

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

( назва факультету )

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

( повна назва кафедри )

## Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістрської роботи

рівень вищої освіти другий магістрський рівень


(перший (бакалаврський) рівень)

На тему: Розробка комплексних ферросплавів на основі заліза, кремнію, алюмінію

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1361-МКМ

Зануда Тетяна Олександрівна

(ПІБ)

 (підпис)

спеціальності

136 Металургія

(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

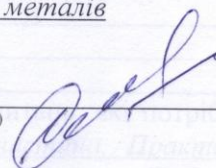
освітньо-професійна програма

Металургія кольорових металів

(шифр і назва)

Керівник Скачков В.О.

(прізвище та ініціали)

 (підпис)

Запоріжжя - 2022 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
ім Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки  
Рівень вищої освіти другий магістерський рівень  
другий (магістерський) рівень)  
Спеціальність 136 металургія  
(шифр і назва)  
Світньо-професійна програма кольорова металургія  
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Завідувач кафедри МТЕТБ  
Ю.О. Белоконь

“ 13 ” 12 2022 року

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Зануда Тетяна Олександрівна  
(прізвище, ім'я, по батькові)

Тема проекту (роботи) Розробка комплексних феросплавів на основі ніз, кремнію, алюмінію

Рівень роботи (проекту) Скачков Віктор Олексійович д.т.н.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Затверджені наказом вищого навчального закладу від “ ” 2022 року № -

Строк подання студентом роботи (проекта) 04.12.2022

Вихідні дані до роботи (проекта) Феросплав феросилікоалюміній, шлак розплавного виробництва, шлак виплавки вторичного алюмінію, роторні лінії

4.

Список розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ. Загальна частина. Технологічна частина. Практична частина. Екологічна частина. Техногенна безпека. Висновки. Перелік посилань.

Студент Зануда Тетяна  
Керівник проекту (роботи) В.О. Скачков

Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)  
 (креслення, презентаційний матеріал 11 слайдах (на 11 сторінках))

Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Розділ 1	Скачков В.О., професор	<i>ЗС</i>
Розділ 2	Скачков В.О., професор	<i>ЗС</i>
Розділ 3	Скачко В.О., професор	<i>ЗС</i>
Розділ 4	Скачков В.О., професор	<i>ЗС</i>
Нормоконтроль	Белоконь Ю.О. завідувач кафедри	<i>ЗС</i>

Дата видачі завдання 10.09.2022

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ /п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
	Вступ	29.09.- 12.10.2022	
	Реферат	12-16.10.2022	
	Розділ 1	29.09- 11.10.2022	
	Розділ 2	30.10- 07.11.2022	
	Розділ 3	17-31.11.2022	
	Розділ 4	24-31.11.2022	
	Висновки	04.12.2022	

Студент *ЗС* (підпис) Т.О. Зануда (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) *ЗС* (підпис) В.О. Скачков (прізвище та ініціали)

## АНОТАЦІЯ

Зануда Т.О. Розробка комплексних феросплавів на основі заліза, кремнію, алюмінію.

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 136 - Metallurgy, науковий керівник д.т.н., професор В.О. Скачков. Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М.Потебні Запорізького національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, 2022.

Проведено всебічний аналіз сирцевих матеріалів, технології виробництва та застосування комплексних феросплавів.

Вивчено фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва феросилікоалюмінію. Визначено оптимальні шляхи утилізації відвальних шлаків та відходів виробництва вторинного алюмінію. Розглянуто можливість використання роторної поворотної печі у процесах отримання феросплавів.

**Ключові слова:** ФЕРРОСПЛАВИ, РОТОРНА ПОВОРОТНА ПІЧ, ФЕРРОСИЛІЦІЙ, ВІДВАЛЬНІ ШЛАКИ, ФЕРРОСИЛКОАЛЮМІНІЙ, ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ.

## ANNOTATION

Zanuda T.O. Development of complex ferroalloys based on iron, silicon, aluminium.

Qualification work for obtaining a master's degree of higher education in the specialty 136 - Metallurgy, scientific supervisor, PhD, professor V.O. Skachkov Engineering Educational and Scientific Institute named after Yu.M. Potebny of Zaporizhzhia National University, Department of Metallurgical Technologies, Ecology and Technogenic Safety, 2022.

A comprehensive analysis of raw materials, technology of production and application of complex ferroalloys was carried out.

The physico-chemical and technological features of ferrosilico-aluminum production were studied. Optimum ways of disposal of waste slag and secondary aluminum production waste have been determined. The possibility of using a rotary rotary furnace in the processes of obtaining ferroalloys is considered.

Key words: FERRO ALLOYS, ROTARY ROTARY FURNACE, FERROSILICON, FLAG SLAGS, FERROSILCOALUMINUM, THERMODYNAMIC ANALYSIS.

<b>ЗМІСТ .....</b>	<b>6</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>8</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ, ВЛАСТИВОСТЕЙ</b>	
<b>І ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ФЕРОСПЛАВІВ.....</b>	<b>13</b>
1.2 Фізико-хімічні властивості кремнію .....	13
1.2 Вплив легуючих елементів на властивості сталі .....	20
1.3 Властивості та застосування феросплавів .....	21
1.4 Використання комплексних феросплавів для	
розкислення сталі .....	23
Висновки до розділу .....	28
<b>РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА</b>	
<b>ФЕРРОСПЛАВІВ.....</b>	<b>29</b>
2.2 Фізико-хімічні процеси у виробництві феросплавів.....	29
2.2 Структура процесів відновлення оксидів кремнію .....	31
2.3 Структура фазової рівноваги в системі Fe - Si - O – C .....	37
2.4 Розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросплавів .....	41
2.4 Відвальний шлак при виробництві вторинного алюмінію .....	48
2.5 Ферросіліцієвий шлак марки ШФС-18.....	51
Висновки до розділу .....	52
<b>РОЗДІЛ 3 ПРАКТИЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ</b>	
<b>ФЕРОСИЛІКОАЛЮМІНІЮ.....</b>	<b>53</b>
3.1 Схема виплавки феросплавів у ротаційних печах,	
що нахиляються (РНП).....	53
3.2 Принцип роботи та функціональні властивості роторної печі .....	54
3.3 Області застосування ФСА.....	58
3.3.1 Застосування ФСА для розкислення сталей .....	58
3.3.2 ФСА - відновник для виробництва рафінованих марок	
ферохрому та феромарганцю .....	59

3.3.3 Отримання водню розкладанням води з урахуванням ФСА....	60
Висновки до розділу .....	61
<b>РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО</b>	
<b>СЕРЕДОВИЩА</b>	
4.1. Характеристика шкідливих та небезпечних факторів	
при виробництві феросілікоалюмінію.....	62
4.2. Заходи по техніці безпеки при обслуговуванні	
феросплавної печі .....	62
4.3. Заходи з захисту навколишнього середовища .....	66
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	69
<b>ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	70

1.3 Фізико-хімічні властивості кремнію.....	13
1.4 Застосування середньовуглецевого феромарганця.....	20
1.5 Вплив легуючих елементів і домішок на властивості сталі.....	22
1.6 Використання комплексних феросплавів для розкислення сталі.....	23
Висновки до розділу 1.....	26
<b>РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА</b>	
<b>ФЕРОСПЛАВІВ.....</b>	
2.1 Фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва	

