



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 39731

(13) C2

(51) 7 C22C33/04, C22B7/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВАНАДІЄВМІСНОГО ФЕРОСПЛАВУ

1

(21) 2001010465

(22) 22 01 2001

(24) 16 08 2004

(46) 16 08 2004, Бюл. №8, 2004р

(72) Коростін Анатолій Дмитрович, Новик Анатолій Матвійович, Прохоренко Кім Кіндратович, Фаррахутдінов Фірдавіс Ягудінович, Худик Богдан Іванович, Шуляковський Геннадій Францович, Шевченко Вера Ніколаєвна, RU

(73) Медекспертс Лімітед, CY

(56) SU 765384 A1, 23 09 1980

SU 652234 A1, 15 03 1979

SU 1613503 A1, 15 12 1990

RU 2105073 C1, 20 02 1998

RU 2020180 C1, 30 09 1994

RU 1665707 C, 10 05 1995

US 4256487 A, 17 05 1981

US 4165234 A, 21 08 1979

GB 417081 A, 27 09 1934

2

GB 1165487 A, 01 10 1969

(57) Спосіб одержання ванадієвмісного феросплаву, що передбачає нагрів шихти з мінерального матеріалу в присутності вуглецю, її плавлення, відділення розплаву металовмісного матеріалу від шлакового ванадієвмісного розплаву і відновну обробку шлакового розплаву кремнієвмісним матеріалом, який відрізняється тим, що вуглець вводять в шихту в кількості 15-30% від її маси, крім того в шихту додатково вводять феросиліцій в кількості 5-10% від її маси, після плавлення шихти та відділення утвореного розплаву металу проводять відновну обробку шлакового розплаву введенням у зазначений шлаковий розплав суміші феросиліцію з силікокальцієм при співвідношенні їх мас, відповідно, 3 1-10 1 і загальній масі суміші 10-20% відносно ванадієвмісного компонента шихти з повторним нагрівом модифікованого шлакового розплаву

Вінахід відноситься до пірометалургії, і може бути використаний у виробництві феросплавів

Відомі способи одержання ванадію з мінеральних матеріалів техногенного походження - шлаків, шлаків, золи, пеків і інш. Ряд способів заснований на вилужнюванні хімічних сполук ванадію з вихідної сировини і подальшому термохімічному відновленні цих солей, що призводить до формування ванадієвмісних феросплавів

Вилужнювання солей ванадію здійснюється різними гідрометалургічними способами. Згідно з способом, описаним Patting S., Makheri T.K., Gupta C.U. Met. Trans., 1984, 814, №1-4, pp 133-135, внаслідок вилужнювання солей ванадію утворюються луги, з яких виділяють ванадат заліза. З останнього шляхом алюмотермічної обробки отримують ферованадій

Також відомий спосіб легування сталі ванадієм, наявним у ванадієвмісному конверторному шлаку (А.А. Смирнов і др. Ванадій, содержащий легирующие материалы и эффективность их использования. М., Экспресс-информация ЦНИИИ и ТЭИЧМ, 1986)

Найбільш близьким за технічною суттю до заявленого є спосіб одержання лігатури з відходів виробництва ферованадію, А.С. СРСР 1739668,

кл. C22C33/04, що передбачає завантаження, нагрів і плавлення шихти з мінерального матеріалу в присутності вуглецю, відділення розплаву металовмісного матеріалу від шлакового ванадієвмісного розплаву. Потім здійснюють злив розплаву металовмісного матеріалу. Далі передбачений злив шлаку і його подальша відновна обробка 75%-м феросиліцієм, взятим у кількості 2-5% від маси шихти, а також природним газом

Даний спосіб дозволяє отримувати ванадієвмісні феросплави, але він має недоліки, в тому числі зумовлені використанням природного газу. До числа зазначених недоліків відносяться

- необхідність додаткового обладнання для продування природним газом розплаву в печі (фурми, контрольно-вимірювальна і запорно-регулююча апаратура),

- недостатність використання відновного потенціалу природного газу, зумовлена зниженням спорідненості водню до кисню оксидів металів при високих температурах електроплавлення

Істотним загальним недоліком відомих способів, і це є причиною, перешкоджаючою досягненню очікуваного технічного результату, є можливість отримання лише багатоконпонентних феросплавів, які, крім ванадію, містять підвищені кількості

C2

(13)

39731

(11)

UA

(19)

