

Костецький Ю.В., Педченко Е.А., Вдовін М.О., Полішко Г.О., Петренко В.П., Зайцев В.А.

(ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, Київ)

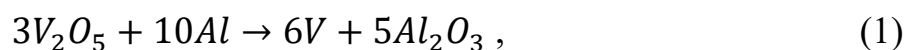
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ФЕРОВАНАДІЮ В УМОВАХ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОЇ ПЛАВКИ



АНОТАЦІЯ. У роботі досліджено електроалюмінотермічний процес отримання ферованадію шляхом відновлення п'ятиокису ванадію у шарі рідкого шлаку. Проведено серію лабораторних плавок на установках УШ-114 та А-550 для оптимізації складу шихти, хімічного складу шлаку та умов процесу. Встановлено, що застосування електрошлакової плавки забезпечує ефективне відновлення ванадію, низькі втрати металу та високу якість отриманого сплаву. Технологію впроваджено для отримання ферованадію марок ФВд50, ФВд60 і ФВд80.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ферованадій, електроалюмінотермічний процес, п'ятиокис ванадію, шлак, відновлення ванадію.

Основною сировиною для виробництва ферованадію є оксиди ванадію. Відновлення ванадію з оксидів можна здійснити за допомогою вуглецю, кремнію та алюмінію. Використання вуглецю як відновника призводить до отримання металу з підвищеним вмістом вуглецю. Тому в промисловості як відновники використовують кремній і алюміній. Алюміній відновлює ванадій ефективніше, ніж кремній, завдяки вищій термодинамічній міцності оксиду алюмінію. Відповідно феросплави з вмістом ванадію 70 % і вище отримують лише алюмінотермічним відновленням. Сплави з меншим вмістом ванадію виробляють з використанням кремнію як відновника. Усі промислові процеси з відновленням оксиду ванадію алюмінієм можна розділити на алюмінотермічні (термітні) та електроалюмінотермічні. Реакція відновлення ванадію алюмінієм є дуже екзотермічною:



$$\Delta G^\circ(T) = -441707 + 24,7T, \text{ Дж/моль } O_2 \quad (2)$$

Теплової енергії, що виділяється під час процесу відновлення, достатньо для розплавлення заліза, доданого для отримання бажаного складу сплаву, і полегшення розділення металу та шлаку. В алюмінотермічному процесі (терміт-процес) шихта складається з алюмінію, п'ятиокису ванадію (або інших сполук ванадію), залізного брухту (або оксиду заліза) і флюсів, таких як оксид кальцію (вапно) і плавиковий шпат. Отриманий таким методом ферованадій містить 82-85 % V, до 2 % Si, до 1,5 % Mn і до 0,06 % C. Основними недоліками цього процесу є висока інтенсивність реакції зі значними пилогазовими викидами та суттєві втрати металу через його залишки в шлаку. За промислових умов до сплаву переходить 90-95 % ванадію шихти. Кінцевий шлак містить до 4,5 % оксидів ванадію.

Для збільшення вилучення ванадію в сплав застосовують технологічну схему відновної плавки ферованадію з додатковим електропідігрівом. Підігрів шлаку сприяє більш повному відновленню ванадію і покращує умови для розділення металу й шлаку. Процес відновлення протікає менш активно і, відповідно, є більш керованим, ніж термітний, а вилучення ванадію збільшується до 95-97 %. Електроалюмінотермічний метод також дозволяє використовувати як сировину для виробництва ферованадію нижчі оксиди ванадію (V_2O_3 , V_2O_4).

У даній роботі експериментально досліджено електроалюмінотермічний процес отримання ферованадію відновленням п'ятиокису ванадію в електрошлаковій плавці з отриманням сплавів з масовою часткою ванадію від 40 % до 85 %. У цьому процесі ванадій відновлюється алюмінієм з оксиду у шарі рідкого шлаку. Разом з оксидом ванадію у шихту додається певна кількість заліза, а також вапно для флюсування глинозему, який є побічним продуктом реакції відновлення. Температура шлакової ванни регулюється за рахунок резистивного нагрівання внаслідок проходження електричного струму крізь неї. Електрошлаковий процес забезпечує кращі умови для відновлення ванадію і розділення продуктів плавки, оскільки шлак залишається достатньо рідким протягом усього процесу плавки, а сам процес протікає з контрольованою інтенсивністю. Загальна схема організації процесу електрошлакової плавки наведена на рис 1.