середньовуглецевого феромарганцю.....	27
2.2 Термодинамічний аналіз відновлення оксидів кремнію.....	33
2.3 Термодинаміка фазової рівноваги в системі Fe - Si - O – C.....	39
2.4 Розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросиліцію.....	44
2.5 Визначення раціональних шляхів утилізації відвальних шлаків металевого марганцю.....	52
2.6 Огляд сучасних напрямків утилізації дрібних фракцій марганцевих сплавів.....	56
2.7 Хімічний і гранулометричний склад дрібних фракцій марганцевих сплавів.....	57
Висновки до розділу 2.....	60
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ $Al_2O_3$ НА ПОЛІМОРФНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ШЛАКУ.....	61
3.1 Основні напрями розвитку виробництва легуючих і розкислюючих матеріалів з використанням нових технологічних схем.....	61
3.2 Шахтна піч з індукційним нагрівом.....	72
Висновки до розділу 3.....	77
ВИСНОВКИ.....	78
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	79



## ВСТУП

Феросплави – це сплави заліза з кремнієм, марганцем, хромом, алюмінієм та іншими елементами, що застосовуються у виробництві сталі для покращення її властивостей.

Вводити в сталь необхідний хімічний елемент у вигляді його сплаву із залізом зручніше завдяки нижчій температурі його плавлення та дешевше. Вартість провідного елемента в сплаві із залізом завжди нижча в порівнянні з вартістю технічно чистого металу.

Зазвичай феросплави отримують відновленням оксидів металів, що співвітають. Для отримання будь-якого сплаву необхідно вибрати відповідний відновник і створити умови, що забезпечують високе вилучення провідного елемента з сировини, що переробляється.

Як відновник вибирається хімічний елемент, що має більш високу хімічну спорідненість до кисню, ніж елемент, який необхідно відновити з оксиду. Відновлювальні процеси проходять значно швидше, якщо вони реалізуються у присутності заліза чи його оксидів. Розчиняючи відновлений елемент, залізо зменшує його активність, виводить його із зони реакції, перешкоджає зворотній реакції – окисленню.

Оптимальний вибір відновника та якісна його підготовка визначають техніко-економічні показники виробництва. Найчастіше економічно вигідно використовувати вуглець, кремній і алюміній. Найбільш широко використовується вуглець. У разі шкідливого впливу на вуглерожування сплаву, що виплавляється, застосовуються більш дорогі кремній і алюміній.

Як вуглевмісний відновник використовуються різні матеріали: деревне, буре і кам'яне вугілля, нафтовий, пісковий або кам'яновугільний кокс, різні напівкокси, деревні відходи та ін. Вуглецеві відновники, що застосовуються при виплавці феросплавів, повинні мати хорошу реакційну здатність, високу питому кожного сплаву хімічним складом золи, достатньою міцністю,

оптимальним розміром шматка, гарною газопроникністю та термостійкістю, невисокою вартістю.

У металургії сталі особливу увагу представляє процес розкислення - процес видалення з розплавлених металів (сталі та інших сплавів на основі заліза) розчиненого в них кисню, який є шкідливою домішкою. Для розкислення застосовують елементи, що характеризуються більшою спорідненістю до кисню, ніж основний метал. Сталь розкислюють алюмінієм, який утворює міцний оксид  $Al_2O_3$ , що виділяється в рідкому металі у вигляді окремої твердої фази. Досить часто для розкислення сталі використовується вуглець, феросиліцій та феромарганець. Після проведення процедури розкислення сталі таку сталь називають – розкисленою. Вона не виділяє гази при застиганні у виливницях, виходить більш рівна внутрішня структура зливка. Таку сталь називають "спокійною". Якщо стали не розкислена, то при її охолодженні та кристалізації у виливницях відбувається процес окислення вуглецю, що супроводжується бурхливим виділенням бульбашок діоксиду вуглецю. Таку сталь називають "киплячий".

У металургії сталі особливу увагу представляє процес розкислення - процес видалення з розплавлених металів (сталі та інших сплавів на основі заліза) розчиненого в них кисню, який є шкідливою домішкою. Для розкислення застосовують елементи, що характеризуються більшою спорідненістю до кисню, ніж основний метал. Сталь розкислюють алюмінієм, який утворює міцний оксид  $Al_2O_3$ , що виділяється.

Одним із застосовуваних розкислювачів є феросилікоалюміній (ФСА) - комплексний феросплав, що містить сильні розкислювачі Si і Al. ФСА може використовуватися у феросплавному виробництві як комплексний відновник важких металів. Комплексний сплав феросилікоалюмінію дозволяє вводити алюміній у сталь у вузьких концентраційних межах. Цей сплав значно ефективніше використовується як розкислювач, ступінь засвоєння алюмінію сплаву в 2-3 рази вищий у порівнянні з дорогим чушковим алюмінієм. Сплав ФСА забезпечує більш глибоке очищення сталі від неметалевих включень,

так як при взаємодії феросилікоалюмінію з киснем в обсязі сталі утворюються рідкі алюмосилікати, що легко спливають.

Хімічний склад ФСА доцільно одержувати виходячи із співвідношення  $Al:Si$ , необхідного для розкислення спокійної сталі масового сортаменту. Сплав повинен мати оптимальну щільність, при якій він не плаває на поверхні сталевого розплаву і не опускається на дно. ФСА має бути стійким від розпалення під час зберігання. Для отримання такого сплаву необхідні відповідні шихтові матеріали та ефективна технологія виплавки, що визначаються складом шихти.

При виплавці комплексного металу ФСА випробувані різні види шихтових матеріалів. Найчастіше використовуються вугільні породи, оскільки вони містять усі компоненти, необхідні для виплавки ФСА (оксиди кремнію, алюмінію, заліза та вуглець), що дозволяє вирішити вартісні та екологічні проблеми. Основні вимоги до вуглевідходів, що застосовуються для виплавки ФСА, розглянуті в роботах [1,2]. Основне перевага ФСА полягає в тому, що при електротермічному отриманні цього сплаву одиниця маси алюмінію обходиться дешевше, ніж при виробництві електролітичного алюмінію. Крім того, розкислювальна здатність кремнію та алюмінію значно підвищується при їх спільній дії. .

*Мета роботи:* Метою дослідження є проведення аналізу способів отримання комплексних феросплавів, дати оцінку термодинамічних та технологічних особливостей отримання феросилікоалюмінію в умовах плавки в ротаційних печах, дослідити механізми хімічних реакцій при виплавці комплексних феросплавів.

*Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:*

1. Проаналізувати сучасний стан виробництва та використання комплексних феросплавів.
2. Дослідити фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва феросплавів.

3. Розглянути раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків та відходів виробництва вторинного алюмінію.

4. Розглянути можливість використання роторної поворотної печі для одержання феросплавів.

*Об'єкт дослідження:* фізико-хімічні особливості процесу отримання феросплавів.

*Предмет дослідження:* технологія процесу одержання комплексних феросплавів за умов переробки металургійних відходів.

