

УДК

Кравченко В.П., Гладких В.А., Аносов О.В., Рубан А.В., Рябцев О.О.
Аналіз якості шихтових матеріалів при виробництві
висококремнистого феросиліцію.

Kravchenko V.P., Gladkikh V.A., Anosov O.V., Ruban A.V., Ryabtsev O.O.
Analysis of the quality of charge materials in the production
of high-silicon ferrosilicon.

Анотація. Феросиліцій виробляють шляхом відновлення кремнію, що міститься у кварциті, твердими вуглецевими відновниками у присутності заліза. Головними компонентами шихти для виробництва феросиліцію є кварцит, вуглецевий відновник та сталева стружка, до яких висуваються жорсткі вимоги по фракції, вмісту шкідливих домішок, електропровідності. Високовідсоткові марки феросиліцію найбільш чутливі до якості відновника. У сучасній металургії відбулись зміни якісних характеристик коксової продукції в наслідок впровадження у доменному виробництві технології пилувугільного палива (ПВП), яке застосовується в доменній плавці як добаєвка, що призвело до зміни вимог до доменного коксу, а саме – необхідності зниження хімічної активності та збільшення гарячої міцності коксу. Таким чином, одним з можливих напрямків оптимізації технології виплавки феросиліцію в умовах АТ "ЗФЗ" є підбір відновлювальних сумішей, що складаються з різних вуглецевмісних матеріалів та задовольняють вимоги феросплавного виробництва щодо співвідношення показників реакційної здатності (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR).
Ключові слова: ФЕРОСИЛІЦІЙ, ШИХТА, ВІДНОВНИК, РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ, ГАРЯЧА МІЦНІСТЬ.

Abstract. Ferrosilicon is produced by reducing the silicon contained in quartzite with solid carbon reducing agents in the presence of iron. The main components of the charge for the production of ferrosilicon are quartzite, carbon reducing agent and steel shavings, which are subject to strict requirements in terms of fraction, content of harmful impurities, and electrical conductivity. High-percentage grades of ferrosilicon are most sensitive to the quality of the reducing agent. In modern metallurgy, there have been changes in the quality characteristics of coke products as a result of the introduction of pulverized coal fuel (PVP) technology in blast furnace production, which is used in the blast furnace as an additive, which has led to changes in the requirements for blast furnace coke, namely, the need to reduce chemical activity and increase hot strength coke. Thus, one of the possible directions of optimization of ferrosilicon smelting technology in the conditions of JSC "ZFZ" is the selection of reducing mixtures consisting of various carbon-containing materials and meeting the requirements of ferroalloy production regarding the ratio of reactivity indicators (CRI) and coke strength after reaction (CSR).

Key words: FERROSILICON, CHARGE, REDUCER, REACTIVITY, HOT STRENGTH.

Вступ. Феросиліцій — сплав кремнію із залізом — широко використовується в металургії насамперед для розкислення та легування під час виробництва майже всіх марок сталі. Крім того, високовідсоткові марки феросиліцію (65 % кремнію і

більше, табл. 1) [1] застосовуються у феросплавній промисловості як відновники в силіко-термічному відновленні цілого ряду елементів (V, W, Mo, Nb та ін.).

Таблиця 1
 Феросиліцій. Загальні технічні умови (ДСТУ 4127:2002)

Марка сплаву	Масова частка елемента, %									
	Si				C	S	P	Al	Mn	Cr
	не більше									
ФС90	від	87	до	95 включно	0,2	0,02	0,04	3,5	0,5	0,2
ФС75	понад	74	»	80 »	0,2	0,02	0,05	3,0	0,5	0,5
ФС70	»	68	»	74 »	0,2	0,02	0,05	2,5	0,5	0,5
ФС65	від	63	»	68 »	0,2	0,02	0,05	2,5	0,5	0,5

Найбільш затребуваними марками є ФС65 та ФС75.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Феросиліцій виробляють шляхом відновлення кремнію, що міститься у кварциті, твердими вуглецевими відновниками у присутності заліза (вуглецевотермічний спосіб). Реальний процес відновлення кремнію включає утворення в якості проміжних продуктів монооксиду карбіду

кремнію. Схематично процес відновлення кремнезему кварциту вуглецем наведено на рис.1.

