

УДК 669.162.28

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА УЛЕТУЧИВАНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ ПЛАВКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ*

К.Б. Пыхтеева, к.т.н., доцент
Б.С. Тлеугабулов, к.т.н., доцент

Нижнетагильский технологический институт
(филиал Уральского федерального университета) (Нижний Тагил, Россия)

Аннотация. Проведены исследования по определению характера и величины потерь ванадия с колошниковым газом. Определено, что потери ванадия с колошниковой пылью и шламами заметно выше, чем пылеунос из печи железа. Установлено, что часть ванадия в процессе мокрой газоочистки выщелачивается и переходит в раствор. Потери ванадия через колошник доменной печи сопоставимы или даже превалируют над потерями ванадия со шлаком.

Ключевые слова: поведение ванадия, потери ванадия, плавка титаномагнетитов.

E-MAIL: pyhkb@mail.ru

В ходе становления и развития технологии доменной плавки титаномагнетитов особенно большое внимание в исследованиях уделялось вопросам распределения ванадия между чугуном и шлаком. Было установлено, что степень перехода ванадия в чугун зависит от таких факторов, как основность шлака, его количество, температура чугуна и др. [1]. Потерям же ванадия с газом (в том числе с пылью и шламами) уделялось мало внимания несмотря на то, что их доля в общем объеме потерь может превышать 50 % (отн.). Обращает на себя внимание и тот факт, что по данным технических отчетов доменных цехов Чусовского

металлургического завода и Нижнетагильского металлургического завода после сведения баланса по железу и материального баланса доменной плавки титаномагнетитов с учетом потерь железа (невязки по железу) имелся еще недостаток получаемого в продуктах плавки ванадия относительно его прихода в размере 2 – 10 %. В качестве примера можно привести произвольно взятые сокращенные варианты материальных балансов доменной плавки титаномагнетитов по техническим отчетам вышеуказанных предприятий (табл. 1 и 2). Невязка баланса ванадия, вероятно, отражает именно его унос с газами.

Т а б л и ц а 1

Баланс железа и ванадия по доменной печи № 1 ОАО «Чусовской металлургический завод» за январь 2005 г.

Статьи прихода	Расход, кг/т	Fe, %	V ₂ O ₅ , %	Fe, кг/т	V, кг/т	
Железорудная часть шихты	1743	57,77	0,535	1007	5,227	
Известняк	47,775	0,07	0	0,033	0	
Кокс	585	0,60	0	3,510	0	
Итого:	—	—	—	1010,543	5,227	
Статьи расхода	Выход, кг/т	[Fe] и Fe _{общ} , %	[V] и V ₂ O ₅ , %	Fe, кг/т	V, кг/т	КИВ, %
Чугун	1000	94,12	0,408	941,20	4,081	78,08
Шлак	379,3	1,09	0,200	4,13	0,425	8,13
Скрап	6,0	94,12	0,408	5,647	0,024	0,46
Пыль	11,0	35,00	0,350	3,85	0,022	0,42
Шлам	8,0	42,03	0,600	3,36	0,027	0,52
Получено Fe:	—	—	—	958,19	—	—
Потери чугуна (из невязки по Fe)	55,62	94,12	0,408	52,35	0,227	4,34
Итого:	—	—	—	—	4,806	91,95
Невязка V	—	—	—	—	0,421	8,05

П р и м е ч а н и е. КИВ – коэффициент извлечения ванадия в продукты плавки.

* Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Таблица 2

Распределение ванадия между продуктами доменной плавки ОАО «ЕВРАЗ НТМК» за 2007 г.

Продукт плавки	Выход, %, по печам	
	ДП № 5	ДП № 6
Чугун	81,87	83,9
Шлак	7,10	7,29
Скrap	0,06	0,05
Потери чугуна (невязка по Fe)	2,40	2,90
Колошниковая пыль	1,10	1,10
Шлам	1,00	1,00
Невязка	6,47	3,76

Попадая в доменную печь, железованадиевый окискованный материал подвергается твердофазному восстановительно-тепловому воздействию. Восстановление оксида V_2O_5 начинается с 400 – 500 °С [2]. В шахте печи газообразными восстановителями (CO , H_2) высшие оксиды ванадия восстанавливаются только до V_2O_3 . Анализ различных источников приводит к выводу, что единого мнения о механизме и полноте протекания этих реакций не имеется.

