

УДК 669.169

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ СТАЛИ КОНВЕРТЕРНЫМ ВАНАДИЕВЫМ ШЛАКОМ ПРИ ПРОДУВКЕ АЗОТОМ

*Нохрина О.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой металлургии черных металлов,  
заместитель директора института металлургии (kafamsf@sibsiu.ru)*

*Рожихина И.Д., д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов*

*Дмитриенко В.И., к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов*

*Голодова М.А., к.т.н., доцент кафедры технической механики и графики*

*Осипова Ю.А., аспирант кафедры металлургии черных металлов*

Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

**Аннотация.** Рассмотрены вопросы углеродосиликотермического восстановления ванадия из его пентаоксида, содержащегося в конвертерном ванадиевом шлаке, при обработке им стали на агрегате печь-ковш. Приведены физико-химическая модель процесса и результаты термодинамического моделирования, которые позволили определить оптимальные расходы шлака и восстановителей для практически полного восстановления ванадия из ванадиевого конвертерного шлака. Одновременная продувка стали газообразным азотом в процессе ее легирования ванадием приводит к более полному извлечению этого элемента и получению упрочняющих фаз – карбидов и карбонитридов ванадия. Азот, растворенный в металле, взаимодействует на наноуровне с восстановленным ванадием, его карбидом, образуя нитриды и карбонитриды ванадия.

**Ключевые слова:** углеродосиликотермическое восстановление, конвертерный ванадиевый шлак, физико-химическая модель, термодинамическое моделирование, карбонитрид ванадия, азот.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2015-8-557-560

В связи с возрастанием мощностей технологических агрегатов, увеличением нагрузок на инженерные сооружения, эксплуатацией механизмов и сооружений в экстремальных условиях (пониженные и повышенные температуры, высокая сейсмоактивность, повышенная коррозия) к применяемым материалам, в первую очередь к стали, предъявляются все более высокие требования.

Одним из наиболее эффективных способов повышения качества металла является его дисперсионное упрочнение, позволяющее при оптимальном подборе типа упрочняющих фаз и их количества сочетать высокую прочность с достаточной пластичностью. Такими упрочняющими фазами являются карбиды и карбонитриды ряда элементов, в том числе ванадия [1, 2].

При легировании стали ванадием основными ванадийсодержащими материалами являются феррованадий, сплавы и лигатуры, получаемые непосредственно из ванадиевого шлака; ванадиевый чугуны; конвертерный ванадиевый шлак; ванадийсодержащий металлопродукт, получаемый при дроблении и магнитной сепарации ванадиевого шлака, а также металлизированные ванадийсодержащие окатыши и экзотермические брикеты, применяемые чаще всего при выплавке низколегированных сталей. Ванадиевый шлак, как правило, вводят в печь или ковш, используя алюминий для восстановления ванадия из шлака [3 – 5]. Это приводит

к удорожанию процесса и повышенному содержанию алюминия и неметаллических включений в металле, а также нестабильному усвоению легирующего элемента. Использование углеродосиликотермического восстановления ванадия и других элементов, содержащихся в конвертерном ванадиевом шлаке, позволило исключить эти недостатки [6].

Для получения карбонитридной фазы используют азотированные ферросплавы, что также значительно повышает себестоимость процесса. Использование молекулярного азота для насыщения стали представляет значительный интерес ввиду его низкой стоимости и простоты процесса.

Физико-химическую модель процессов восстановления элементов, содержащихся в конвертерном ванадиевом шлаке, можно рассматривать как процессы, проходящие на двух границах раздела:

- 1 – шлак – металл, содержащий углерод и кремний на выпуске из печи;
- 2 – шлак – восстановитель, содержащий углерод (коксик) и кремний (ферросилиций).

Эти процессы при обработке стали конвертерным ванадиевым шлаком проходят при постоянном перемешивании металла (рис. 1).