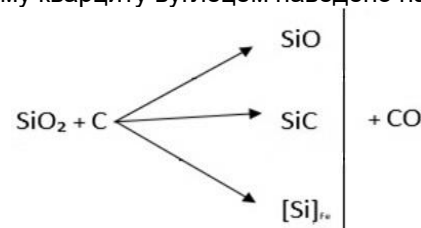


Рисунок 1. Схема процесу відновлення кремнезему кварцитом вуглецем [2].

Залізо сприятливо впливає на перебіг реакції відновлення. Розчиняючи кремній, воно виводить його із зони реакції та сприяє руйнуванню карбїду кремнію. У механізмі реакції відновлення кремнію однаково важливою є участь ряду сполук: SiO_2 , SiC , SiOгаз , C і CO . Феросиліцій виплавляють безперервним способом у рудовідновлювальних печах закритого та відкритого типу потужністю від 22,5 до 63 МВА [2, 3].

Головними компонентами шихти для виробництва феросиліцію є кварцит, вуглецевий відновник та сталева стружка. Також необхідним компонентом шихти при виробництві високовідсоткових марок є тріска деревини, яка виступає в ролі відновника-розпушувача, що забезпечує газопроникність колошника і стабільність газодинамічного режиму. При виплавці феросиліцію з підвищеним вмістом Si при високій температурі і в залежності від якості вихідної сировини можливий розвиток процесів раннього шлакоутворення та "закупорювання колошника". Щоб уникнути спікання шихти на колошнику, можуть застосовуватися печі з круглою ванною, що обертається. Ванна здійснює один оберт за 24-48 год (при виплавці

низькокремнистого феросиліцію швидкість обертання має більш високе значення), обертання здійснюється реверсивно в секторі 60-120 °С.

Кварцит є компонентом шихти, що містить корисний елемент – кремній, який в свою чергу міститься в мінералі в складі діоксиду кремнію. Кремній займає друге місце після кисню по розповсюдженню в земній корі і зустрічається практично всюди. Менше з тим, при виробництві феросиліцію можуть бути використані тільки високоякісні матеріали, які повинні відповідати певним вимогам за вмістом основної сполуки та домішок. Так, для кварцитів існують наступні вимоги: масова доля SiO_2 не менше 97%, масова доля Al_2O_3 не більше 1,8% та інше (глина, пісок, тощо) не більше 1%.

Аналіз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рис.2) свідчить, що мінімальна добавка Al_2O_3 різко знижує температуру початку плавлення суміші, і при вмісті 5,5% Al_2O_3 вона дорівнює 1585°С, що порівняно з чистим SiO_2 - 1723°С, зниження температури становить 138°С [5]. При допустимому вмісті Al_2O_3 1,8% кількість рідкої фази складе 33%. При вмісті Al_2O_3 до 1% утворюється лише приблизно 18% рідкої фази [4,5].

