

УДК 669.184.288

*О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, В.И. Дмитриенко,  
М.А. Голодова, Ю.А. Ефименко*

Сибирский государственный индустриальный университет

## УГЛЕРОДОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОКСИДОВ КОНВЕРТЕРНОГО ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА

**Аннотация.** Рассмотрен способ легирования стали ванадием с применением конвертерного ванадиевого шлака. Проведена термодинамическая оценка процесса восстановления оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, при обработке металла ванадиевым шлаком в ковше, которая позволила определить технологические параметры процесса. Оценку процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, в частности ванадия, железа, марганца, проводили по остаточному содержанию их оксидов в шлаке. На основе результатов термодинамических расчетов и экспериментов определили, что при оптимальных соотношениях восстановителей происходит достаточно успешное углеродосиликотермическое восстановление ванадия (98 – 99 %) и железа из конвертерного ванадиевого шлака при ограниченном восстановлении титана и марганца.

**Ключевые слова:** конвертерный ванадиевый шлак, легирование стали, термодинамические расчеты, восстановление.

*O.I. Nokhrina, I.D. Rozhikhina, V.I. Dmitrienko,  
M.A. Golodova, Yu.A. Efimenko*

Siberian State Industrial University

## CARBON AND SILICOTHERMAL REDUCTION OF ELEMENTS FROM OXIDES OF CONVERTER VANADIUM SLAG

**Abstract.** Article describes the method of steel alloying by vanadium with the use of converter vanadium slag. Thermodynamic evaluation of the process of oxides reduction contained in the vanadium slag during the metal processing by vanadium slag in the ladle was performed, which allowed to determine the technological parameters of the process. Assessment of reduction of oxide elements contained in vanadium slag, in particular, vanadium, iron, manganese, was conducted on the residual content of oxides in the slag. On the basis of results of thermodynamics calculations and experiments authors defined that at optimal correlations of reducing agents (carbon and ferrosilicon) successful reduction of vanadium (98 – 99 %) and iron from converter vanadium slag takes place with the limited recovery of titanium and manganese.

**Keywords:** converter vanadium slag, alloying of steel, thermodynamic calculations, reduction.

E-MAIL: kafamsf@sibsiu.ru

Одним из наиболее эффективных способов повышения качества металла является дисперсионное упрочнение, позволяющее при оптимальном подборе типа упрочняющей фазы и ее количества сочетать высокую прочность с достаточной пластичностью. Такими упрочняющими фазами являются карбиды и карбонитриды ряда элементов, в том числе ванадия. Именно ванадий по данным, приведенным в работах [1, 2], имеет больший потенциал упрочняющих фаз среди легирующих элементов и, следовательно, дает лучшую возможность повысить эксплуатационные свойства стали.

В настоящее время выплавка стали в дуговых электропечах производится, как правило, одношлаковым процессом. Ванадийсодержащие материалы (феррованадий, комплексные ванадийсодержащие ферросплавы, конвертерный ванадиевый шлак) вводят во время выпуска или внепечной обработки стали в условиях, ограничивающих окисление ванадия шлаком или газовой фазой, или в случае использования ванадийсодержащих оксидных материалов в условиях, обес-

печивающих эффективное восстановление ванадия из оксидов.

Недостатком применяемых технологий является необходимость поддерживать низкую окисленность шлака, что приводит к увеличению расхода восстановителей. Кроме того, за счет оксидов конвертерного шлака возрастает количество печного шлака и соответственно увеличиваются потери ванадия.

По данным работ [3 – 5] ковшовое легирование стали с применением конвертерного ванадиевого шлака эффективно при соблюдении следующих условий: отсечке основной части печного шлака, повышенной температуре выпускаемой стали, интенсивном перемешивании металла и ковшового шлака в процессе выпуска стали. Для повышения эффективности процесса материалы должны быть сбрикетированы или окускованы для предотвращения саморассеивания и обеспечения постоянства состава и свойств. Недостатком этого способа легирования является повышение себестоимости металла.