При реализации термодинамического моделирования процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, использовали го-

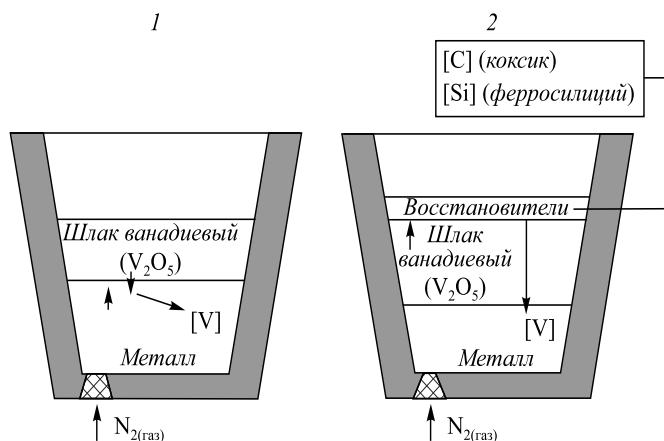


Рис. 1. Физико-химическая модель процессов, протекающих при обработке стали конвертерным ванадиевым шлаком и продувке

Fig. 1. Physical-chemical process model, coursing when steel processing with converter vanadium slag and blowing

товый программный продукт – программный комплекс «Терра», который позволяет на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий.

Была смоделирована технологическая схема: при выпуске металла из электропечи в ковш присаживают шлакообразующую смесь из извести и ванадийсодержащего шлака; раскисление производится силикомарганцем. Шлак формируется из шлакообразующих, ванадийсодержащего шлака, печного шлака, попавшего в ковш при выпуске, и продуктов раскисления.

При расчетах принимали массу металла в ковше 110 т, количество присаживаемой в ковш извести 0,7 т; количество электропечного шлака 0,1 т. Выпускаемый из дуговой электропечи металл содержит 0,1 – 0,7 % С; 0,2 % Мn; 0,02 % S; 0,02 % Р. В ковш на выпуск присаживали 1,4 т силикомарганца, что обеспечивает содержание кремния в стали 0,2 %. Это отвечает условию предварительного раскисления стали на выпуске. Температура металла в ковше составляет 1883 К.

Для термодинамического моделирования использовали исходные данные о составе следующих материалов: конвертерного ванадиевого шлака, содержащего 16,0 %  $V_2O_5$ ; 30,0 % FeO; 10,0 % MnO; 20,0 %  $SiO_2$ ; 5,0 %  $TiO_2$ ; электропечного шлака состава 25,0 % FeO; 8,0 % MnO; 15,0 %  $SiO_2$ ; 45,0 % CaO; 2,0 % MgO; по 2,0 %  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$ ; извести, содержащей 2,0 %  $SiO_2$ ; 85,11 % CaO; 1,8 % MgO; 1,0 %  $Al_2O_3$  и 9,09 %  $CaCO_3$ .

Из результатов термодинамического моделирования процесса легирования стали при ее обработке конвертерным ванадиевым шлаком следует, что первоначально изменение содержания кремния возрастает пропорционально увеличению расхода ванадийсодержащего шлака при относительно небольшом изменении содержания углерода, т.е. кремний является более сильным раскислителем и определяет процесс восстановления ванадия из шлака (рис. 2). При приблизительном равенстве раскислительной способности углерода и кремния изменяется характер восстановления: пропорционально расходу ванадийсодержащего шлака растет изменение содержания углерода при незначительном росте изменения содержания кремния. Это означает, что углерод становится основным восстановителем ванадия из конвертерного ванадиевого шлака [6].

Термодинамическая оценка процесса легирования стали ванадием с использованием конвертерного ванадийсодержащего шлака во время выпуска из дуговой печи в сталеразливочный ковш показала, что этот процесс может быть реализован в широком интервале требуемых концентраций ванадия в металле (рис. 3). Из анализа результатов, приведенных на рис. 3, следует, что содержание ванадия в стали определяется удельным расходом ванадиевого шлака и содержанием углерода в выпускаемой стали.

В дальнейшем довосстановление ванадия из шлака следует проводить на установке ковш–печь.

Результаты термодинамического моделирования показали, что совместное восстановление углеродом кокса и кремнием ферросилиция ванадия из шлака яв-