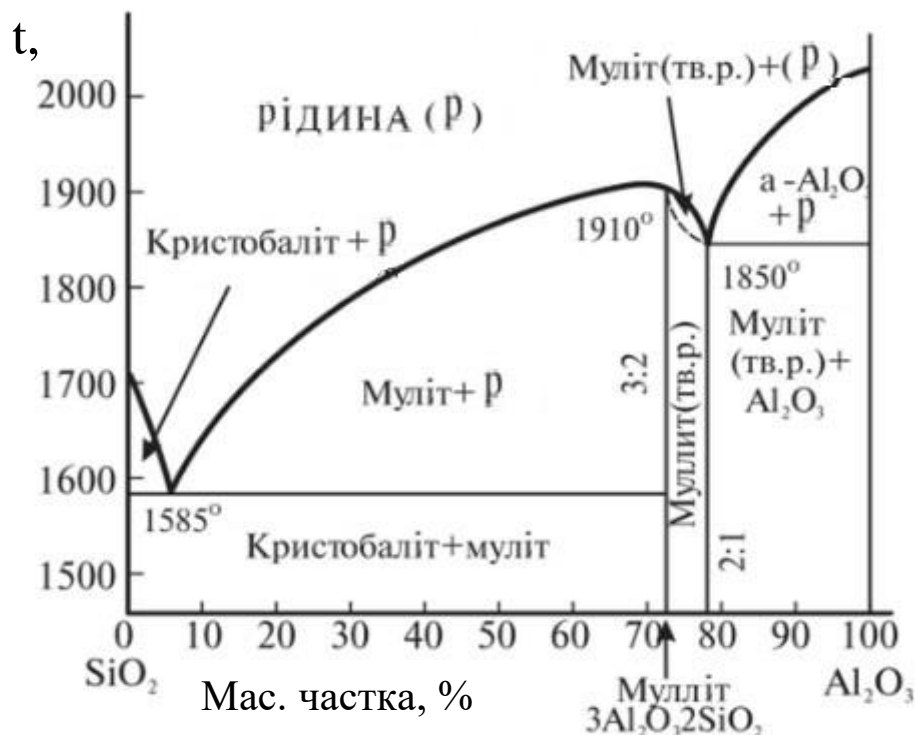


Рисунок 2. Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

При виплавці феросиліцію з підвищеним вмістом Si температура термодинамічної рівноваги коливається в межах 1560-1620°С, а температура реального процесу становить 1620-1730°С [7], присутність у кремнеземі до 2% Al_2O_3 може призвести до порушення технологічного перебігу процесу через розм'якшення кварциту та спікання

колошника. Крім того, висока концентрація Al_2O_3 може призвести до збільшення вмісту Al у сплаві, що значно знижує його конкурентоспроможність та використання при отриманні електротехнічних сталей. Так вміст Al_2O_3 в кварциті на рівні 2% призводить до підвищення кремнію в металі до 2% [8].

В якості залізовмісного компоненту при виробництві феросиліцію традиційно використовується сталева стружка від нелегованих марок сталі, яка повинна бути сипучою. У зв'язку з наростаючим дефіцитом сталевої стружки в останні роки використовують чавунну стружку і, навіть, матеріали, в яких залізо знаходиться в оксидній формі – залізу руду, залізородні обкотиші, брикетовану окалину та ін.

Вуглецевий відновник є другим після кварциту найважливішим компонентом шихти. Він має відповідати певним вимогам:

1. Оптимальне співвідношення реакційної здібності вуглецю та фізичних властивостей для використання у феросплавних печах (фракція, міцність, вміст летких речовин тощо).
2. Прийнятна (відносно невисока) електропровідність.
3. Фракційний склад.
4. Мінімально можливий вміст шкідливих домішок.
5. Стабільність якості.
6. Вартість.

Мета і завдання досліджень. Високовідсоткові марки феросиліцію найбільш чутливі до якості відновника у зв'язку з більш високими обмеженнями щодо домішок у порівнянні з низьковідсотковими, а також у зв'язку з технологічно більш складним перебігом процесів відновлення кремнію. При виплавці феросиліцію з вмістом кремнію вище 65% в якості відновника іноді частково застосовується деревне вугілля. Для марок з нижчим вмістом кремнію донедавна, як основний вуглецевий відновник, використовувався коксовий горішок.

Коксовий горішок (10-25 мм) - одна з фракцій, що утворюються при подрібненні та розсіві «коксового пирога» під час виробництва металургійного коксу. Горіх довгий час був найбільш дешевим, доступним і поширеним відновником. Він застосовується у всіх процесах, де допускається використання відновника із відносно високою зольністю (вміст золи 10-15 %).

У доменному виробництві останніми роками спостерігається стійка тенденція залучення до процесу більш дрібних та вузьких класів коксу [8]. Постійне прагнення поліпшення фізико-механічних властивостей доменного коксу, збільшення його виходу для задоволення вимог сучасного доменного виробництва призвело до зниження частки дрібних фракцій від загального виходу коксової продукції.