Авторами работы [6] предложено углеродосиликотермическое восстановление ванадия из конвертерного ванадиевого шлака. Термодинамический анализ процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, при обработке стали ванадиевым шлаком в ковше позволил определить технологические параметры процесса.

Решение задачи осуществлялось с использованием методов термодинамического моделирования на основе расчетов равновесных состояний в модельных термодинамических системах [7]. Термодинамическое моделирование проводили с использованием программного комплекса «Терра». Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированных растворов. В качестве составляющих жидкого раствора шлаковой фазы принимали как индивидуальные оксиды, так и ассоциаты в модельных системах Si–Ca–Ti–Mn–O. В качестве значимых веществ выступают ванадий, его оксиды ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), оксиды кремния ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), силикаты кальция, магния, марганца, алюминия, оксиды марганца, титана, алюминаты железа, магния. Для металлической фазы приняли Fe, V, Ti, Mn, Si, C, силициды ванадия ( $\text{V}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ), кроме того, учитывалась возможность образования карбидов ванадия (VC), кремния (SiC), титана (TiC).

Оценку процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, в частности ванадия, железа, марганца и титана, проводили по остаточному содержанию их оксидов в шлаке.

Для расчетов использовали ванадиевый шлак следующего состава: 16,0 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 20,0 %  $\text{SiO}_2$ ; 5,0 %  $\text{TiO}_2$ ; 10,0 %  $\text{MnO}$ ; 30,0 %  $\text{FeO}$ . Расчеты выполняли для температуры 1873 К. Рассматривалось восстановление элементов, содержащихся в шлаке, углеродом коксика, кремнием ферросилиция как отдельно, так и совместно. Расход восстановителей варьировался от нуля до 2 кг/кг шлака коксика и от нуля до 0,25 кг/кг шлака ферросилиция марки ФС 75.

Последовательность восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом конвертерном шлаке, можно проследить по результатам расчетов, приведенных на рис. 1, при использовании в качестве восстановителя углерода коксика.

Анализ представленных на рис. 1 зависимостей показал, что железо полностью восстанавливается уже при удельном расходе коксика более 0,1 кг/кг шлака. Восстановление ванадия начинается после снижения содержания оксидов железа до 2 %. Достаточно полное восстановление ванадия имеет место при ограниченном восстановлении титана и марганца при удельном расходе коксика более 0,2 кг/кг шлака.

Результаты термодинамического моделирования углеродосиликотермического восстановления элементов из оксидов, входящих в состав ванадиевого конвертерного шлака, представлены на рис. 2. Согласно приведенным расчетным данным при углеродосили-

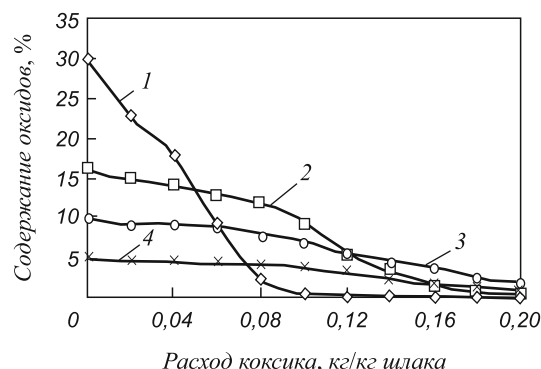


Рис. 1. Зависимость содержания оксидов железа (1), ванадия (2), марганца (3), титана (4) в шлаке от расхода коксика

котермическом восстановлении содержание оксидов железа в шлаке практически равно нулю при удельном расходе коксика более 0,1 кг/кг шлака и не зависит от расхода ферросилиция (рис. 2, а). Так же снижается и содержание оксидов ванадия до 0,04 % при удельном расходе коксика более 0,14 кг/кг шлака и ферросилиция 0,2 кг/кг шлака (рис. 2, б). Полного восстановления марганца из его оксида не происходит даже при максимальном удельном расходе обоих восстановителей (коксика – 0,2 кг/кг шлака, ферросилиция – 0,25 кг/кг шлака) (рис. 2, в). В шлаке остается около 1 % оксида марганца.