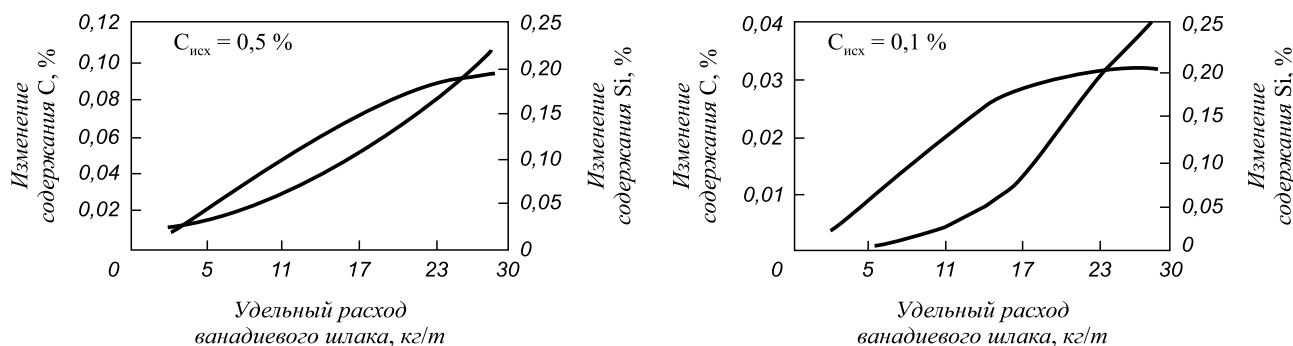


Рис. 2. Зависимость изменения содержания углерода и кремния от исходного содержания углерода в металле и расхода ванадийсодержащего шлака

Fig. 2. Change dependency of the content of carbon and silicon on the initial content of carbon in metal and the flow rate of vanadium-containing slag

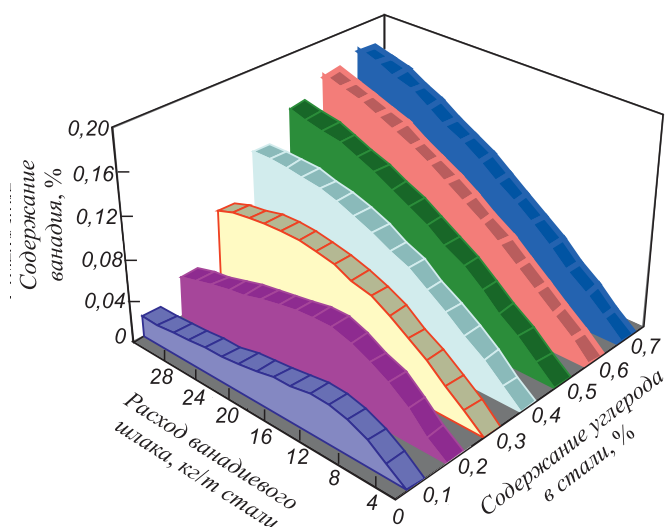


Рис. 3. Зависимость содержания ванадия в стали от исходного содержания углерода в стали и расхода ванадийсодержащего шлака

Fig. 3. Content dependency of vanadium in steel on the initial content of carbon in steel and flow rate of vanadium-containing slag

ляется наиболее эффективным, нежели восстановление одним восстановителем. Соотношение между восстановителями для полного восстановления ванадия из ванадиевого шлака может быть определено по зависимости, представленной на рис. 4.

Скорость процесса восстановления ванадия и других элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, согласно работам [7–9] лимитируется в первую очередь растворением тугоплавких шпинелидов, в которых сосредоточено основное количество ванадия. Массоперенос компонентов металла и шлака к границам раздела шлак–металл или шлак–восстановители, а также отвод продуктов реакции от границ раздела в объеме шлака и металла в связи с перемешиванием последнего на выпуске и при продувке газообразным азотом не оказывают значительного влияния на скорость процесса восстановления ванадия.

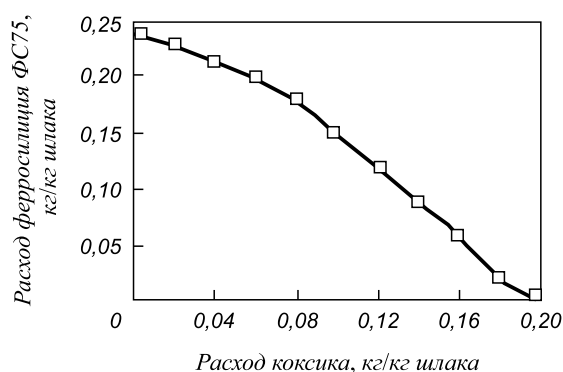


Рис. 4. Соотношение удельных расходов восстановителей для максимального извлечения ванадия из ванадийсодержащего шлака

Fig. 4. Correlation of specific restorative consumption for maximum extraction of vanadium from vanadium-containing slag

Термодинамическая оценка процесса взаимодействия расплава, обработанного конвертерным ванадиевым шлаком, с азотом, продуваемым через донную фурму, позволила определить условия образования нитридов и карбонитридов ванадия. В частности, для стали 20ГФЛ температура начала карбонитридообразования составляет 1150 К при минимальных концентрациях азота 0,003 % и ванадия 0,04 %.

