

Изобретение относится к производству черных металлов, в частности к выплавке качественных сталей в электропечах.

В настоящее время в отвалах ГРЭС, работающих на мазуте марок 40 и 100, накоплено высокосернистых зольных отходов, содержащих 10 тыс. тонн окиси ванадия, в пересчете на золу 30 тыс. тонн.

Ежегодно в топках ГРЭС сжигается 100 млн. тонн мазута, содержащих 480 тыс. тонн окислов ванадия, т.е. может быть уловлено 1,5 млн. тонн зольных отходов. При улавливании золы, улетающей в трубу, ее количество, а следовательно, и объем обрабатываемой стали может быть увеличен в 5-6 раз.

Известен наиболее близкий по технической сущности и достигаемому эффекту способ выплавки ванадийсодержащей стали [1], который включает завалку шихты, плавление, окисление расплава, скачивание окислительного шлака, легирование стали путем присадки ванадиевого шлака с последующим восстановлением ванадия из окислов с помощью восстановителя.

Применяется ванадиевый шлак по ТУ 14-11-178-79, который содержит до 25% V₂O₅ и 0,06% серы.

Однако этот способ не может быть применен для легирования стали ванадием путем его восстановления из зольных отходов ГРЭС следующего состава, мас. %: Fe - 15-20; V₂O₅ - 25-35; NiO - 5-9; SiO₂ - 3-5; CaO - 1-2; MgO - 2-6; MnO - 0,1-0,3; K₂O - 0,2-0,6; Na₂O - 8-12; сера - 5-9 из-за насыщения металла серой.

В основу изобретения поставлена задача: совершенствовать способ производства ванадийсодержащей стали при использовании для легирования стали зольных отходов ГРЭС путем наводки шлака с основностью, препятствующей переходу серы из зольных отходов в металл, и восстановления ванадия из его окислов, находящихся в зольных отходах.

Поставленная задача решается следующим образом. В способе, включающем завалку шихты, плавление, окисление расплава, скачивание окислительного шлака, присадку материалов, содержащих окислы ванадия и восстановитель, после скачивания окислительного шлака на зеркало металла присаживают шлакообразующие: шамотный бой, известь и плавиковый шпат в соотношении 6:3:1 и в количестве 5-15 кг/т стали, а после расплавления шлакообразующих вводят зольные отходы ГРЭС в количестве 10-50 кг/т стали при соотношении шлакообразующих и зольных отходов 0,3-0,5, выдерживают расплав 3-5 мин, после чего повышают на 10-20% тепловую нагрузку печи и поддерживают ее в течение 3-5 мин, затем дают восстановитель.

Сущность предлагаемого способа заключается в следующем: после проведения окислительного периода плавки производят скачивание окислительного печного шлака, металл раскисляют ферросилицием из условия получения в металле ~0,15% Si-и присаживают шамотный бой, известь и плавиковый шпат в соотношении 6:3:1 для наводки шлака с низкой основностью, который будет существенно препятствовать переходу серы в металл в момент присадки и выдержки в печи высокосернистых зольных отходов ГРЭС.

С учетом того, что в зольных отходах ГРЭС сера находится в виде сульфатов (в соединениях с ванадием, железом и никелем) при нагреве зольных отходов до температуры свыше 900°C и последующем их плавлении сера удаляется в газовую фазу. Улучшению условий удаления серы в газовую фазу и восстановления ванадия способствует также расфредоточенная присадка в печь зольных отходов.

Соотношение 6:3:1 совместно с кремнеземом, обеспечивает получение шлака с основностью 0,5-0,8 и с вязкостью 0,5 Пз, которая не препятствует переходу в металл восстанавливающих королек ванадия. При изменении соотношения в сторону увеличения основности шлака выше 0,8 наблюдается переход серы в металл в результате повышения ее активности, а при изменении соотношения в сторону уменьшения основности менее 0,5 увеличивается вязкость образующегося шлака до 1,5-2,0 Пз, в результате чего в нем запутываются корольки лигатуры и уменьшается степень ее усвоения.

Соотношение 0,3-0,5 регламентирует массу шлака и зольных отходов, поскольку даже при благоприятных физико-химических свойствах шлака (основности 0,5-0,8) увеличение массы присаживаемой золы (соотношение 0,3) приведет к насыщению металла серой, т.к. шлак не обеспечивает защитной роли, а при увеличении массы шлама (соотношение больше 0,5) ухудшает процесс перехода королек ванадиевого сплава, т.к. он запутывается в его большей массе.

Количество зольных отходов ГРЭС (10-15) кг/т выбирается из условия введения в сталь ванадия в количестве 0,15-0,85%.

Расход зольных отходов ГРЭС 10 кг/т при 80% усвоении обеспечивает введение в сталь 12Х1МФ (ТУ 14-1-1529-84) не менее 0,15% ванадия, а расход зольных отходов 50 кг/т позволяет ввести в сталь ЭИ - 414-ПВ (ТУ-129-14-86) 0,85% ванадия.

Уменьшение зольных отходов (менее 10 кг/т) или их увеличение более 50 кг/т приводит к браку по химсоставу (в первом случае ванадий ниже 0,15%, а во втором - выше 0,85%).