Поэтому были выдвинуты следующие предположения по поведению соединений ванадия в зоне твердофазного восстановления доменной печи. Восстановление оксида V_2O_5 до V_2O_3 происходит ступенчато, и по всей высоте шахты (т.е. при разных температурах) ванадий может находиться при любой степени окисления в диапазоне от +3 до +5 в зависимости от прочности связи с оксидами других элементов и восстановимости конкретного соединения. Согласно справочным данным (например [1, 2]), при температурах, близких к 700 °С, пентоксид ванадия частично разлагается и переходит в мелкодисперсное состояние. При этих же температурах оксид V_6O_{13} также становится нестабильным. Иными словами, в диапазоне температур 650 – 700 °С может происходить фазовое превращение этих оксидов. В потоке восходящего газа пентоксид ванадия приобретает летучесть и может выноситься в верхние «холодные» горизонты печи, где частично осаждается. Очевидно,

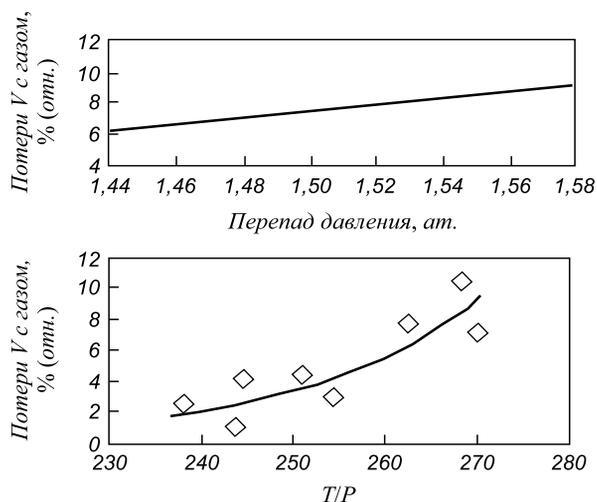


Рис. 1. Влияние газодинамических параметров доменной плавки на величину уноса ванадия газом

что некоторая часть ванадия в виде тонкодисперсной пыли должна уноситься газом.

В связи с этим был проведен ряд исследований, цель которых заключалась в определении характера и величины потерь ванадия с грязным колошниковым газом.

В первую очередь были сопоставлены параметры газодинамического режима плавки с величиной уноса ванадия газом, что подтверждает выдвинутое предположение: чем выше скорость газового потока (перепад давления в печи) и больше отношение температуры T к давлению P колошникового газа, тем значительнее потери ванадия (рис. 1). Это объясняется как смещением равновесия реакций $V_2O_5(тв) \rightarrow V_2O_5(газ)$, $V_6O_{13}(тв) \rightarrow V_6O_{13}(газ)$ в указанном направлении за счет интенсификации удаления продуктов реакций, так и снижением доли осаждаемых соединений ванадия в верхних «холодных» горизонтах печи.

Для более детального определения потерь ванадия с колошниковой пылью провели специальные исследования. Они заключались в отборе проб колошниковой пыли при ее выпуске из пылеуловителя с доменных печей, выплавляющих ванадиевый чугун, рассеивании пыли на узкие классы и пофракционном определении химического состава (крупные фракции объединялись из-за малого их выхода). Результаты приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Гранулометрический состав колошниковой пыли

Проба	Содержание пыли, %, во фракции размера, мм						
	> 2,5	1 ÷ 2,5	0,63 ÷ 1	0,315 ÷ 0,63	0,2 ÷ 0,315	0,063 ÷ 0,2	0 ÷ 0,063
1	0	0,045	0,114	2,648	7,350	41,315	48,528
2	0,042	0,084	0,755	6,545	14,223	46,067	32,284
3	0,109	0,109	1,039	6,565	14,169	60,613	17,396