Конвертерные ванадиевые шлаки содержат значительное количество оксидов титана. Для некоторых марок сталей содержание титана ограничено, так как он взаимодействует с азотом. В результате такого взаимодействия образуется нитрид титана, который оказывает отрицательное влияние на механические свойства стали. В связи с этим была произведена оценка условий восстановления марганца для условий обработки стали ванадиевым шлаком на агрегате ковш-печь.

Оценку эффективности восстановления титана из оксидов проводили по отношению  $\text{Ti}_{\text{восст}}/\text{Ti}_{\text{исх}}$ . Расход каждого восстановителя изменялся в диапазоне от нуля до 0,20 кг/кг конвертерного шлака.

Как показывают результаты термодинамического моделирования, приведенные на рис. 3, максимальное извлечение титана при изменении расхода восстановителя в указанном диапазоне не превышает 60 %. При расходе ферросилиция менее 0,1 кг/кг шлака и коксика менее 0,08 кг/кг конвертерного шлака восстановление титана практически не происходит. При увеличении расхода коксика более 0,1 кг/кг шлака восстановленный титан находится в виде карбида титана (рис. 4).

Результаты термодинамического моделирования были подтверждены экспериментально. Химический состав стали после обработки ее ванадиевым шлаком в ковше с использованием углеродосиликотермического восстановления элементов, содержащихся в нем, приведен в таблице.

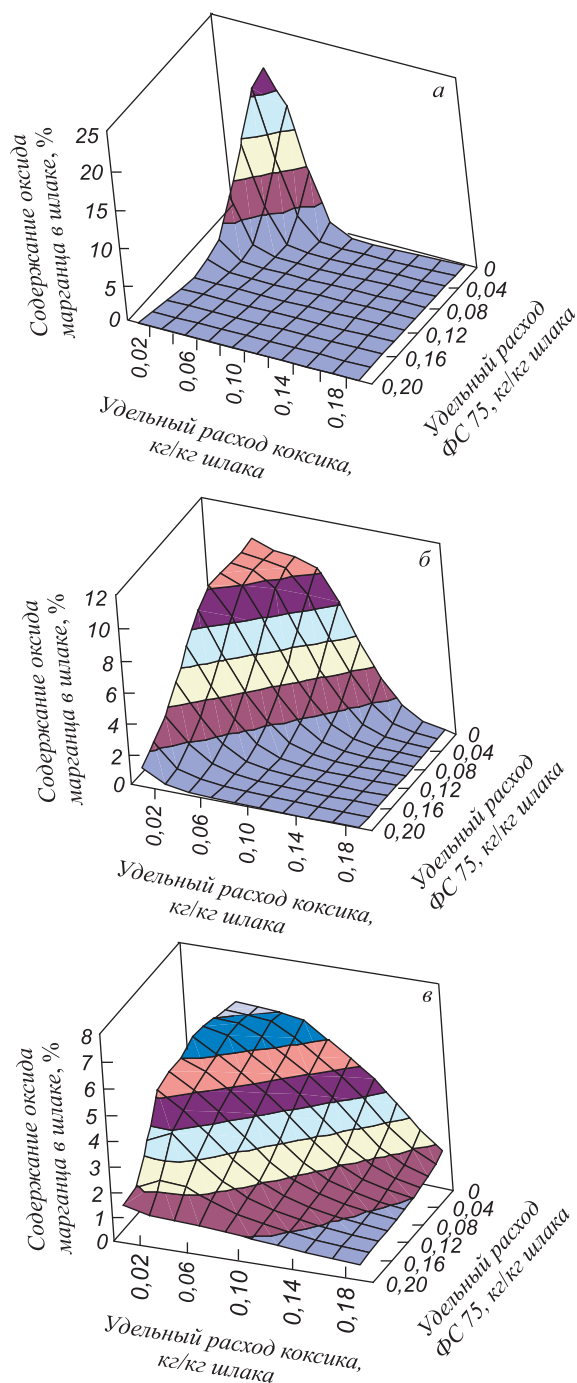


Рис. 2. Зависимость содержания оксидов железа (а), ванадия (б) и марганца (в) в шлаке от расхода восстановителей при углеродосиликотермическом восстановлении