марганцю, заліза, хрому та інших металів

У основу винаходу поставлена задача в способі одержання ванадійвмісного феросплаву, шляхом зміни параметрів процесу та їх послідовності, а також введення нових операцій, досягнути роздільного отримання ферованадію, що має високу концентрацію ванадію, та феросплавів, що мають мінімальну концентрацію ванадію

Зазначена задача вирішується тим, що в способі одержання ванадійвмісного феросплаву, що передбачає нагрів шихти з мінерального матеріалу в присутності вуглецю, її плавлення, відділення розплаву металевмісного матеріалу від шлакового ванадійвмісного розплаву і відновний обробці шлакового розплаву кремнійвмісним матеріалом, згідно з винаходом, вуглець вводять в шихту в кількості 15-30% від її маси, крім того в шихту додатково вводять феросіліцій в кількості 5-10% від її маси, після плавлення шихти та відділення утвореного розплаву металу проводять відновну обробку шлакового розплаву введенням у зазначений шлаковий розплав суміші феросіліцію з сілікокальцієм при співвідношенні їх мас, відповідно, 3:1-10:1 і загальній масі суміші 10-20% відносно ванадійвмісного компонента шихти з повторним нагрівом модифікованого шлакового розплаву

Звичайно ванадій входить до складу конверторних шлаків, що утворюються при переділі ванадійвмісного чавуна, до складу мазутної золи, пеків, шлаків хімічних виробництв і т.ін. Для отримання феросплавів з високим вмістом ванадію в печі необхідно відновити і відділити від ванадію максимальну кількість заліза та інших металів шихти. При плавленні нагрітої шихти в електропечі в присутності вуглецю та кремнію відбувається відділення металу від шлаку, в якому і міститься практично весь ванадій шихти. Метал, що отриму-

ється, зливають в ківш і далі розливають у відливки (злитки). Рідкий шлак піддають металотермічній обробці сумішшю феросіліцію з сілікокальцієм. Якість такої суміші залежить від складу шлаку і становить 10-20% від ванадійвмісного компонента шихти. Після перемішування шлаку з сумішшю і спільного плавлення проводять роздільний злив ванадійвмісного матеріалу і шлаку. Ванадійвмісний матеріал, що являє собою феросілікованадій із вмістом ванадію 50% і вище, розливають у виливниці. При необхідності отримання ферованадію проводять додаткову обробку феросілікованадію технічним п'ятиокисом ванадію. Обробку можна здійснювати у печі або в ковші. Шлак, що утворився після отримання ферованадію з феросілікованадію, за допомогою технічного п'ятиокису ванадію вводять в шихту, яку плавлять для відділення більш важких металів від легкого за вагою ванадійвмісного шлаку. Відвальний шлак, що утворився після отримання феросілікованадію, може бути підданий переробці на будівельні матеріали

Приклад конкретного виконання. Зазначені вище параметри способу, що заявляється, спочатку були уточнені шляхом відповідного моделювання основних термохімічних реакцій. Далі цей спосіб і параметри, при яких він реалізується, були підтверджені в лабораторних умовах в електропечі потужністю 200КВА. В печі плавляли золу, що утворюється на теплоелектростанціях при спаленні мазуту. Склад золи: 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4,5%NiO, 0,5%MnO, 20%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7%(CaO+MgO), 4%S, 10%C, 20%SiO<sub>2</sub>, 6%(K,Na)<sub>2</sub>O, 7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Метал відділяли від шлаку шляхом роздільного їх зливу. Було проведено п'ять лабораторних плавок в присутності кремнію з різним доданням вуглецю, що представлені в таблиці 1

Таблиця 1

№ плавки	Вміст вуглецю в шихті, %	Вміст, мас %, після розплавлення			
		в шлаку		в металі	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	V	Ni
1	0	25	19	0,0	38
2	5	28	16	0,1	31
3	10	31	12	0,2	28
4	15	32	9	0,3	27
5	20	27	9	0,1	34

З таблиці видно, що оптимальний вміст вуглецю в шихті має становити 5-15%

Шлак, що залишився (23% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16%FeO, 4%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19% SiO<sub>2</sub>, 36%CaO, 2%S) відновлювали феросіліцієм (ФС-65) в суміші з сілікокальцієм (КаСи15)

Таблиця 2

№ плавки	Витрати, мас %		Відновлений ванадій, %
	ФС65	КаСи 15	
1	-	-	60
2	100	0	65
3	90	10	75
4	80	20	85
5	70	30	82

Дані, наведені в таблиці 2, свідчать про доцільність введення у шлаковий розплав феросіліцію (ФС-65) в суміші з сілікокальцієм (КаСи-15)