Прирост содержания азота в стали при ее продувке в ковше азотом зависит от способа продувки: при введении более 20 м<sup>3</sup> азота в течение 20 мин через донные фурмы прирост содержания азота в среднем составляет 0,005 % и не превышает 0,015 %, а при продувке через верхнюю погружаемую фурму в течение 15 мин – около 0,003 % и не превышает 0,012 % [10]. Расход азота при обоих способах продувки составлял от 45 до 65 м<sup>3</sup>/ч.

По данным работы А.А. Филиппенкова<sup>1</sup>, существенная часть карбонитридов ванадия V(C, N) формируется в жидком металле. Азот, растворенный в металле, взаимодействует на наноуровне с восстановленным ванадием, карбидом ванадия, образуя нитриды и карбонитриды ванадия.

**Выводы.** На основании результатов термодинамического моделирования процесса легирования стали ванадием при ее обработке ванадийсодержащим шлаком на установке ковш–печь показано, что процесс легирования ванадием из ванадийсодержащего шлака реализуем в широком интервале требуемых концентраций ванадия в стали, при этом лучшие показатели процесса имеют место при совместном восстановлении ванадия углеродом и кремнием. Одновременная продувка стали газообразным азотом в процессе легирования ванадием приводит к его более полному извлечению и получению упрочняющих фаз – карбидов и карбонитридов ванадия.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роль ванадия в микролегированных сталях / Р. Лангборг, Т. Сивецки, С. Заяц, Б. Хатчинсон; под ред. Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: изд. Государственного научного центра РФ «Уральский институт металлов», 2001. – 108 с.
2. Заяц С. Выделение упрочняющих фаз в микролегированных ванадием сталях: роль азота и углерода // Проблемы производства и применения стали с ванадием. Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2007. С. 80 – 95.
3. Дерябин А.А., Козырев Н.А., Могильный В.В. и др. Эффективность использования ванадийсодержащих конвертерных шлаков для прямого легирования рельсовой стали ванадием в ковше // Сталь. 1998. № 2. С. 19 – 21.
4. Ровнушкин В.А., Смирнов Л.А. Легирование стали промежуточными продуктами ванадиевого передела // Проблемы производства и применения стали с ванадием. Материалы Международного семинара. – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2007. С. 95 – 121.

<sup>1</sup> Филиппенков А.А. Разработка ванадийсодержащих сталей и высокоэффективных технологий их производства с целью повышения долговечности литых деталей в машиностроении и металлургии: Автореф. дис. докт. техн. наук. – Екатеринбург, 2002. 53 с.

5. Соловьев М.А., Толстогузов Н.В. Разработка брикетов для полупрямого легирования стали ванадием // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 2. С. 8 – 12.
6. Дмитриенко В.И., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А. Термодинамическая оценка возможности легирования стали при обработке ее ванадийсодержащим шлаком // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 10. С. 17 – 20.
7. Голодова М.А., Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д. и др. Исследование условий процесса восстановления ванадия и железа из конвертерного ванадиевого шлака // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 4. С. 3 – 5.
8. Ровнушкин В.А. Технологические особенности ковшевого легирования сталей с применением ванадиевого шлака. Тру-

- ды второго конгресса сталеплавильщиков. – М.: изд. МИСиС, 1994. С. 250 – 251.
9. Смирнов Л.А., Шантарин В.Д., Щекалев Ю.С. Исследование процессов восстановления конверторных ванадиевых шлаков углеродом расплавов Fe–C<sub>нас</sub> // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 3. С. 42 – 48.
10. Гизатулин Р.А., Нохрина О.И., Козырев Н.А. Микролегирование стали азотом при продувке в ковше через донные и погружаемые фурмы // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 6. С. 30 – 33.

Поступила 1 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 8, pp. 557–560.