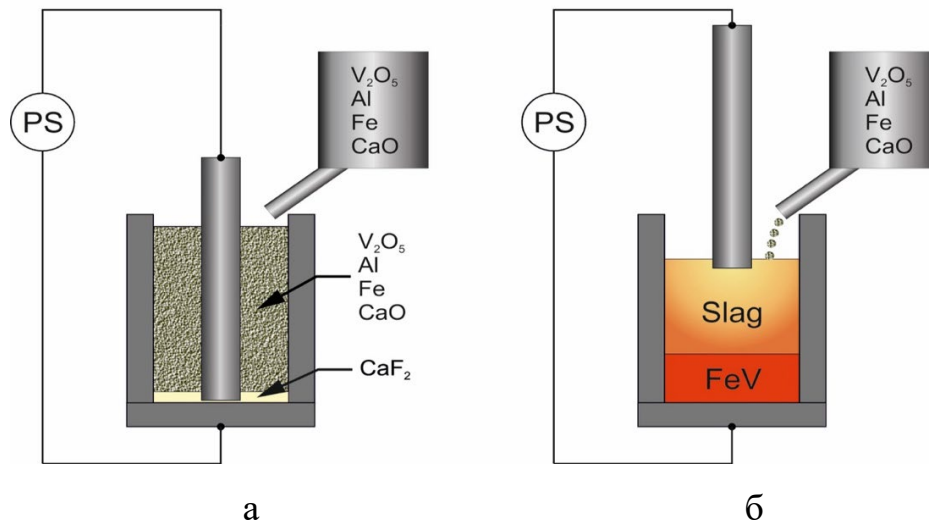


Рис. 1. Схема проведення процесу електрошлакової плавки: а – ініціювання процесу; б – плавлення шихти

Дослідні плавки проводили на лабораторній електрошлаковій печі типу УШ-114 та на печі типу А-550. Джерелом ванадію в шихті був гранульований технічний п'ятиокис ванадію фракцією 3-5 мм, який містив, % мас.: 82-86 V_2O_5 ; 3-8 Al_2O_3 ; 4-7 CaO ; до 2 Fe_2O_3 ; до 1,5 TiO_2 ; до 0,3 SiO_2 ; до 0,5 інших домішок. Як відновник використовували подрібнені алюмінієві відходи з розміром частинок 3-5 мм. До складу шихти також входив залізний порошок фракцією 1 мм. Стехіометричний розрахунок згідно з реакцією (1) слугував відправною точкою для визначення складу шихти.

Для регулювання хімічного складу шлакової ванни застосовували вапно і фтористий кальцій. Враховуючи діаграму рівноваги в системі $CaO-Al_2O_3$, кількість вапна повинна становити 48-53 % від кількості Al_2O_3 . Кількість фтористого кальцію визначали експериментально, оскільки він слугує не лише розріджувачем шлаку, але і регулятором його електричного опору.

Процес здійснювали в графітовому тиглі. Плавку починали твердим стартом з розплавлення частини шлакоутворювальних матеріалів у тиглі для утворення рідкої шлакової ванни. Під час експериментів на лабораторній печі УШ-114 шлак формували на основі флюсу типу АНФ-28. Після утворення в тиглі рідкої шлакової ванни в проміжок між графітовим електродом і тиглем порціями завантажували шихтову суміш. Для регулювання хімічного складу шлаку

періодично додавали шлакоутворювальні компоненти. Швидкість завантаження шихти регулювали відповідно до швидкості її плавлення. Після проплавлення усієї шихти робили витримку з підведеним живленням для завершення відновних реакцій у шлаковій ванні і досягнення більш повного розділення металу і шлаку. По завершенні плавки продукти виливали з тигля в металеву форму, зважували та відбирали проби для хімічного аналізу.