Потфракционный химический состав колошниковой пыли

Проба	Экв. размер, мм	Массовая доля, %							
		Fe _{общ}	V ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂
101	0,0315	15,94	0,42	4,80	3,3	2,1	2,3	0,40	2,30
102	0,1315	21,61	0,37	5,20	6,1	2,2	2,8	0,78	2,10
103	0,3300	42,87	0,26	5,20	5,0	2,0	1,8	1,29	1,39
104	0,0315	20,0	0,43	5,20	4,0	2,1	2,3	0,43	2,30
105	0,1315	16,00	0,37	6,10	6,8	2,2	2,7	0,95	1,87
106	0,2575	26,31	0,24	5,10	4,4	1,9	1,7	1,23	1,24
107	0,5340	16,12	0,07	2,10	2,1	2,3	1,5	0,65	0,54
108	0,0315	Н.о.	0,40	5,30	3,5	2,2	2,4	0,38	2,10
109	0,1315	30,89	0,35	5,50	6,6	2,3	2,9	0,63	1,77
110	0,2575	21,79	0,23	4,80	4,5	2,2	1,8	0,85	1,12
111	0,5070	17,71	0,05	1,51	1,8	2,4	1,5	0,44	0,41

Анализ распределения ванадия по фракциям колошниковой пыли представлен на рис. 2, из которого видно, что концентрация ванадия повышается по мере снижения крупности частиц пыли.

Это, казалось бы, вполне закономерно, поскольку в пыли снижается доля коксовой составляющей. Однако в большей степени такое распределение ванадия объясняется все же перекристаллизацией высших оксидов ванадия при низкотемпературном восстановлении с выходом из структуры магнетита и переходом их в дисперсном виде в газовую фазу, что демонстрирует рис. 3.

Как видно, по мере снижения крупности пыли отношение V/Fe нелинейно возрастает. Это также подтверждает развитие процессов полиморфных превращений высших оксидов ванадия в верхних зонах доменной печи.

Следует отметить, что если (по балансам) пылеунос из печи железа не превышает 2,5 %, то потери ванадия с пылью и газом составляют более 5 %. В специально отобранных пробах колошниковой пыли и шламов отношение V/Fe возрастает по сравнению с таковым исходного сырья (агломерата или окатышей) в среднем с 0,005 до 0,0065.

В дальнейшем были проведены исследования по определению потерь ванадия со шламовой пульпой. Пульпа отбиралась после выхода ее из скрубберов доменных печей, подвергалась фильтрации с определением выхода жидкого фильтрата и твердой составляющей. Фильтрат и осадок подвергались химическому анализу. Установлено, что среднее отношение V/Fe в шламах составляет уже 0,007 – 0,008, а анализ фильтрата подтвердил предположение о происходящем выщелачивании ванадия в процессе мокрой газоочистки. Содержание ванадия в отдельных пробах фильтрата составляло примерно 1 мг/л. При этом отношение V/Fe возросло до 50, т.е. в 10 000 раз по сравнению с таковым исходной шихты (табл. 5).

Выполненные исследования позволяют пересмотреть распределение ванадия между продуктами доменной плавки в сравнении с существующим представлением и существенно снизить величину невязки при составлении баланса.

Выводы. В результате проведенных исследований определено, что потери ванадия с колошниковой пылью и шламами заметно выше, чем пылеунос из печи железа. Этим объясняется увеличение отношения V/Fe в

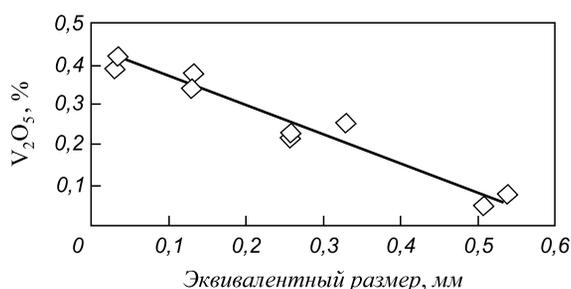


Рис. 2. Содержание пентоксида ванадия во фракциях колошниковой пыли

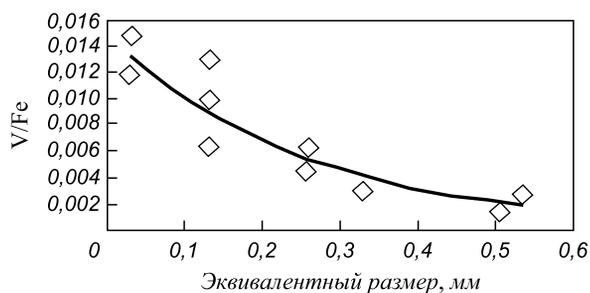


Рис. 3. Зависимость отношения V/Fe от крупности колошниковой пыли

Таблица 5 доменной печи сопоставимы или даже превалируют над потерями ванадия со шлаком.