*Методи дослідження:* термодинамічний аналіз в системі Fe-Si-Al-C, хімічний та гранулометричний аналіз техногенних відходів.

*Наукова новизна:*

1. Встановлено умови фазової рівноваги в системах Fe-Si-Al-C.
2. Розроблено раціональні шляхи утилізації металургійних відходів.
3. Встановлено механізми хімічних реакцій у процесі отримання феросплавів у роторних печах.

*Практичне значення:*

1. Проведено розрахунок шихтових матеріалів для отримання феросплавів на основі металургійних відходів.
2. Розроблено технологію отримання феросилікоалюмінію методом відновлювальних реакцій у ротаційних поворотних печах.

*Апробація результатів роботи:* результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки.

*Відомості про публікації:* основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і статей, і 1 тезах конференцій.

*Структура і об'єм роботи.* Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел з 25 найменувань, викладена на 73 сторінках машинописного тексту, включаючи 7 рисунків, 25 таблиц.

## РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ, ВЛАСТИВОСТЕЙ І ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ФЕРОСПЛАВІВ

### 1.1 Фізико-хімічні властивості кремнію

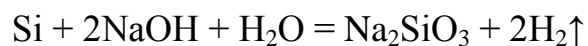
За поширеністю в природі кремній поступається тільки кисню. При кімнатній температурі кремній хімічно досить інертний. Він активно реагує з фтором, утворюючи летюче з'єднання  $\text{SiF}_4$ , тоді як кислоти на кремній зазвичай не діють. Винятком є  $\text{HNO}_3$  в суміші з  $\text{HF}$ , яка перетворює кремній в  $\text{SiF}_4$ .

Промисловістю випускається кремній різних марок, що відрізняються вмістом домішок. Марки кремнію представлені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 Марки кристалічного кремнію (ГОСТ 2169-69)

Марки кремнію	Хімічний склад				
	Si	Склад домішок			
		Fe	Al	Ca	Fe+Al+Cf
Кр00	99,0	0,4	0,4	0,4	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,6	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
К30	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

Кремній реагує досить легко з розчиненими і розплавленими лугами. З розчинами реакція описується рівнянням:



У кремнію високий зв'язок із киснем. Основні структурні одиниці кисневих з'єднань кремнію -  $\text{SiO}_2$ , поєднуючись різним чином, утворюють все різноманіття природних кисневих з'єднань кремнію і найважливіших синтетичних матеріалів, в тому числі і неорганічних полімерів.

Кремній здатний давати з'єднання з металами - силіциди. Найбільш важливими з них є силіциди заліза, марганцю, хрому, молібдену, цирконію. Це властивість кремнію широко використовується в технології виробництва низьковуглецевих феросплавів, а також при відновленні лужноземельних і трудновідновних металів (Ca, Mg, Zr, Al і ін.).[3]

Сплави кремнію з залізом вивчені П.В. Гельд і його школою, особливу увагу було звернуто на частину системи Fe - Si, що відноситься до сплавів з його високим вмістом кремнію. Це пов'язано з тим, що, як видно з діаграми Fe - Si (рис. 1.1), в сплавах цього складу відбувається цілий ряд перетворень, що впливає на якість феросиліцію різних марок. Так, дисилицида  $\text{FeSi}_2$  стабільний тільки при низьких температурах 1213- 1255 К.[19]

При високих температурах стійка його високотемпературна модифікація - лебоїт. Зміст кремнію в цій фазі коливається в межах 53 - 56%. Надалі лебоїт будемо позначати хімічною формулою  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$

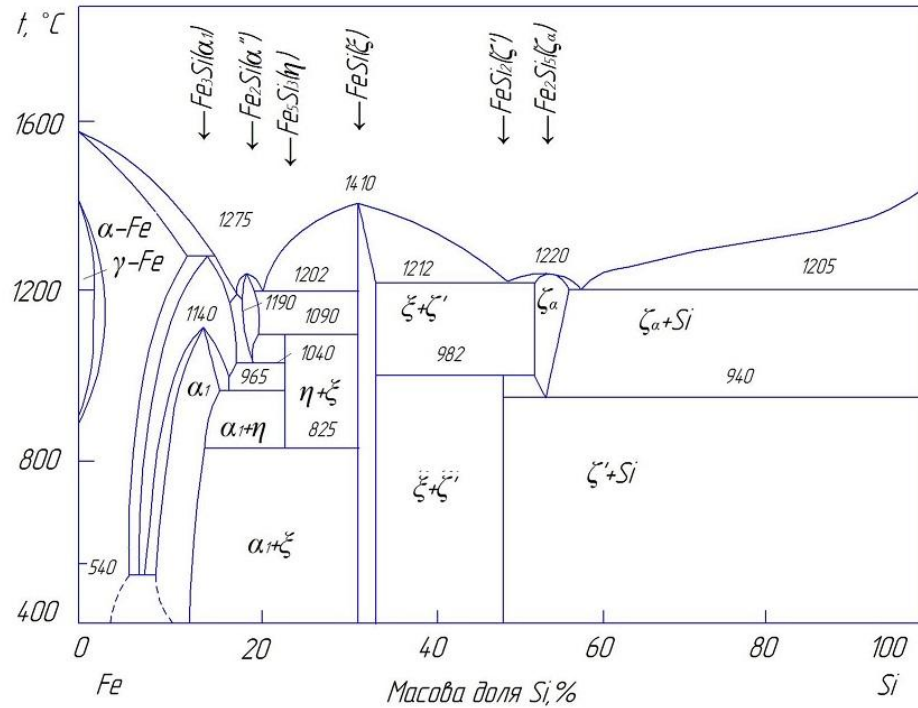
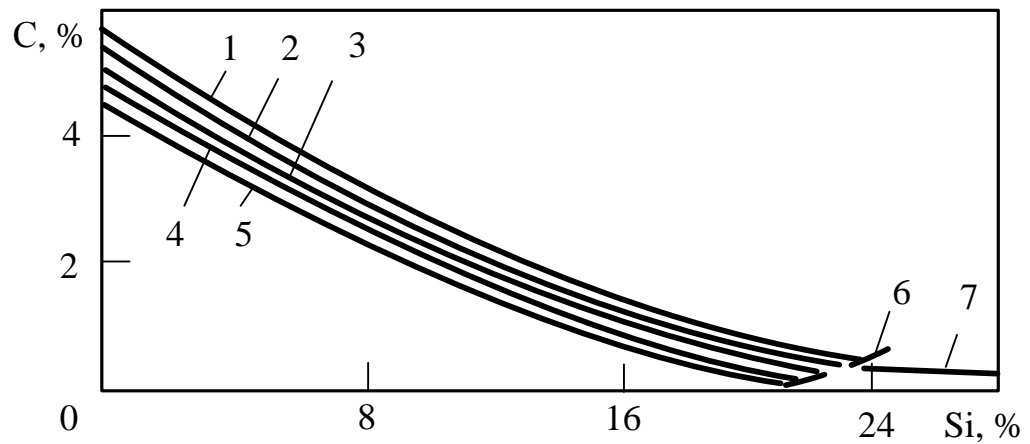


Рисунок 1.1 - Рівноважна діаграма системи Fe - Si

Термодинамічні властивості сплавів Fe-Si вивчені досить докладно. Відомості про розчинність вуглецю в сплавах Fe-Si наведено на рисунку 1.2.