У лабораторних умовах було проведено серію плавок для експериментального вивчення особливостей відновного електрошлакового процесу. У табл. 1 і табл. 2 представлено склади шихти та хімічний склад отриманого металу для п'яти лабораторних плавок.

Таблиця 1 – Склад шихти під час лабораторних плавок, г

Експеримент	V ₂ O ₅	Al	Fe	CaF ₂	Флюс типу АНФ-28	Разом
10	400	200	50	20	100	770
11	200	100	50	20	100	470
12	500	170	50	20	100	840
13	500	140	50	70	100	860
14	510	140	50	150	–	850

Таблиця 2 – Отриманий хімічний склад металу, % мас.

Експеримент	Al	Si	Ti	V	Fe
10	14,7	2,51	1,63	41,38	38,48
11	7,21	1,43	–	24,45	62,35
12	4,17	2,66	0,64	65,15	25,45
13	7,38	4,0	0,44	61,29	23,03
14	11,0	3,5	–	67,00	15,00

Експериментальні плавки в невеликому об'ємі (до 1 кг) на установці УШ-114 дозволили відрегулювати склад шихти для отримання шлаку з необхідними густиною та електричним опором, щоб забезпечити належний перебіг процесу відновлення та гарне розділення шлаку і металу. Оскільки об'єм розплаву був невеликим, а тривалість плавлення шихти не перевищувала 5 хвилин, швидке охолодження розплаву під час плавок негативно впливало на повноту відновлення.

На підставі даних, отриманих під час лабораторних експериментів, було розроблено шихтову суміш для виплавки ферованадію за електрошлаковою технологією в більшому об'ємі на печі типу А-550 (табл. 3).

Таблиця 3 – Склад шихти для відновної плавки на печі А-550, %

V_2O_5	Al	Fe	CaF_2	CaO	Разом
55,1	23	5,1	1,1	15,7	100

Співвідношення шлакоутворювальних компонентів у шихті обирали так, щоб на початку плавки отримати рідку шлакову ванну, утворену з CaF_2 і CaO, а в подальшому, по мірі надходження в шлак Al_2O_3 , вміст CaO у шлаку підтримувати на рівні 48-53 %.

Під час плавки шихта плавилась досить швидко, але без вираженого піроефекту. Тривалість періоду проплавлення шихти склала 16 хвилин. Далі ще 4 хвилини шлакову ванну витримували під струмом. Після завершення плавки продукти повністю злились з тигля в сталеву форму.

Вихід процесу складався з 7,15 кг металу та 15,9 кг шлаку. Загальна маса вихідної шихти становила 23,6 кг. Втрати за рахунок викидів і випаровування склали 0,55 кг. Вилучення ванадію в метал склало 86 %. Хімічний склад отриманого сплаву наведено в табл. 4. Витрата електроенергії склала 1,958 кВт-год на кілограм отриманого металу.

Таблиця 4 – Хімічний склад отриманого сплаву, % мас.

Al	Si	Ti	V	Mn	C	Fe
1,67-2,93	0,6-1,17	0,3	72,68-74,27	0,08-0,11	2,08	21,44-21,69

Слід зазначити, що високий вміст вуглецю в металі є наслідком здійснення процесу в графітовому тиглі. Ведення процесу в тиглі з вогнетривкою футерівкою виключає надмірне навуглецювання сплаву.

Затверділий шлак мав сірий колір і волокнисту структуру та містив 4-6 % V_2O_5 , 52-59 % Al_2O_3 , 32-36 % CaO . Середній вміст ванадію в шарі шлаку збільшувався знизу вгору по висоті від 1,12 % в нижніх шарах (близько кордону «шлак-метал») до 1,79 % в середніх об'ємах, і до 2,15 % поблизу поверхні «шлак-атмосфера».