Після лабораторної перевірки спосіб був реалізований в електропечі ДСП - 3. В якості ванадійвмісної сировини використовували золу наведеного вище складу. Печ завантажували флюс (вапняк) (1,5т) та золою (≈ 1,7т)

Засипали 200кг коксу і 100кг ФС-45. На суміш опускали електроди печі, запалили електричну дугу та здійснювали плавлення шихти. Після утворення розплаву шихти і припинення відкритих дугових розрядів знижували напругу на електродах, силу струму збільшували та нагрівали розплав в печі до температури вище 1500°C. По завершенні процесів плавлення і нагріву розплаву плавку ви-

пускали по жолобу в стопорний ківш. До моменту випуску в печі сформувалися розплав металу (0,15т сплаву заліза з 28% Ni) і шлаку (23%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16%FeO, 30%CaO, 19%SiO<sub>2</sub>, 5%MgO, 2%S, 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Метал через розливний стакан зливали до виливниці. При появі шлаку стопором перекрили розливний стакан, і ківш повернули краном до печі, з якої випустили розплав.

Одночасно в цю піч на дно засипали суміш з 150кг Фс-65 і 50кг КаСн-15. Після зазначених операцій в піч, при прибраному склепінні, злили з ковша шлак. На піч опустили склепіння, опустили в шлак електроди, подали напругу і протягом 10хв нагрівали шлак. При досягненні температури шла-

ку вище 1500°C, зформовані розплави злили з печі в ківш. З ковша розплави злили в виливницю, де сталося розділення металу та шлаку. Після вихолодження розплавів шлак відділили від металу. Отриманий метал мав наступний склад: 48%V, 15%Si, 2%Mn, 0,5%Ni, 2%Cr, 0,09%Zr, 0,08%S. Кількість металу - 250кг.

Склад шлаку: 50%CaO, 40%SiO<sub>2</sub>, 8%MgO, 2%S.

Таким чином, як впливає з приведених вище фактичних даних, винахід дозволяє досягнути роздільного отримання ферованадію з суттєво високою концентрацією ванадію і феросплаву з мінімальною концентрацією ванадію.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВАНАДІЄВМІСНОГО ФЕРОСПЛАВУ

(21) 2001010465

(22) 22.01.2001

(24) 15.06.2001

(46) 15.06.2001, Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Коростін Анатолій Дмитрович, Новик Анатолій Матвійович, Прохоренко Кім Кіндратович, Фарахутдінов Фірдавіс Ягудінович, Худик Богдан Іванович, Шуляковський Геннадій Францович, Шевченко Вера Ніколаєвна, RU

(73) НОВИК АНАТОЛІЙ МАТВІЙОВИЧ, ХУДИК БОГДАН ІВАНОВИЧ, ШУЛЯКОВСЬКИЙ ГЕННАДІЙ ФРАНЦОВИЧ

(57) Спосіб одержання ванадієвмісного феросплаву, що передбачає нагрів шихти з мінерального матеріалу в присутності вуглецю, її плавлення,

відділення розплаву металовмісного матеріалу від шлакового ванадієвмісного розплаву і відновній обробці шлакового розплаву кремнієвмісним матеріалом, який відрізняється тим, що вуглець вводять в шихту в кількості 15 - 30% від її маси, крім того в шихту додатково вводять феросиліцій в кількості 5 - 10% від її маси, після плавлення шихти та відділення утвореного розплаву металу проводять відновну обробку шлакового розплаву введенням у зазначений шлаковий розплав суміші феросиліцію з силікокальцієм при співвідношенні їх мас, відповідно, 3 : 1 - 10 : 1 і загальній масі суміші 10 - 20% відносно ванадієвмісного компонента шихти з повторним нагрівом модифікованого шлакового розплаву

Винахід відноситься до пірометалургії і може бути використаний у виробництві феросплавів.

Відомі способи одержання ванадію з мінеральних матеріалів техногенного походження - шлаків, шлаків, золи, пеків і інш. Ряд способів заснований на вилужуванні хімічних сполук ванадію з вихідної сировини і подальшому термохімічному відновленні цих солей, що призводить до формування ванадійвмісних феросплавів.

Вилужування солей ванадію здійснюється різними гідрометалургічними способами. Згідно з способом, описаним Patting S., Makheri T.K., Gupta C.U. Met. Trans., 1984, 814, № 1-4, pp.133-135, внаслідок вилужування солей ванадію утворюються луи, з яких виділяють ванадат заліза. З останнього шляхом алюмотермічної обробки отримують ферованадій.