1 - 1973 К; 2, 7 - 1873 К; 3 - 1773 К; 4 - 1673 К; 5 - 1573 К;  
6 – насиченість С; 7 – рівновага SiC

Рисунок 1.2 - Рівноважний розподіл вуглецю у сплавах Fe-Si

Система Si-O. Діаграма стану системи - представлена на рисунку 1.3.



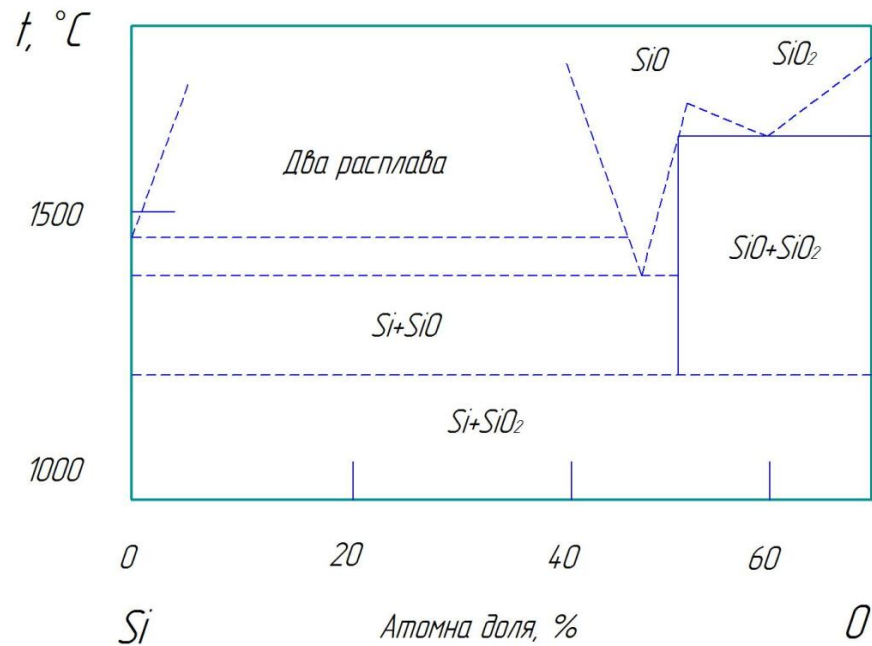


Рисунок 1.3 – Рівноважна діаграма системи Si-O

Знання цієї системи дуже важливо, оскільки кисневі сполуки кремнію є основними компонентами феросплавних шихт і входять до складу шлакових розплавів при отриманні феросплавів. В системі SiO відомі два кисневі сполуки кремнію - кремнезем  $SiO_2$  і монооксид SiO.[4]

У природі кремній представлений тільки кремнеземом  $SiO_2$ . Це з'єднання кремнію відрізняється:

високою твердістю (за шкалою Мооса) і тугоплавкістю ( $T_{пл} = 1996$  К);

високою температурою кипіння ( $T_{кип} = 3532$  К). Тиск пар кремнезему може бути описано рівняннями (Па)

$$\lg P_{SiO_2} = - 29700/T + 13,703 \quad (T < 1996 \text{ К});$$

$$\lg P_{SiO_2} = - 28580/T + 13,146 \quad (T > 1996 \text{ К});$$

Таблиця 1.1 - Модифікації кремезному при різних температурах

	1143 К		1743 К		1996 К	
α-кварцит	→	α-тридиміт	→	α-кристобалит	→	расплав
↑↓ 2,60 г/см <sup>3</sup> 846 К		↑↓ 2,30 г/см <sup>3</sup> 436 К		↑↓ 2,21 г/см <sup>3</sup> 423 - 548 К		↑↓
β-кварц 2,65 г/см <sup>3</sup>		β-тридиміт ↑↓ 390 К		β-кристобалит		скло
		γ-тридиміт				

Особливістю модифікаційних перетворень SiO<sub>2</sub> є те, що вони супроводжуються значними змінами щільності і об'єму речовини, що може викликати розтріскування і подрібнення породи; високою схильністю до переохолодження. Тому є можливість в результаті швидкого охолодження зафіксувати структуру як рідкого розплаву (скло), так і високотемпературних модифікацій α-кристобалита і тридиміт. Та навпаки, при швидкому нагріванні можна розплавити кварц, минаючи структури тридиміту і кристобалиту. Температура плавлення SiO<sub>2</sub> при цьому знижується приблизно на 100 град ;[5]

Високий електроопір. Наприклад, при 293 К воно становить 1 · 10<sup>12</sup> Ом · м. Однак з підвищенням температури електроопір SiO<sub>2</sub> знижується, а в рідкому стані кремнезем - непоганий провідник;[6]

Висока в'язкість . Так, при 2073 К в'язкість дорівнює 1 · 10<sup>4</sup> Па · с, а при 2273 К - 280 Па · с. Останнє, на думку Н.В. Соломіна, пояснюється тим, що SiO<sub>2</sub>, подібно органічним полімерам, здатний утворювати ланцюжки, які при 2073 К складаються з 700, а при 2273 К - з 590 молекул SiO<sub>2</sub>;

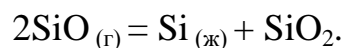
Високою термічною стійкістю. Енергія Гіббса освіти SiO<sub>2</sub> з елементів з урахуванням агрегатного їх стану описується рівняннями

$$\Delta G^{298-1690} = - 908690 + 175,65T;$$

$$\Delta G^{1690-1996} = -946250 + 197,88T;$$

$$\Delta G^{1996-3000} = -927410 + 188,46T.$$

Монооксид кремнію SiO виявлений в 1895 р Поттером в газовій фазі електропечей. В даний час надійно встановлено, що SiO існує і в конденсованих фазах. За дослідженнями П.В. Гельда, оксид відрізняється невисокою щільністю (2,15 г / см<sup>3</sup>), високим електроопіром (105 - 106 Ом · м). Конденсований оксид крихкий, його твердість за шкалою Мооса близько п'яти. Температура плавлення внаслідок високої його летючості експериментально визначити не вдалося. За даними О. Кубашевского, вона дорівнює 1875 К, на думку Бережного - 1883 К. Монооксид кремнію має склоподібний злам, його колір змінюється від білого до шоколадного, що пов'язано, ймовірно, з його окисленням киснем повітря. Термодинамічно стабільний оксид тільки при високих температурах (T > 1773 К) у вигляді SiO (г). При охолодженні (T < 1773 К) оксид диспропорціонує по реакції



Температуру кипіння SiO можна орієнтовно оцінити з рівняння

$$\lg P_{\text{SiO}} = -16790/T + 10,146.$$

Газоподібний оксид кремнію термодинамічно дуже стійкий. Енергію Гіббса його освіти можна описати рівняннями

$$\Delta G^{1000-1690} = -106840 - 78,9T;$$

$$\Delta G^{1690-3000} = -165300 - 44,52T;$$

З яких видно, що хімічна міцність SiO подібно CO з ростом температури підвищується, що робить його прекрасним відновником для багатьох речовин.[7]