### COMPLEX TREATMENT OF STEEL AT LADLE-FURNACE INSTALLATION BY CONVERTER VANADIUM STAG AT NITROGEN BLOWING

**Nokhrina O.I.**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Ferrous Metallurgy, Deputy Director of the Metallurgical Institute (kafamsf@sibsiu.ru)

**Rozhikhina I.D.**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy

**Dmitrienko V.I.**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy

**Golodova M.A.**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Technical Mechanics and Graphics”

**Osipova Yu.A.**, Postgraduate of the Chair of Ferrous Metallurgy

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

**Abstract.** The paper considers some points of carbon-silicon thermal reduction of elements from oxides containing in converter vanadium stag while steel processing at the ladle-furnace installation. The authors described the physical-and-chemical model of the process and results of thermodynamic simulation which allowed determining the optimal consumption of slag and restorers for complete restoration of vanadium from converter vanadium slag. Simultaneous steel blowing by gaseous nitrogen at steel alloying by vanadium results in complete vanadium extraction and obtainment of a consolidating phase-carbides and carbonitrides of vanadium. Nitrogen, dissolved in metal, interacts with restored vanadium, carbide of vanadium on the nanolevel forming nitrides and carbonitrides of vanadium.

**Keywords:** carbon-silicon thermal reduction, converter vanadium stag, physical-and-chemical model, thermo-dynamic simulation, carbonitrides of vanadium, nitrogen.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-8-557-560

#### REFERENCES

1. Langeborg R., Siwecki T., Zajac S., and Hutchinson B. The role of vanadium in microalloyed steels. *Scand. J. Metallurg.*, 28(5), 1999, pp. 186–241.
2. Zajac S. Precipitation of strengthening phases in steels microalloyed with vanadium: role of nitrogen and carbon. In: *Problemy proizvodstva i primeneniya stali s vanadiem. Materialy Mezhdunarodnogo nauchno-tehnicheskogo seminar.*

(Ekaterinburg, 26-27 sentyabrya 2007g.) [Problems of production and use of steel with vanadium. Proceedings of the International Scientific and Technical Seminar (Ekaterinburg, September 26–27, 2007)]. Ekaterinburg: izd. UrO RAN, 2007, pp. 80–95. (In Russ.).

3. Deryabin A.A., Kozyrev N.A., Mogil'nyi V.V., Obsharov M.V., Katunin A.I. Efficiency of using V-containing converter slags for direct microalloying of rail steel in electric furnaces. *Stal'*. 1998, no. 2, pp. 19–21. (In Russ.).
4. Ravnushkin V.A., Smirnov L.A. Steel alloying with intermediate products of a vanadic processing. In: *Problemy proizvodstva i primeneniya stali s vanadiem. Materialy Mezhdunarodnogo nauchno-tehnicheskogo seminar.* (Ekaterinburg, 26-27 sentyabrya 2007g.) [Problems of production and use of steel with vanadium. Proceedings of the International Scientific and Technical Seminar (Ekaterinburg, September 26-27, 2007)]. Ekaterinburg: izd. UrO RAN, 2007, pp. 95–121. (In Russ.).
5. Solov'ev M.A., Tolstoguzov N.V. Development of briquettes for semi-direct steel alloying by vanadium. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1996, no. 2, pp. 8–12. (In Russ.).
6. Dmitrienko V.I., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A. Thermodynamic assessment of steel alloying possibility at its processing with vanadium-containing slag. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 10, pp. 17–20. (In Russ.).
7. Golodova M.A., Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Rybenko I.A. Study of process conditions for vanadium and iron reduction from vanadium converter slag. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 4, pp. 3–5. (In Russ.).
8. Ravnushkin V.A. Technological peculiarities of ladle steel alloying using vanadic slag. In: *Trudy vtorogo kongressa staleplavil'shchikov* [Proceedings of the Second Congress of Steelmakers]. Moscow: izd. MISiS, 1994, pp. 250–251. (In Russ.).
9. Smirnov L.A., Shantarin V.D., Shchekalev Yu.S. Research of the reduction conditions of converter vanadic slag with carbon of Fe–C melts. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1970, no. 3, pp. 42–48. (In Russ.).
10. Gizatulin R.A., Nokhrina O.I., Kozyrev N.A. Nitrogen microalloying of steel with injection in the ladle through bottom tuyeres and submersible tuyeres. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 6, pp. 522–525. (In Russ.).

Received July 1, 2014