Також відомий спосіб легування сталі ванадієм, наявним у ванадійвмісному конверторному шлаку. (А.А. Смирнов и др. Ванадийсодержащие легирующие материалы и эффективность их использования М., Экспресс-информация ЦНИИИ и ТЭИЧМ, 1986).

Найбільш близьким за технічною суттю до заявлюваного є спосіб одержання лігатури з відходів виробництва ферованадію, пат. РФ № 1739668, кл. С 22 С 33/00, 1989 р., що передбачає завантаження, нагрів і плавлення шихти з мінерального матеріалу в присутності вуглецю, від-

ділення розплаву металовмісного матеріалу від шлакового ванадійвмісного розплаву. Потім здійснюють злив розплаву металовмісного матеріалу. Далі передбачений злив шлаку і його подальша відновна обробка 75%-м феросиліцієм, взятим у кількості 2 - 5% від маси шихти, а також природним газом.

Даний спосіб дозволяє отримувати ванадійвмісні феросплави, але він має недоліки, в тому числі зумовлені використанням природного газу. До числа зазначених недоліків відносяться:

- необхідність додаткового обладнання для продування природним газом розплаву в печі (фурми, контрольно-вимірювальна і запорно-регулююча апаратура);

- недостатність використання відновного потенціалу природного газу, зумовлена пониженням спорідненості водню до кисню оксидів металів при високих температурах електроплавлення.

Істотним загальним недоліком відомих способів, і це є причиною, перешкоджаючою досягненню очікуваного технічного результату, є можливість отримання лише багатокомпонентних феросплавів, які, крім ванадію, містять підвищені кількості марганцю, заліза, хрому та інших металів.

У основу винаходу поставлена задача в способі одержання ванадійвмісного феросплаву, шляхом зміни параметрів процесу та їх послідовності, а також введення нових операцій, досягнути роз-

дільного отримання ферованадію, що має високу концентрацію ванадію, та феросплавів, що мають мінімальну концентрацію ванадію.

Зазначена задача вирішується тим, що в способі одержання ванадійвмісного феросплаву, що передбачає нагрів шихти з мінерального матеріалу в присутності вуглецю, її плавлення, відділення розплаву металоамісного матеріалу від шлакового ванадійвмісного розплаву і відновній обробці шлакового розплаву кремнійвмісним матеріалом, згідно з винаходом, вуглець вводять в шихту в кількості 15 - 30% від її маси, крім того в шихту додатково вводять феросіліцій в кількості 5 - 10% від її маси, після плавлення шихти та відділення утвореного розплаву металу проводять відновну обробку шлакового розплаву введенням у зазначений шлаковий розплав суміші феросіліцію з сілікокальцієм при співвідношенні їх мас, відповідно, 3:1 - 10:1 і загальній масі суміші 10 - 20% відносно ванадійвмісного компонента шихти з повторним нагрівом модифікованого шлакового розплаву.

Звичайно ванадій входить до складу конверторних шлаків, що утворюються при переділлі ванадійвмісного чавуна, до складу мазутної золи, пеків, шлаків хімічних виробництв і т.ін. Для отримання феросплавів з високим вмістом ванадію в печі необхідно відновити і відділити від ванадію максимальну кількість заліза та інших металів шихти. При плавленні нагрітої шихти в електропечі в присутності вуглецю та кремнію відбувається відділення металу від шлаку, в якому і міститься практично весь ванадій шихти. Метал, що отримується, зливають в ківш і далі розливають у відливки (злитки). Рідкий шлак піддають металотермічній об-

робці сумішшю феросіліцію з сілікокальцієм. Якість такої суміші залежить від складу шлаку і становить 10 - 20% від ванадійвмісного компонента шихти. Після перемішування шлаку з сумішшю і спільного плавлення проводять роздільний злив ванадійвмісного матеріалу і шлаку. Ванадійвмісний матеріал, що являє собою феросілікованадій із вмістом ванадію 50% і вище, розливають у виливниці. При необхідності отримання ферованадію проводять додаткову обробку феросілікованадію технічним п'ятиокисом ванадію. Обробку можна здійснювати у печі або в ковші. Шлак, що утворився після отримання ферованадію з феросілікованадію, за допомогою технічного п'ятиокису ванадію вводять в шихту, яку плавлять для відділення більш важких металів від легкого за вагою ванадійвмісного шлаку. Відвальний шлак, що утворився після отримання феросілікованадію, може бути підданий переробці на будівельні матеріали.