З вуглецем кремній утворює карбід кремнію SiC. Карбід кремнію, як і SiO, є одним з проміжних сполук, що утворюються в ході відновлення SiO<sub>2</sub>. Карбід відрізняється високою температурою плавлення.[8]

Карбід існує у вигляді двох модифікацій - кубічної ізотермічної β-SiC і гексагональної високотемпературної α-SiC. В феросплавних печах зазвичай зустрічається лише β-SiC. Як показали розрахунки енергія Гіббса освіти SiC описується рівняннями

$$\Delta G^{298-1690} = - 71990 + 8,37T,$$

$$\Delta G^{1690-3000} = - 12260 + 38,39T,$$

які помітно відрізняються від даних. З цих рівнянь випливає, що карбід термічно стійкий до 3194 К. За фізичними властивостями карбід відрізняється високою твердістю (~10), високим електроопору (при 1273 К  $\rho \approx 0,13 \cdot 10^4$  мкОм<sup>3</sup>м), підвищеною щільністю (3,22 г / см<sup>3</sup>) і високою стійкістю як в відновної, так і в окислювальному атмосфері.[9]

За зовнішнім виглядом чистий карбід безбарвний, має напівпровідниковими властивостями, які зберігаються і при високих температурах. Технічний карбід кремнію містить домішки і тому забарвлений в зелений або чорний колір. Так, зелений карбід містить 0,5 - 1,3% домішок (0,1 - 0,3% C, 0,2 - 1,2% Si + SiO<sub>2</sub>, 0,05 - 0,20% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,01 - 0,08% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ін.). У чорному карбіді вміст домішок більш високий (1 - 2%).[10]

## 1.2 Вплив легуючих елементів на властивості сталі

Якість сталі визначається вмістом шкідливих домішок. Основні шкідливі домішки - це сірка і фосфор. Так само до шкідливих домішок відносяться гази ( азот, кисень, водень ).

Сірка - шкідлива домішка - потрапляє в сталь головним чином з початковою сировиною - чавуном. Сірка нерозчиняема в залізі, вона утворює з ним з'єднання  $FeS$  - сульфід заліза, при взаємодії із залізом утворюється евтектика (  $Fe + FeS$  ) з температурою плавлення  $988^{\circ}C$ . Тому при нагріві сталевих заготовель для пластичної деформації вище  $900^{\circ}C$  сталь стає крихкою. При гарячій пластичній деформації заготівля руйнується. Це явище називається червоноламкістю.

Фосфор потрапляє в сталь головним чином, також з початковим чавуном. До 1,2% фосфор розчиняється у фериті, зменшуючи його пластичність.

Розташований поблизу меж фосфор підвищує температуру переходу в крихкий стан ( холодноламкість ). Тому фосфор, як і сірка, є шкідливою домішкою, вміст його у вуглецевій сталі допускається до 0,050%.

Приховані домішки:

Так називають присутні в сталі гази - азот, кисень, водень - зважаючи на складність визначення їх кількості. Гази потрапляють в сталь при її виплавці. У твердій сталі вони можуть бути присутніми, або розчиняючись у фериті, або утворюючи хімічну сполуку (нітрид, оксиди ). Гази можуть знаходитися і у вільному стані в різних несплошностях.

Навіть у дуже малих кількостях азот, кисень і водень сильно погіршують пластичні властивості сталі [13].

### 1.3 Властивості та застосування феросплавів

Оксид кремнію,  $\text{SiO}_2$ , має кислотні властивості, тобто при з'єднанні з воднем утворює кислоту ( $\text{SiO}_3$ ).

Кремній є одним з найпоширеніших елементів в земній корі і займає 2-е місце після кисню.

У чистому вигляді кремній був отриманий в 1811р при пропусненні парів фтористого кремнію ( $\text{SiF}_4$ ) над нагрітим калієм.

Основні властивості кремнію і заліза, які є основними складовими феросиліцію:

З залізом кремній сплавляється в будь-яких співвідношеннях. Утворює одну стійку хімічну сполуку - моносиліцид заліза  $\text{FeSi}$ , що містить 33,3% кремнію і 66,7% заліза. Інші сполуки заліза ( $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ ) нестійкі і розкладаються при високих температурах.

Виходячи з цього склад феросиліцію наступний:

- низькокремнистий феросиліцій ФС 20 і ФС 25 являє собою суміш моносиліцида заліза і чисте залізо;
- решті феросиліцій, ФС 45 ÷ ФС 90 являє собою суміш моносиліцида заліза і чистого кремнію.

Щільність феросиліцію залежить від вмісту в ньому кремнію. Цією особливістю користуються для визначення вмісту кремнію в сплаві об'ємним методом.

Питома вага феросиліцію по маркам сплаву:

% Si: 45, 65, 75, 90;

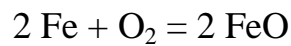
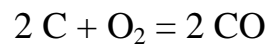
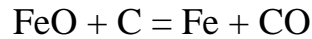
щільність, кг / м<sup>3</sup>: 5,15; 3,76; 3,27; 2,55 [11].

В даний час витрата феросиліцію становить близько 7 кг ФС 45 на кожну тону виплавленої сталі.

Виплавлений в доменних печах чавун має високий вміст вуглецю, (3% і більше) внаслідок чого він крихкий і розтріскується при ударах.

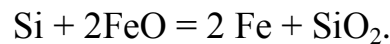
Для перетворення чавуну в сталь необхідно видалити з нього зайвий вуглець. З цієї мети в сталеплавильну піч після розплавлення завантаженої шихти проводять, так званий «КІП», тобто випал вуглецю за рахунок продувки ванни киснем, або за рахунок завантаження залізної руди.[10]

При цьому відбуваються такі реакції:



Тобто поряд з окисненням вуглецю відбувається окиснення заліза. Оксид заліза розчиняється в рідкій сталі і різко знижує її міцність.

Для видалення кисню з ванни сталі здійснюють її розкиснення, тобто завантажують в рідку сталь феросиліцій. Кремній феросиліцію вступає в реакцію з киснем:

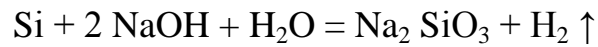


Відновлене залізо залишається в ванні сталі, а окислений кремній спливає в шлак, тим самим очищаючи сталь від кисню.

Для легування сталі. У звичайній конструкційної сталі міститься 0,3÷0,5% кремнію. Добавка в сталь 1,3÷2% кремнію підвищує межу гнучкості і пружності сталі і забезпечує високий ударний опір. Такі сталі використовуються для виготовлення ресорів і пружин.

Сталі з вмістом 2,5÷4,2% кремнію мають невеликий залишковий магнетизм, мають низькі втрати при перемагнічванні. З таких сталей виготовляють сердцевини трансформаторів і ротори динамомашини та електродвигунів.

Значна кількість висококремнистого феросиліцію використовують для отримання водню за реакцією:



Технічно чистий кремній використовують для отримання кременистих бронз, тобто ливарних сплавів.[14]

Ферросилицій марки ФС 90 використовують в хімічній промисловості для отримання чотирихлористого кремнію, який є наповнювачем при виробництві пластмас.