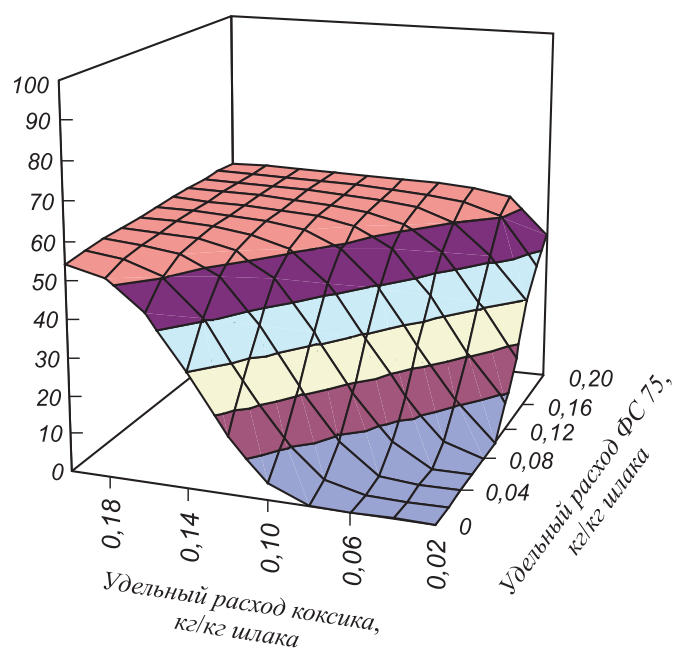


Рис. 3. Зависимость извлечения титана в металл от расхода восстановителей

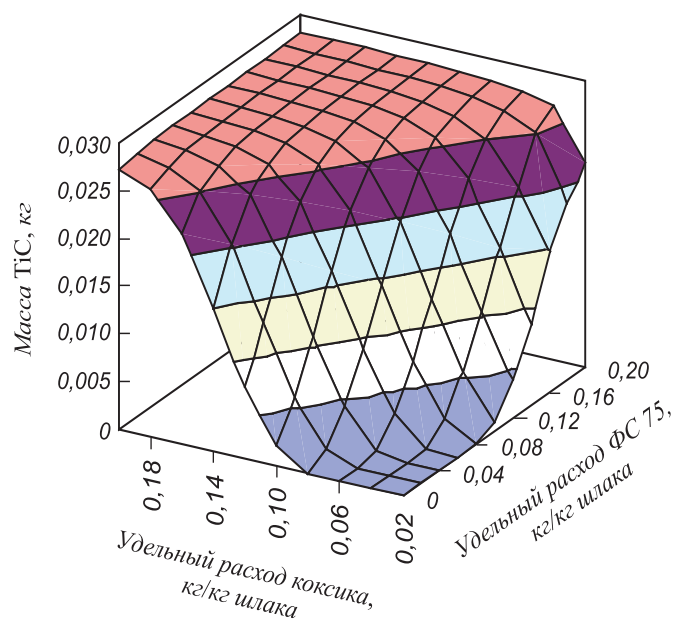


Рис. 4. Зависимость содержания карбида титана в металле от расхода восстановителей

#### Результаты химического анализа стали, обработанной ванадиевым шлаком в количестве 10 кг/т

Плавка	Расход, кг/кг шлака		Массовая доля элемента, %					Извлечение ванадия
	коксика	ФС 75	С	Mn	Ti	Si	V	
1	0,060	0	0,412	0,456	н. о.	0,353	0,126	0,99
2	0	0,20	0,166	0,461	0,054	1,051	0,108	0,96
3	0,062	0,06	0,254	0,388	н.о.	0,333	0,114	0,99
4	0,080	0,08	0,337	0,424	н.о.	0,332	0,111	0,98
5	0,060	0,10	0,242	0,421	н.о.	0,508	0,118	0,95

Примечание. н.о. – не обнаружено.