Приклад конкретного виконання. Зазначені вище параметри способу, що заявляється, спочатку були уточнені шляхом відповідного моделювання основних термохімічних реакцій. Далі цей спосіб і параметри, при яких він реалізується, були підтверджені в лабораторних умовах в електропечі потужністю 200 КВА. В печі плавлять золу, що утворюється на теплоелектростанціях при спаленні мазуту. Склад золи: 20%  $V_2O_5$ ; 4,5%  $NiO$ ; 0,5%  $MnO$ ; 20%  $Fe_2O_3$ ; 1%  $Cr_2O_3$ ; 7%  $(CaO+MgO)$ ; 4%  $S$ ; 10%  $C$ ; 20%  $SiO_2$ ; 6%  $(K, Na)_2O$ ; 7%  $Al_2O_3$ .

Метал відділяли від шлаку шляхом роздільного їх зливу. Було проведено п'ять лабораторних плавок в присутності кремнію з різними доданням вуглецю, що представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

№ плавки	Вміст вуглецю в шихті, %	Вміст, мас. %, після розплавлення			
		в шлаку		в металі	
		$V_2O_5$	$FeO$	V	Ni
1	0	25	19	0,0	38
2	5	28	16	0,1	31
3	10	31	12	0,2	28
4	15	32	9	0,3	27
5	20	27	9	0,1	34

З таблиці видно, що оптимальний вміст вуглецю в шихті має становити 5 - 15%.

Шлак, що залишився (23%  $V_2O_5$ , 16%  $FeO$ ,

4%  $Cr_2O_3$ , 19%  $SiO_2$ , 36%  $CaO$ , 2%  $S$ ) відновлювали феросіліцієм (ФС-65) в суміші з сілікокальцієм (КаСи 15).

Таблиця 2

№ плавки	Витрати, мас. %		Відновлений ванадій, %
	ФС 65	КаСи 15	
1	-	-	60
2	100	0	65
3	90	10	75
4	80	20	85
5	70	30	82

Дані, наведені в таблиці 2, свідчать про доцільність введення у шлаковий розплав феросіліцію (ФС-65) в суміші з сілікокальцієм (КаСи-15).

Після лабораторної перевірки спосіб був реалізований в електропечі ДСП-3. В якості ванадіймісної сировини використовували золу наведеного вище складу. Піч завалювали флюс (вапняк) (1,5 т) та золою ( $\approx$  1,7 т). Засипали 200 кг коксу і 100 кг ФС-45. На суміш опускали електроди печі, запалили електричну дугу та здійснювали плавлення шихти. Після утворення розплаву шихти і припинення відкритих дугових розрядів знижували напругу на електродах, силу струму збільшували та нагрівали розплав в печі до температури вище 1500°C. По завершенні процесів плавлення і нагріву розплаву плавку випускали по жолобу в стопорний ківш. До моменту випуску в печі сформувалися розплав металу (0,15 т сплаву заліза з 28% Ni) і шлаку (23%  $V_2O_5$ , 16% FeO, 30% CaO, 19%  $SiO_2$ , 5% MgO, 2% S, 5%  $Al_2O_3$ ).

Метал через розливний стакан зливали до виливниці. При появі шлаку стопором перекрили

розливний стакан, і ківш повернули краном до печі, з якої випустили розплави.

Одночасно в цю піч на дно засипали суміш з 150 кг ФС-65 і 50 кг КаСи-15. Після зазначених операцій в піч, при прибраному склепінні, злили з ковша шлак. На піч опустили склепіння, опустили в шлак електроди, подали напругу і протягом 10 хв нагрівали шлак. При досягненні температури шлаку вище 1500°C, зформовані розплави злили з печі в ківш. З ковша розплави злили в виливницю, де сталося розділення металу та шлаку. Після вихолодження розплавів шлак відділили від металу. Отриманий метал мав наступний склад: 48% V, 15% Si, 2% Mn, 0,5% Ni, 2% Cr, 0,09% Zr, 0,08% S. Кількість металу - 250 кг.

Склад шлаку: 50% CaO, 40%  $SiO_2$ , 8% MgO, 2% S.

Таким чином, як впливає з приведених вище фактичних даних, винахід дозволяє досягнути роздільного отримання ферованадію з суттєво високою концентрацією ванадію і феросплаву з мінімальною концентрацією ванадію.

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03