Значна кількість феросиліцію марок ФС 65 і ФС 75 використовують для виплавки лігатур і модифікаторів, тобто сплавів заліза і кремнію з магнієм, титаном, міддю, барієм, кальцієм, алюмінієм, ванадієм та ін.

Лігатури і модифікатори використовують при виплавці високоякісних сталей і модифікованого (ковкого) чавуну, який в ряді випадків замінює сталь, будучи набагато дешевшим.[12]

#### **1.4 Використання комплексних феросплавів для розкислення сталі**

Комплексні феросплави, типу ферросілікомарганеціалюмінія (ФАМС), знаходять широке застосування для кінцевого розкислення сталі. Їх розкислююча здатність вище, ніж одних тільки марганцевих і кременистих феросплавів. Введення в рідкий металевий розплав комплексного сплаву змінює як кінетичні, так і термодинамічні особливості процесу.

Збільшення швидкості процесу розкислення досягається, по-перше, одночасною дією декількох елементів-розкислювачів, і, по-друге, за рахунок підвищення розкислюючої здатності сильних розкислювачів в присутності слабких. Так за даними [15] марганець підвищує розкислюючу здатність



кремнію. У таблиці 1.4 наведені рівноважні з кремнієм концентрації кисню в металі без марганцю і при 0,4% марганцю.

Таблиця 1.4 - Дані розкислюючої здатності кремнію в присутності марганцю і без нього

Різні варіанти розкислення	Вміст елементів, в металі %		
	[Si]	[Mn]	[O] <sub>равн.</sub>
1	0,1	-	0,017
2	0,2	-	0,011
3	0,3	-	0,0095
4	0,1	0,4	0,012
5	0,2	0,4	0,0095
6	0,3	0,4	0,0085

Також встановлено [17], що розкислювальна здатність алюмінію (при 0,003-0,45%) різко збільшується в присутності марганцю (приблизно 50%), а також марганцю та кремнію. Наприклад, для реакції розкислення кремнієм і алюмінієм маємо:



$$\lg K_{\text{Si}} = \lg([\text{Si}] \cdot [\text{O}]_2) / a_{\text{SiO}_2} = -(31300/T) + 12,152 ; \quad (1.3)$$

$$\lg K_{\text{Al}} = \lg([\text{Al}]_2 [\text{O}]_3) / a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -(57640/T) + 20,48 . \quad (1.4)$$

Беручи  $a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$  з рівнянь (1.3-1.4) отримуємо при 1650<sup>0</sup>С, що в рівновазі з 0,2% кремнію в металі може перебувати 0,0194% кисню. Введення в метал з таким вмістом алюмінію 0,66% марганцю і 0,27% кремнію, знижує концентрацію кисню до 0,002%. Пояснюється цей вплив тим, що в неметалевих включеннях складного хімічного складу, які утворюються при розкисленні сталі комплексними феросплавами, між

іонами окремих оксидів, існують значні сили взаємного тяжіння, що знижують активність оксиду в цілому продукту розкислення. Тоді у виразі константи рівноваги, абсолютна величина якої може характеризувати розкислювальну здатність елемента Me

$$K = ([\% \text{ Me}]^x [\% \text{ O}]^y) / a_{\text{Me}_x\text{O}_y}; \quad (1.5)$$

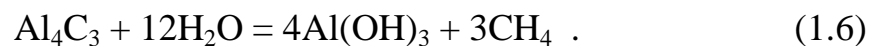
при  $[\% \text{ Me}] = \text{const}$  концентрація кисню повинна знижуватися.

Крім того, спільна і одночасна дія двох і більше розкислювачів призводить до можливості утворення легкоплавких складних оксидних включень, які легко віддаляються з рідкого металу. Остання обставина має дуже важливе значення при виборі поєднань окремих розкислювачів в комплексному сплаві. Застосування комплексних феросплавів, що містять, наприклад, 10-16% алюмінію, 25-35% марганцю, 3-5% кремнію, інше залізо і мають щільність близьку до щільності рідкої сталі, забезпечує глибинне розкислення алюмінієм, а отже, і більш рівномірний розподіл його в обсязі металу. Засвоєння алюмінію в цьому випадку становить 85-90%, в той час як засвоєння алюмінію, що вводиться у вигляді чушок, не перевищує зазвичай 35% [28]. Таким чином, при інших рівних умовах використання комплексного феросплаву для розкислення забезпечує меншу концентрацію вільного кисню і зменшення кількості неметалевих включень, збільшення засвоєння алюмінію і більш рівномірний розподіл алюмінію в обсязі металу.

При розкисленні сталі широкого сортаменту марок встановлено, що для кожної групи марок сталей сплав типу ФАМС повинен мати певне відношення елементів (Mn: Si: Al). В роботі [13] відповідно до результатів досліджень діаграм стану складних систем оксидів зазначено, що вміст алюмінію в сплавах не повинен бути високим. За даними [16] кількість неметалевих включень в сталі, розкислена сплавом АМС, знижується до мінімальних значень при Mn: Si: Al = 6,0: 1,0: 0,25 або 6,0: 1,0: 0,1. Авторами роботи [15] рекомендований сплав, який містить 50-60% марганцю, 10-15%

кремнію і 6-10% алюмінію відзначено, що вони мають найбільшу розкислюючу здатність.

Однак відомо, що в разі високого вмісту алюмінію сплави типу ФА, ФАМ, ФАМС при зберіганні на повітрі розсипаються в порошок і застосування їх в якості розкислювачів стає неможливим. У роботах [7,8] показано, що однією з основних причин саморозсипання цих комплексних сплавів є взаємодія  $Al_4C_3$  з атмосферною вологою по реакції:



Утворений в результаті реакції (1.6)  $Al(OH)_3$  збільшує свої обсяги в 1000 разів, що і призводить до ефекту саморозсипання сплаву.

За даними [17] для забезпечення максимальної міцності металу, що характеризується виходом дрібниці фракції 0-20 мм при розсіванні отриманого сплаву, масова частка суми алюмінію і кремнію не повинна перевищувати 22%, тобто для отримання феросилікомарганцю марки МнС17, що містить 15,1-20,0% кремнію, вміст алюмінію має становити 2,0-4,5%.

Досвід застосування феросилікомарганцюалюмінію на Новокузнецькому комбінаті показує, що використання цього сплаву забезпечує підвищення ступеня засвоєння алюмінію з 40% до 60%, збільшує вихід рейок I класу по ударній в'язкості на 10%, зменшує забрудненість сталі на неметалеві включення в 1,5 рази і знижує витрату марганцевмістних сплавів на 0,9 кг / т сталі [18].

Відомий спосіб розкислення рейкової сталі [19], який полягає в тому, що 30-60% необхідної кількості марганцю вводять в піч в сплаві кремній-марганець-алюміній, який містить 1,0-3,5% алюмінію, через 3-14 хв плавку випускають в ківш, і по ходу наповнення ковша вводять решту кількості марганцю в сплав кремній-марганець-алюміній, який містить 1,5-6,8% алюмінію. Причому відношення кількості алюмінію, що вводиться в піч, до кількості алюмінію, що вводиться в ківш, підтримують в межах 0,25-2,2.