Анализ результатов химического состава стали показал стабильно высокое извлечение ванадия (на уровне 95 – 99 %). При этом титан из ванадиевого шлака при данных расходах восстановителей, коксика и ферросилиция практически не восстанавливается.

**Выводы.** Из результатов термодинамических расчетов и экспериментов следует, что при определенных расходах восстановителей происходит достаточно успешное углеродосиликотермическое восстановление ванадия (98 – 99 %) и железа из конвертерного ванадиевого шлака при ограничении восстановления титана и марганца.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роль ванадия в микролегированных сталях / Р. Лангеборг, Т. Сивецки, С. Заяц, Б. Хатчинсон / Под ред. Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: Государственный научный центр РФ «Уральский институт металлов», 2001. – 178 с.
2. Заяц С. – В кн.: Проблемы производства и применения стали с ванадием: Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 80 – 95.

3. Ровнушкин В.А. – В кн.: Труды второго конгресса сталеплавыльщиков. – М: МИСиС, 1994. С. 250, 251.
4. Ровнушкин В.А., Смирнов Л.А. – В кн.: Проблемы производства и применения стали с ванадием: Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 95 – 121.
5. Соловьев М.А., Толстогузов Н.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 2. С. 8 – 12.
6. Дмитриенко В.И., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 6. С. 38 – 41.
7. Климов В.Ю., Мочалов С.П., Рыбенко И.А. – В кн.: Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии: Труды Всероссийской научно-практической конференции. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2001. С. 435 – 439.
8. Смирнов Л.А. Производство и использование ванадиевых шлаков. – М.: Металлургия, 1985. – 126 с.

© 2014 г. О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, В.И. Дмитриенко,  
М.А. Голодова, Ю.А. Ефименко  
Поступила 25 сентября 2013 г.

УДК 669.046:536.2.083:519.876.5

**В.В. Стерлигов, Д.А. Шадринцева**

Сибирский государственный индустриальный университет

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

**Аннотация.** Предложен оптимальный выбор, с точки зрения структуры, теплоизоляционного материала, который во многом определяет эффективность использования тепла в теплотехнических агрегатах. Представлены результаты нового подхода к интерпретации коэффициента теплопроводности пористых теплоизоляционных материалов. Опытная проверка подтвердила представленную гипотезу.

**Ключевые слова:** огнеупоры, пористость, теплопроводность, теплоизоляционный материал, «мостик».

**V.V. Sterligov, D.A. Shadrintseva**

Siberian State Industrial University

## INFLUENCE OF STRUCTURE OF THERMAL INSULATING MATERIALS ON THE COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY

**Abstract.** The article is devoted to the choice of the optimal, in terms of structure, insulation material, which largely determines the efficiency of heat use in thermal units. The results of a new approach to interpretation of the coefficient of thermal conductivity of porous thermal insulating materials are provided. Experimental verification of this hypothesis is given.

**Keywords:** refractories, porosity, conductivity, thermal insulation material, a “bridge”.

E-MAIL: razm@list.ru

С каждым годом возрастает необходимость в энерго- и ресурсосбережении с использованием современных технологий. Выбор оптимального теплоизоляционного материала с точки зрения структуры и теплофизических свойств во многом определяет эффективность использования тепла и экономию ма-

териалов, поэтому исследование теплопроводности тел неоднородной структуры является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты нового подхода к интерпретации коэффициента теплопроводности пористых (теплоизоляционных) материалов.