Дослідження зразків шлаку під електронним мікроскопом виявило поблизу межі «шлак-метал» наявність чисельних вкраплень металу середнім розміром близько 125 нм, які складаються з ванадію і алюмінію (до 1-2 %). Товщина шару шлаку, збагаченого металом, становить приблизно 8 мм. Хімічний аналіз шлаку в цій зоні показав, що він складається переважно з оксидів кальцію та алюмінію, і незначної кількості оксиду ванадію. В середніх об'ємах шару шлаку вкраплень металу менше. Вони менші за розміром (до 70 нм) та містять більший відсоток алюмінію. У поверхні «шлак-атмосфера» середній розмір вкраплень металу становить 10 нм, а вміст алюмінію в них близько 4 %.

Майже всі виявлені в шарі шлаку металеві вкраплення за хімічним складом складаються з ванадію і невеликої кількості алюмінію. Вони практично не містять домішок заліза, що свідчить про те, що відновлення ванадію в основному відбувається на краплях алюмінію. Краплі заліза, які мають більшу густину, вочевидь швидше відокремлюються від шлаку. Тож рух і коагуляція крапель металу в шарі шлаку відіграють значну роль у розділенні продуктів плавки і формуванні сплаву.

Подальші дослідження у дослідно-промислових умовах на плавильному агрегаті з тиглем більшого об'єму показали, що тривалість витримки шлакової ванни під струмом після повного проплавлення шихти впливає на ступінь відновлення пентаоксиду ванадію зі шлаку і відповідно на ступінь вилучення ванадію у сплав. Так, за витримки тривалістю 10 хв кінцевий вміст V_2O_5 у шлаку становив 11,36 %, за витримки 15-20 хв він становив вже 4,36-5,11 %. Після алюмотермічної плавки без витримки вміст V_2O_5 у шлаку складав 21,57 %.

На підставі результатів проведених досліджень була розроблена і впроваджена технологія отримання в умовах відновної електрошлакової плавки ферованадію, хімічний склад якого відповідає маркам ФВд50, ФВд60 і ФВд80.

Література

1. The International Energy Agency (IEA) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iea.org/energy-system/electricity>. – Назва з екрану.
2. The International Energy Agency (IEA) [Електронний ресурс]. – Electricity 2024: Analysis and forecast to 2026. – 2024. – 170 с.
3. BBC [Електронний ресурс] / Michael Marshall. – The UK coal-fired power station that became a giant battery. – 30 вересня 2024 р. – Режим доступу: <https://www.bbc.com/future/article/20240927-how-coal-fired-power-stations-are-being-turned-into-batteries>. – Назва з екрану.
4. Carbon Brief [Електронний ресурс] / Molly Lempriere. – ‘Significant shift’ away from coal as most new steelmaking is now electric. – 18 липня 2024 р. – Режим доступу: <https://www.carbonbrief.org/significant-shift-away-from-coal-as-most-new->
5. EN Trust Solutions Group [Електронний ресурс]. – High temperature steam turbine rotors. – 2018. – Режим доступу: <https://tgadvisers.com/high-temperature-steam-turbine-rotors/>. 138
6. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє [Електронний ресурс] / Базеєв Є.Т., Плачкова С.Г., Плачков І.В., Дунаєвська Н.І. та ін. – 2012. – Режим доступу: <http://energetika.in.ua/ua/>.
7. TM Total Materia [Електронний ресурс]. – Electroslag Remelting Process: Part One. – 2008. – Режим доступу: <https://www.totalmateria.com/en-us/articles/electroslag-remelting-process-1/>.
8. ATS Metalurji. ESR – Electro Slag Remelting Plant [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.atsmetalurji.com/portfolio/esr/>.
10. CivMats. Different Melting Methods for High-Quality Stainless Steels: VIM, ESR & VAR [Електронний ресурс]. – 2023. – Режим доступу: <https://www.civmats.com/news/news84/news84.HTML>.
11. Arh B., Podgornik B., Burja J. Electroslag remelting: A process overview / Materiali in Tehnologije. – 2016. – Vol. 50, № 6. – P. 979. – Institute of Metals Technology.
12. Методы испытаний стали и сплавов на электросталеплавильных установках. – М. : Стандартинформ. – 2001. – 30 с.