Среднее содержание железа и пентоксида ванадия в компонентах шихты и продуктах системы газоочистки в период проведения исследований

Компонент шихты	Содержание в компонентах шихты		
	V ₂ O ₅	Fe _{общ}	V/Fe
Окатыши	0,567 %	61,15 %	0,0052
Агломерат	0,507 %	54,49 %	0,0052
Колошниковая пыль	0,355 %	30,4 %	0,0065
Шлам	0,542 %	39,4 %	0,0077
Фильтрат	1,66 мг/л	0,02 мг/л	46,52

данных материалах по сравнению с отношением V/Fe исходного сырья. Установлено, что часть ванадия в процессе мокрой газоочистки выщелачивается и переходит в раствор. В целом же потери ванадия через колошник

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гаврилюк Г.Г., Леконцев Ю.А., Абрамов С.Д. Доменная плавка титаномagnetитов. – Тула: АССОД, 1997. – 216 с.
2. Герасимов Я.М., Крестовиков А.И., Горбов С.М. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 5. – М.: Металлургия, 1973. – 196 с.
3. Резниченко И.А., Шабалин Л.И. Титаномagnetиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. – 294 с.
4. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина и др. – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2005. – 416 с.
5. Комплексная переработка ванадиевого сырья: металлургия / Е.М. Рабинович, В.Г. Мизин, М.Е. Рабинович и др. – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2005. – 250 с.

© 2014 г. К.Б. Пыхтеева, Б.С. Тлеугабулов
Поступила 16 января 2013 г.

STUDY OF THE NATURE OF THE VANADIUM VOLATILIZATION FROM BLAST FURNACE AT SMELTING TITANOMAGNETITES

K.B. Pyhteeva, Cand. Eng., Assist. professor
B.S. Tleugabulov, Cand. Eng., Assist. professor

Nizhniy Tagil Technological Institute (branch) Ural Federal University (Nizhniy Tagil, Sverdlovsk Region, Russia)

E-MAIL: pyhkb@mail.ru

Abstract. Nature and amount of vanadium losses with blast furnace throat gas have been studied. It has been estimated that vanadium loss with furnace throat dust and slag is considerably higher than ablation from the iron stove. It has been stated that a part of vanadium gets alkalined and converted into solution in the process of wet gas clearing. Vanadium losses through the furnace throat are equal or even prevail over vanadium losses with slag.

Keywords: vanadium, titanium, magnetite, blast furnace, top gases.

REFERENCES

1. Gavriilyuk G.G., Lekontsev Yu.A., Abramov S.D. *Domennaya plavka titanomagnetitov* (Blast-furnace smelting tita-

niferous). Tula: ASSOD. 1997. 216 p.

2. Gerasimov Ya.M., Krestovikov A.I., Gorbov S.M. *Himicheskaya termodinamika v tsvetnoy metallurgii* (Chemical thermodynamics of non-ferrous metallurgy). Vol. 5 Moscow: Metallurgiya. 1973. 196 p.
3. Reznichenko I.A., Shabalin L.I. *Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, himicheskaya tehnologiya* (Titanomagnetite. Deposits, metallurgy, chemical engineering). Moscow: Nauka, 1986. 294 p.
4. Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina T.P. etc. *Kompleksnaya pererabotka vanadievogo syr'ya: himiya i tehnologiya* (Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology) Ekaterinburg: izd. UrO RAN, 2005. 416 p.
5. Rabinovich E.M., Mizin V.G., Rabinovich M.E. etc. *Kompleksnaya pererabotka vanadievogo syr'ya: metallurgiya* (Complex processing of vanadium raw materials: metals) Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 250 p.

Received 16 January, 2013