Количество восстановителя (алюминиевый порошок, ферросилиций, силикокальций, отсеб алюминиевой стружки) выбирается из условия полного восстановления ванадия из его окислов, которое на 10% должно превышать стехиометрическое соотношение в реакции восстановления окислов ванадия указанными восстановителями.

Соотношение 1,5:1 соответствует составу 60% зольных отходов ГРЭС и 40% отсебов алюминиевой стружки, а соотношение 3:1 соответствует 80% зольных отходов ГРЭС и 20% алюминиевого порошка.

При использовании в качестве восстановителя ферросилиция или силикокальция соотношение будет иметь промежуточные между 1,5 и 3,0 значения. При изменении соотношения, например, уменьшении алюминиевого порошка менее 20% и отсебов алюминиевой стружки менее 40% снижается степень восстановления ванадия из его окислов, а увеличение расходов алюминиевого порошка более 20% и отсебов алюминиевой стружки более 40% нецелесообразно, т.к. это не приводит к дальнейшему увеличению степени восстановления ванадия.

Отношение масс наводимого шлака (из шамотного боя, извести и плавикового шпата) и зольных отходов ГРЭС 0,3-0,5 определено из условия эффективной защиты металла от перехода в него серы из

зольных отходов. При расходе зольных отходов ГРЭС 10 кг/т масса наводимого шлака должна быть 5 кг/т (соотношение 0,5), а при расходе зольных отходов ГРЭС 50 кг/т масса наводимого шлака должна составлять 15 кг/т (отношение 0,3).

При отношении меньше 0,3 не обеспечивается необходимая защита металла от перехода в него серы из зольных отходов (часть серы переходит в металл), а увеличение отношения более 0,5 ухудшает условия шлакообразования.

Время выдержки зольных отходов в печи до ввода восстановителя 3-5 мин определено из условия эффективного удаления серы из зольных отходов. При выдержке меньше 3 мин не обеспечиваются условия для полного удаления серы из зольных отходов (часть серы остается в золе), а увеличение времени выдержки более 5 мин ухудшает условия шлакообразования из-за спекания золы.

Кратковременное повышение на 10-20% тепловой нагрузки способствует интенсивному прогреву и плавлению зольных отходов ГРЭС, а также формированию жидкоподвижного хорошо нагретого шлака, что создает благоприятные условия, необходимые для развития восстановительной реакции ванадия (аналогично восстановительной реакции марганца см. Трубин К.Г., Ойке Г.Н., Металлургия стали, 1964 г. стр.42).

Кратковременное повышение тепловой мощности менее чем на 10% не обеспечивает эффективного нагрева зольных отходов ГРЭС и кратковременное превышение тепловой мощности более 20% не целесообразно, так как это приводит к повышенному угару раскислителей. Уменьшение времени нагрева менее 3 мин не обеспечивает быстрого прогрева и расплавления зольных отходов ГРЭС, а его увеличение более 5 мин приводит к нерациональному удлинению плавки.

Применение заявляемого способа иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Выплавку стали 12Х1МФ производят в 100 т электросталеплавильной печи. После проведения окислительного периода из печи скачивают окислительный печной шлак. На зеркало металла присаживают 3 кг/т 65% ферросилиция (из расчета получения в металле 0,15% кремния), 3 кг/т шамотного боя, 1,5 кг/т извести и 0,5 кг/т плавикового шпата. После расплавления присадок шлакообразующих материалов, основность шлака которого составила 0,5, в печь рассредоточено присаживают зольные отходы ГРЭС в количестве 10 кг/т, увеличивают на 20% тепловую нагрузку печи, в течение 5 мин, а затем вводят отсеvy алюминиевой стружки 6 кг/т.

После выдержки 5-7 мин в печь присаживают ферросплавы из расчета получения среднезаданного содержания элементов.

Одновременно в печь присаживают (20-25) кг/т извести и плавиковый шпат (3-5) кг/т. После расплавления шлакообразующих в ванну присаживают раскислительные шлаки. Содержание ванадия в металле составило 0,18%. Длительность плавки составила 4,2 ч.

Пример 2. Выплавку стали 12Х1МФ производили по технологии, описанной в примере 1, с тем отличием, что после присадки зольных отходов увеличивали на 15% тепловую нагрузку печи в течение 4 мин. Содержание ванадия в металле составило 0,18%. Длительность плавки составила 4,24 ч.

Пример 3. Выплавку стали 12Х1МФ производили по технологии описанной в примере 1, с тем отличием, что после присадки зольных отходов на 10% увеличили тепловую нагрузку печи в течение 3 мин. Содержание ванадия в металле составило 0,18%. Длительность плавки составила 4,25 ч.

Пример 4. Выплавку стали 12Х1МФ производили по технологии, описанной в примере 1, с тем отличием, что после присадки зольных отходов тепловая нагрузка печи соответствовала технологической инструкции. Содержание ванадия в металле составило 0,18%. Длительность плавки составила 4,4 ч. Степень усвоения ванадия составляет 99,9%.

Исследование заготовки (круг 160 мм), полученной при прокатке слитков опытных плавов, показало, что металл соответствует требованиям ТУ 14-1-1529-84.