Застосування зазначених комплексних сплавів дозволило знизити угар кремнію і марганцю на 6,75% (абс.) і 8,85% (абс.) відповідно, а також знизити брак стосовно включень і дефектів поверхні. Ще одним способом

[20] також пропонується для розкислення рейкової сталі використовувати ферросілікомарганецьалюміній в кількості 5-14 кг / т сталі, який задається в піч.

Традиційно при виплавці сталі для розкислення застосовуються металевий алюміній та феросиліцій. Сплав феросилікоалюмінію поєднує металургійні властивості алюмінію та феросиліцію, і з успіхом може замінити такі розкислювачі. Технологія виплавки феросилікоалюмінію на основі високозольного вугілля та відвальних високозольних вуглистих порід має високі техніко-економічні показники. У цій технології повністю виключається використання дорогого коксу. Відмінною особливістю технології карботермічного отримання ФСА є можливість виплавляти сплав із вмістом кремнію в межах 40-70% та алюмінію 10-25%.

Феросплав ФСА марок ФС45А10, ФС45А15, ФС45А20 та ФС55А15 успішно замінює як традиційний феросиліцій марок ФС65 та ФС75, а також і вторинний алюміній марок АВ80 та АВ85. Вторинний алюміній марок АВ80-85 містить значну кількість шкідливих домішок кольорових металів на основі цинку, свинцю, міді. Цей факт значно впливає на якісні характеристики сталі та вогнетривке футерування дугових електропечей та ковшів.

Промислове застосування ФСА при обробці сталі показали значне поліпшення якісних характеристик з одночасним зниженням собівартості виробництва сталі за рахунок збільшення корисного використання кремнію та алюмінію. Підвищення корисного використання алюмінію у складі ФСА пов'язане з наявністю інтерметалічних фаз кремнію та заліза, а також заліза та алюмінію.

. Взаємодія алюмінію з розплавом сталі у складі ФСА екранується від окислення кремнієм, який починає взаємодіяти з оксидом заліза (FeO). І лише після закінчення цього процесу відбувається взаємодія розчиненого кисню з алюмінієм. Такий механізм розкислення сталі сплавом ФСА дозволяє збільшити корисну дію алюмінію та значно знизити вміст алюмінію. Продукти розкислення сталі у всьому обсязі мають комплексний склад ( $[\text{Fe}, \text{Mn}]\text{O} \cdot \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Це сприяє їх більш легкому та повному видаленню з об'єму сталі. В результаті досягнуто зниження кількості залишкових неметалевих включень у 1,5-2 рази порівняно з традиційними способами розкислення.

### **Висновки до розділу**

1. Надо аналіз структури феросплавів, рівноважного стану системи залізо-кремній, кремній-кисень. Визначено способи використання феросплавів.
2. Проведено аналіз та встановлено вплив легуючих елементів та домішок на властивості сталей.
3. Запропонована можливість використання комплексних феросплавів для розкислення сталей. Розкрито фізико-хімічні процеси, які супроводжують процес розкислення сталей.

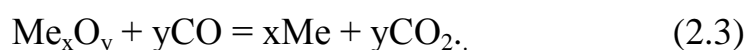
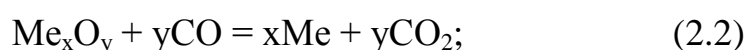
## РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРРОСПЛАВІВ

### 2.1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У ВИРОБНИЦТВІ ФЕРРОСПЛАВІВ

Більшість легуючих елементів, таких як кремній, марганець, хром, кальцій, вольфрам та ін знаходяться в рудах переважно у вигляді оксидів. У разі знаходження легуючих елементів у вигляді сульфідів, карбонатів або інших сполук, тоді руду зазвичай піддають попередньої обробки з метою переведення його в оксидні сполуки. Поруч із відновленням легуючих елементів відбувається окислення відновника, то основою процесів виробництва феросплавів є окислювально- відновлювальні реакції..

Як відновники застосовують переважно вуглець, кремній та алюміній. Найбільше застосування отримав вуглець, який здатний за відповідних температур відновлювати практично будь-які елементи. Відновлення металів вуглецем за високих температур отримало назву вуглетермічного відновлення.

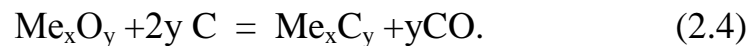
Основною особливістю відновлення є утворення карбідів. Тому вуглетермічне відновлення застосовується у тих випадках, коли немає обмежень за вмістом у феросплаві вуглецю або проводиться його знеуглерожування. Відновлення металів з оксидів вуглецем і СО можна подати такими реакціями:



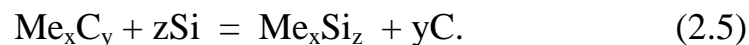
Відповідно до принципу послідовності перетворень перехід вищого оксиду в нижчий і метал відбувається послідовно через утворення всіх стійких в даних умовах оксидів.

Відновлення вищих оксидів марганцю  $MnO_2$  і  $Mn_3O_4$  до нижчих може відбуватися в газовій фазі, що містить низьку концентрацію Si. При високих концентраціях  $CO_2$  може відбуватися відновлення оксидів заліза практично до металу.

Відновлення до елементів оксидів  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $SiO_2$  у газовій фазі, що складається із  $CO$  та  $CO_2$ , неможливе внаслідок низького парціального тиску  $CO_2$ . В цьому випадку відновлення таких оксидів в умовах феросплавних печей здійснюється вуглецем. У разі присутності в сплаві сильних карбідоутворювальних металів  $Zr$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ti$  та ін реакції утворення карбідів протікають з більшим зменшенням вільної енергії, ніж реакції відновлення до металу. Тому процес відновлення протікає через проміжні фази карбіди:



При відновленні низки оксидів процес і з утворенням оксикарбідів типу  $Me_xC_yO_z$ . Сплави з низьким вмістом вуглецю можна отримати, якщо вести процес відновлення при високому вмісті кремнію. Такі процеси здійснюються при виробництві феросилікохрому та феросилікомарганцю. Нестійкість карбідів металів у присутності кремнію пояснюється тим, що кремній має високу спорідненість до металів і витісняє вуглець з рідкого сплаву.

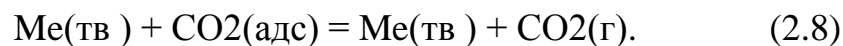
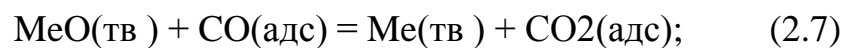


При високих концентраціях кремнія створюються умови для утворення карбіда кремнія, який практично нерозчиним в металічних сплавах і виділяється з них.

Характерною особливістю реакцій відновлення оксидів вуглецем є поява в продуктах реакції газоподібний оксид вуглецю, що легко видаляється із зони реакції. Завдяки цьому здебільшого вдається здійснити практично

повне відновлення та отримати високе вилучення відновлюваного елемента з руди.