13. ГОСТ 30756-2001 (ДСТУ 4025-2001). Флюсы для электрошлаковых технологий. Общие технические условия. – ИПК Издательство стандартов. 2005. – 8 с.
14. Система електронного забезпечення навчання ЗНУ [Електронний ресурс]. – Лекція №2. Теоретичні особливості фізико-хімічних процесів сталеплавильного виробництва. – 8 с. – Режим доступу: <https://moodle.znu.edu.ua/mod/resource/view.php?id=218901>. – Назва з екрану.
15. Mills K.C., Kenneth C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags. ISIJ International. – 1993. – P. 148–155.
16. Mills K.C., Yuan L., Jones R.T. Estimating the physical properties of slags. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2011. – P. 649–658.
17. Mills K.C. et al. Equations for the Calculation of the Thermo-physical Properties of Stainless Steel. – 2004. – 1668 с. .
18. Брем В.В. Вплив добавок на в'язкість фторидно-оксидних розплавів. / Брем В.В., Кожухар В.Я., Дмитренко І.В. – Одеса: НТУ "ХПІ". – 2010.
19. Р.Ю. Піпенко, І.В. Касьяненко. Удосконалення технології виготовлення роторів турбін великої потужності [Електронний ресурс] – <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/ee28b4c9-00d9-49a2-8510-0ac56787146f/content>.
20. F. Abe National Institute for Materials Science. New martensitic steels.
21. U. Kern et al. The european cost536 project for the development of new high temperature rotor materials.
22. Назюта Л.Ю.К, Вопросы О Раскислительной Способности Бора И Ее./ Назюта Л.Ю.; Федорова Е.В.; Хавалиц Ю.В. – 2017. – 37 с..
23. Назюта Л.Ю, Особенности микролегирования бором при выплавке. Назюта Л.Ю; Тихонюк Л.С.; Костыря И.Н.; Хавалиц Ю.В.. – Металл и литье Украины. – 2018. – № 3-4 – 298-299 с. .
24. I. Ortlepp, W. Bleck. Boron in Heat-Treatable Steels: A Review Mamta Sharma.
25. Zhu N. Q., et al. Coarsening of M₂₃C₆ Precipitates in an Fe-Cr-C Ternary Alloy // Iron and Steel Research International. – 2012. – Vol. 19, № 9. – 15с.

26. Rashidi M. Development of a new generation of creep resistant 12% chromium steels: Microstructure of Z-phase strengthened steels. – Semantic Scholar, 2017. – 86 с.

27. Kim D. S. Manufacturing of 9CrMoCoB Steel of Large Ingot with Homogeneity by ESR Process / D. S. Kim, G. J. Lee, M. B. Lee, J. I. Hur, J. W. Lee // Proceedings of International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting 2015 (LMPC2015) // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 143. – Article 012002. – DOI: 10.1088/1757-899X/143/1/012002.

28. Peng L., Jiang Z., Geng X. Design of ESR Slag for Remelting 9CrMoCoB Steel under Simple protective Ar Gas // Metals. – 2019. – N9, 1300. – P1-13; doi:10.3390/met9121300.

29. Peng L., Jiang Z., Geng X. Design of ESR slag for remelting 9CrMoCoB steel through experiments and thermodynamic calculations // Calphad. – 2020. – V.70. – 101782; doi:10.1016/j.calphad.2020.101782.

30. Dong Y.W., Jiang Z.H., Cao, Y.L., Zhang H.K., Shen H.J. Effect of MgO and SiO₂ on surface tension of fluoride containing slag. J. Cent. South Univ. 2014, 21, 4104-4108.



ABSTRACT. The study investigates the electro-aluminothermic process for producing ferrovanadium by reducing vanadium pentoxide in a molten slag layer. A series of laboratory melts were conducted on USh-114 and A-550 furnaces to optimize the charge composition, slag chemistry, and process conditions. It was established that electroslag melting ensures efficient vanadium reduction, minimal metal losses, and high-quality alloy production. The technology has been implemented to produce ferrovanadium grades FVd50, FVd60, and FVd80.

KEYWORDS: ferrovanadium, electro-aluminothermic process, vanadium pentoxide, slag, vanadium reduction.