Особливу роль в частині зміни якісних характеристик коксової продукції відіграло впровадження у доменному виробництві технології пиловугільного палива (ПВП), яке застосовується в доменній плавці як добавка. Технологія ПВП призвела з одного боку, до економії коксу, який частково витрачався в доменному процесі як паливо, з іншого боку – до зміни вимог до доменного коксу. Зокрема, до необхідності зниження хімічної

активності та збільшення гарячої міцності коксу для того, щоб кокс досягав горна доменної печі, руйнуючись і не окислюючись. У феросплавному виробництві кокс виступає виключно як відновник, а зниження хімічної активності призводить до погіршення умов відновлення кремнію.

Галузеві стандарти на коксовий горішок регламентують лише показники зольності та вміст дрібняка <10 мм. За вмістом сірки, фосфору та виходу летких речовин (V^r) коксовий горішок повинен відповідати вимогам, передбаченим для цих показників стандартами на доменний кокс. При цьому не враховуються хімічна активність та питомий електроопір, а також низка інших властивостей. Оцінка коксового горішка за чинним стандартом не повною мірою характеризує його як відновника для електропічної виплавки феросплавів.

Таким чином, незважаючи на поширення, в поточних умовах кам'яновугільний коксовий горіх, який отримується в результаті розсіву коксового пирога, і тим більше доменний кокс, не є найкращими відновниками. Якісні характеристики коксового горіха не завжди відповідають специфічним вимогам технології феросплавного виробництва. При цьому якість коксового горішка, його електроопір, пористість, хімічна активність можуть сильно коліватися в залежності від застосованого кам'яного вугілля і режиму коксування.

Значна частина закордонних виробників вирішували питання оптимізації відновника шляхом переходу на використання вугілля певних родовищ або у складі сумішей, або навіть до 100% використання. Досить часто використання вугілля обмежене екологічними вимогами чи технологічними особливостями, що мають місце на тому чи іншому підприємстві. Наприклад, закриті печі, високопотужні печі, конструкції газоочищення, особливості систем подачі сировини тощо.

Для «компенсації» недоліків, властивих традиційному коксовому горіху, як відновнику при виробництві феросплавів, українські підприємства також прагнуть застосування різних вуглецевмісних матеріалів. Зокрема, також опрацьовується додавання до відновної частини вугілля довгопламенної та газової групи місцевих родовищ, а також розглядаються можливості виробництва коксу зі специфічними властивостями, що задовольняють вимоги феросплавного виробництва щодо співвідношення показників реакційної здатності (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR).

АТ "Запорізький Завод Феросплавів" (далі по тексту - АТ "ЗФЗ") експлуатує закриті печі з мокрою системою очищення газів, що відходять, у зв'язку з чим має об'єктивні обмеження щодо використання вугілля. Одним з можливих напрямків оптимізації технології виплавки феросиліцію в умовах АТ "ЗФЗ" є підбір відновлювальних сумішей, що складаються з різних вуглецевмісних матеріалів. У табл. 2 наведена стисла характеристика

вуглецевих відновників, що використовувалися на АТ "ЗФЗ" для феросиліцію протягом останніх років.

Таблиця 2
Вуглецеві відновники, що використовувались на АТ «ЗФЗ»

Країна виробник	Продукція	Фракція, мм	Волога, %	Зола, %	Леткі, %	Сірка, %
Україна	кокс	25+	5	15	-	-
	коксівий горіх	10-35/10-25	20	15	-	-
Польща	кокс	20-40/25-80	13	15	1,2	1,2
	коксівий горіх	10-25	15	15	1,4	1,2
Чехія	кокс	20-40	14	15	1,8	0,7
	коксівий горіх	10-25	15	15	1,8	0,8
Колумбія	коксівий горіх	10-30	9	14	2	0,8
Польща	вугілля Г/ДГ	5-25/10-50	12	10	41	1,4
		16-50/16,5-31,5	10	8	36	1,4
Україна	вугілля Г/ДГ	13-25/13-100	12	10	38	-

Отримання вуглецевих відновників, що відповідають вимогам електротермічних виробництв, є актуальним питанням і досить складною проблемою.

