стали обеспечивает наилучшую производительность. По сравнению с экструзионно-аспирационной системой, высокое падение струи металла и сильное перемешивание металла и шлака в ковше обеспечивают лучшие динамические условия для процесса извлечения ванадия. Следовательно, можно сказать, что ассимиляция ванадия на первой стадии определяется степенью смешения металла и шлака.

Переработка сплава в печи-ковше может обеспечить извлечение ванадия полностью. Усредненный коэффициент извлечения ванадия, по всем плавкам, близок к 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отмечено частичное извлечение более 100%, что можно объяснить остаточным содержанием ванадия в металле, выгружаемом из печи. Возможным источником ванадия может быть чугун, используемый в качестве металла, при производстве которого использовались окатыши, содержащие не менее 0,62% V_2O_5 . Остаточного ванадия в текущих плавках не обнаружено. Наблюдалось несколько селективных плавков, где количество было меньше 0,01%.

Стабильный процесс извлечения ванадия из отработанного ванадиевого катализатора может быть реализован в рамках тех технических процессов, которые существуют в производстве стали в реальных условиях для каждой стали.

Следует отметить, что для более точного микролегирования ванадием из отработанного ванадиевого катализатора требуется остаточное содержание ванадия до удаления металла из печи.

Путем изучения макроскопической и микроструктуры стали и загрязнения металлическими и неметаллическими включениями анализируется качество стали после обработки отработанным ванадиевым катализатором в печи-ковше.

Исследования макро- и микроструктуры стали проводились по ГОСТ 5639-82, исследования стали на неметаллические включения - по ГОСТ 1778-70. Результаты исследования представлены на рисунках с 1 по 3.

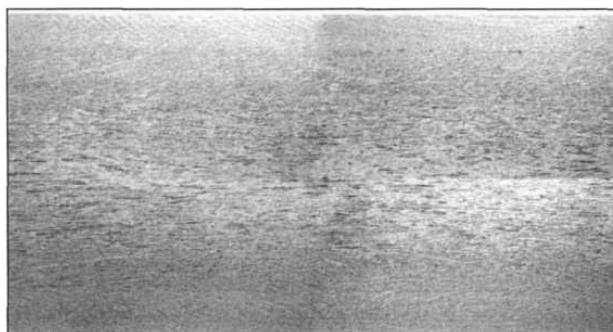


Рис.1. Макроструктура металла, выявленная на продольном темплете

Макроструктура металла, которая видна на продольном шаблоне при глубоком травлении в 50% -ном водном растворе соляной кислоты, удовлетворительна. Зона исключения в центральной части заготовки содержит темные и светлые участки в виде линий и точек.

Микроструктура металла приведена на рисунках 1 и 3. В центральной части заготовки микроструктура металла представляет собой, ферритно-перлитную смесь с разным баллом зерна по месту ликвации 7 - 8 и 4 - 6 по шкале ГОСТ 5639-82. Структура краевой зоны равномерная с величиной зерна 5-6 по шкале ГОСТ 5639 - 82.

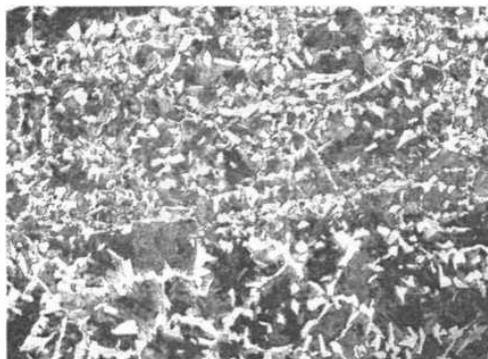


Рис.2. Микроструктура с различным номером зерна в центральной части заготовки x100

Оценку неметаллических включений производили на шлифах, вырезанных из макротемплета и приготовленных в продольном направлении.

На микрошлифах, вырезанных из центральной зоны заготовки, по месту ликвации, наблюдаются эвтектические сульфиды и оксисульфиды марганца, вытянутые вдоль направления прокатки, оцениваемые 3 баллом по шкале ГОСТ 1778. Эти включения имеют вид цепочек точечных включений или включений вытянутой формы. На шлифах, вырезанных из краевой зоны заготовки количество сульфидных включений значительно меньше, они оцениваются 1 баллом. Уровень загрязненности глобулярными включениями окси-сульфидов на шлифах оценивается 1,5 баллом.

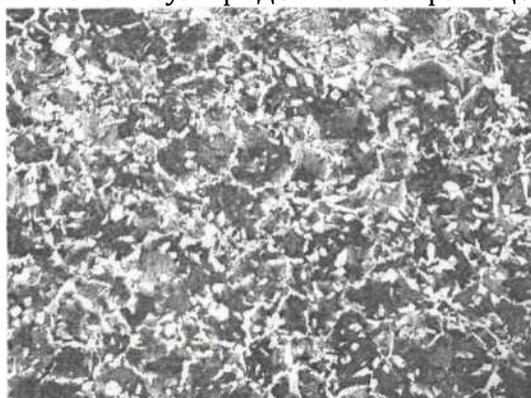


Рис.3. Микроструктура краевой зоны заготовки x100

На шлифах встречаются единичные включения нитридов в виде кристаллов светло-розового цвета правильной формы.

Полученные результаты показали соответствие качества металла, выплавленного с применением ванадиевого катализатора качеству металла, полученного с использованием ванадийсодержащих ферросплавов.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления ванадия и экспериментальных исследований позволили предложить следующую технологическую схему обработки стали отработанным ванадиевым катализатором. На первом этапе на выпуске в ковш подается отработанный ванадиевый катализатор происходит расплавление и восстановление ванадия углеродом металла на выпуске, на втором – довосстановление углеродом коксика и кремнием ферросилиция на установке ковш- печь.

Результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования процесса восстановления ванадия позволяют предложить следующие технические решения для обработки стали отработанными ванадиевыми катализаторами. На первой стадии ванадиевый катализатор добавляется в емкость на выходе, ванадий плавится на выходе и восстанавливается металлическим углеродом, на второй стадии – дополнительное восстановление коксиком и кремнием на ковш-печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туробов Ш.Н., Хасанов А.С., Шодиев А.Н. Исследование технологии извлечения ванадия из отходов сернокислотного производства // UNIVERSUM: Технические науки. – 2020. - 11(80) – 82-85 с.
 2. Хасанов А.С., Каршибоев Ш.Б. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2021. 8(89). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12186>
 3. Хасанов А.С., Шодиев А.Н., Туробов Ш.Н., Каршибоев Ш.Б., Рахимов К.Х., Ахматов А.А. Способы извлечения редких металлов из техногенных отходов металлургического производства. XIII International correspondence scientific specialized conference «International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science» BOSTON. (USA). December 29-30, 2019 г. стр.17-23.
 4. Мирзанова З. А., Муносибов Ш. М., Рахимжонов З. Б., Каримова Ш. К., Ташалиев Ф. У., Каршибоев Ш. Б., Технология переработки техногенных отходов содержащие цветные металлы. «Universum: технические науки» № 6-1 (87), 2021 год, стр. 59-65.
- Masidiqov, E. M., & Karshiboev, S. (2021). POSSIBILITIES OF INCREASING THE EFFICIENCY OF THE TECHNOLOGY OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF LEAD CONCENTRATES. Academic research in educational sciences, 2(3).