Поки що немає оптимального та загальновибраного рішення ні в теоретичному, ні в практичному аспектах. Однією з причин становища можна вважати відсутність єдиних поглядів на проблему спеціальних видів відновника (роль вуглецю в відновлювальних процесах, комплекс основних фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей та ін.), незважаючи на наявність порівняно великого числа робіт у цьому напрямку.

Для подальших досліджень необхідно:

- поглиблений аналіз вуглецевих відновників, доступних АТ "ЗФЗ";
- їх якісні характеристики (критичні та бажані) у застосуванні до потреб виробництва при виплавці високівідсоткового феросиліцію в умовах АТ "ЗФЗ";
- формування об'єктивних параметрів якісної відновлювальної суміші;
- розробка рекомендацій щодо структури забезпечення вуглецевими матеріалами;
- оцінка ефективності запропонованих заходів.

Висновки. Показано, що вміст Al_2O_3 у кварциті значно впливає на його фізикохімічні властивості: присутність 1% Al_2O_3 сприяє утворенню до 18% рідкої фази при температурі евтектики (5,5% Al_2O_3) 1585 °С; наявність у кварциті 1,8 Al_2O_3 вже викликає утворення 33% рідкої фази при тій же температурі. Присутність 1,8% Al_2O_3 у кварциті призводить до підвищення вмісту Al в сплаві до 2%, що знижує якісну цінність цього сплаву та обмежує його використання для виплавки електротехнічних сталей. Досвід АТ "ЗФЗ" свідчить, що результати застосування у технології виплавки феросиліцію коксового горішка різних виробників можуть значно відрізнятися, при цьому стандартні показники якості можуть бути близькими або навіть однаковими. Існуючі стандарти, що регламентують якість коксу і вугілля не повною мірою характеризують їх властивості як відновників для виробництва феросплавів. З урахуванням об'єктивної зміни характеристик коксу, що виробляється, та в умовах постійного зростання ціни електроенергії питання підбору оптимального відновника для виплавки феросиліцію набуває особливої актуальності та вимагає глибокого аналізу.

Бібліографічний опис:

1. В.Л. Зубов, М.І. Гасик. Електрометалургія феросиліцію. Дніпропетровськ: Системні технології, 2002. – 704 с.
2. В.Л. Зубов, М.І. Гасик, А.М. Овчарук. Структурні параметри, вуглехімічні та металургійні властивості вуглецевих відновників для виробництва феросплавів. Дніпропетровськ: Національна металургійна академія України, 2011. – 158 с.
3. Підручник
4. М.І.Гасик, М.П. Лякішев. Фізикохімія і технологія електроферосплавів. Підручник для ВНЗ. Дніпропетровськ: ДНВП Системні технології, 2005. – 448 с.
5. Фізична хімія силікатів / А. А. Пащенко, А. А. М'ясников, Є. А. М'ясникова та ін; за ред. О. О. Пащенко. - М.: Вищ. шк., 1986. - 368 с.
6. Зайцев А.І., Литвина О.Д., Могутнов Б.М. Термодинамічні властивості муліта $3Al_2O_3-2SiO_2$ // Неорганічні матеріали. - 1995. - Т. 31, № 6.-С.768
7. Шорніков С. І., Арчаков І. Ю., Чемякова Т. Ю. Мас-спектрометричне дослідження процесів випаровування та фазових рівноваг у системі $Al_2O_3-SiO_2$.// Журнал фізичної хімії.2000, том 74, №5, с. 775-782

8. Ейтель В. Фізична хімія силікатів. Перекл. з англ. М: Іноземна література. 1962. - 1055с.
9. Шорніков С. І., Арчаков І. Ю., Мас-спектрометричне визначення термодинамічних властивостей розплавів системі $Al_2O_3-SiO_2$.// Журнал фізичної хімії. 2000, том 74, №5, з. 783-788.