Відповідно до адсорбційно-автокаталітичної теорії, спочатку відбувається адсорбція газу відновника з виникненням нової газової молекули та решітки нової металеві фази, потім слідує десорбція нової газової молекули за наступними реакціями:



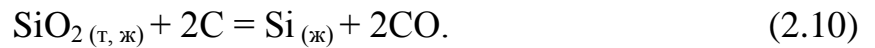
Таким чином, процес відновлення включає адсорбційну та кристало-хімічну стадію утворення нової фази продукту реакції. У початковий індукційний період починається зародження центрів нової фази та швидкість процесу мала. Надалі навколо цих центрів розвивається процес і зі зростанням поверхні розділу фаз швидкість його збільшується і реалізується автокаталітичний процес.

Адсорбційно-автокаталітична теорія задовільно пояснює перебіг процесу відновлення за високих температур, коли інтенсивно розвивається реакція газифікації вуглецю.

## 2.2 Структура процесів відновлення оксидів кремнію

Вуглецево-термічне виробництво кремнію, крем'янистих феросплавів і карбіду кремнію як відновник використовується вільний вуглець. Джерелом кремнію у цьому є чистий кварц чи кварцит із високим вмістом кремнезему (>97%). Враховуючи, що розчинність вуглецю в кремнії низька і кремній розчиняється в кремнеземі, відновлення  $\text{SiO}_2$  в цих умовах описується реакцією





В результаті детального вивчення реакції (2.10) твердо встановлено, що щодо крем'янистих феросплавів ця реакція описує лише стехіометрію процесу. Відновлення кремнію вуглецем протікає за складнішою схемою з утворенням проміжних газоподібних і конденсованих сполук [18]. Константа реакції (2.10), відповідно до закону діючих мас, може бути описана рівнянням:

$$K_p = (\alpha_{\text{Si}} \times P_{\text{CO}}^2) / (\alpha_{\text{SiO}_2} \times a_{\text{C}}^2).$$

Константа рівноваги  $K_p$  в діапазоні температур феросплавного виробництва використовується для обчислення енергії Гіббса:

$$\Delta G^{1700-2000} = 709870 - 365,44T;$$

$$\Delta G^{2000-2700} = 683470 - 352,42T.$$

З рівнянь енергії Гіббса та константи рівноваги випливає, що реакція (2.10) – типова ендотермічна реакція. Для таких реакцій характерні зменшення енергії Гіббса з підвищенням температури та збільшенням константи рівноваги. Реакція (2.10) у напрямку відновлення кремнію буде термодинамічно можлива після того, як енергія Гіббса стане негативною ( $\Delta G < 0$ ), а константа рівноваги  $K_p = 1,0$ . У цьому випадку матимемо:

$$a_{\text{C}} = 1, K_p = P_{\text{CO}}, \alpha_{\text{SiO}_2} = 1.$$

Відновлення можливе лише тоді, коли  $P^{CO}$  перевищує зовнішній тиск. З рівнянь енергії Гіббса та константи рівноваги нескладно знайти температуру, вище за яку реакція (2.10) може протікати у бік отримання кремнію. Для цього потрібно прийняти відповідно:

$$\Delta G^0 = 0, K_{p(1)} = 1, P_{CO} = 101,325 \text{ кПа.}$$

З рішення рівняння випливає, що реакція (2.10) стає термодинамічно можливою при  $T > 1942 \text{ К}$ . Цю температуру феросплавники називають теоретичною температурою початку реакції. При цій температурі рівноважний тиск  $P_{CO}$  для реакції (2.10) стає рівним атмосферному, а при вищих температурах перевищує його. Це твердження переконливо випливає із результатів розрахунків, наведених в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 - Рівноважний тиск при різних температурах

T, К	1850	1900	1942	1950	2000	2100
lg $P_{CO}$	1,531	1,795	2,006	2,045	2,2825	2,724
$P_{CO}$ , кПа	33,9	62,3	101,325	110,7	191,3	529,0

З результатів розрахунку табл. слід, що з температурі на 50 – 100 вище теоретичної температури початку реакції тиск  $P_{CO}$  в 1,9 – 3 разу перевищуватиме атмосферне. Отже, реакція (2.10) термодинамічно можлива при нагріванні вихідних речовин більше 1942 К, а при температурах на 50 - 100 К вище протікатиме з великою швидкістю. Однак дослідження продуктів взаємодії  $SiO_2$  з вуглецем, а також вивчення швидкості реакції (2.10) показали, що навіть при температурі, що перевищує на 100 К теоретичну

температуру її початку, реакція йде дуже повільно, а в продуктах реакції кремній не виявляється.

Отримати кремній за реакцією (2.10) при температурах на 50 – 100 К вище за теоретичну температуру її початку (1942 К) не вдається. Причини цього факту пов'язані як із властивостями вихідних та одержуваних речовин, так і з особливостями процесів, що протікають при відновленні. Часто до таких чинників відносять високу в'язкість кремнезему (~104 Па·с).

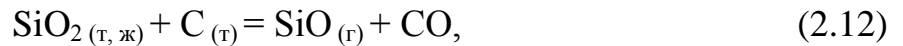
При високій в'язкості рідкого SiO<sub>2</sub> швидкість його прямої взаємодії з вуглецем за реакцією (2.10) низька. Вона лімітується швидкістю дифузії речовин на поверхню відновлення та швидкістю відведення із зони реакції одного з продуктів – кремнію.

Відновлення кремнію значно полегшується, якщо воно здійснюється у присутності розчинника, який видаляє кремній із зони реакції. Так, ентальпія утворення моносиліциду і диссиліциду кремнію і заліза настільки значна, що тепла, що виділяється, достатньо для збільшення температури реакції на 1000 - 1200 К. В результаті відновлення кремнію стає можливим при більш низьких температурах. Утворення силіцидів, як розчинення кремнію, супроводжується зниженням його активності.[20]

Експериментальні дослідження показують, що у лабораторних умовах отримати як кремній, а й сплави із вмістом 50 – 60% Si не вдається. Для з'ясування причини цього факту і правильної його оцінки необхідно в комплексі розглянути всі процеси, що протікають при відновленні. Як показано численними дослідженнями, відновлення кремнезему вуглецем може відбуватися поряд з реакцією (2.10) також з реакцій:



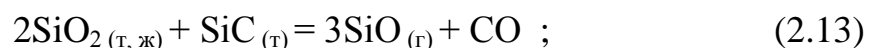
$$\Delta G^0 = 587270 - 326,92T; \lg K_p = - 30670/T + 17,07.$$



$$\Delta G^0 = 660050 - 324,59T; \lg K_p = - 34470/T + 16,95.$$

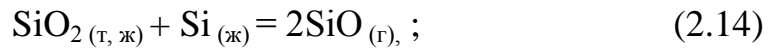
Продуктами взаємодії реакції (2.11) є твердий карбід і газоподібний оксид вуглецю. Реакція (2.11) як і (2.10) - типова ендотермічна. Її енергія Гіббса зменшується з підвищенням температури, а величина константи, навпаки, зростає. В ході реакції (2.12) утворюються два газоподібних продукту (SiO і CO). Ця реакція - реакція газифікації. Вона є типовою ендотермічною. Її енергія Гіббса з підвищенням температури зменшується, а при 2034 К змінює знак на зворотний. Константа  $K_p$  зростає, а при 2034 К дорівнює одиниці. Реакції (2.10), (2.11) і (2.12) вважаються основними реакціями при відновленні кремнію. У ході відновлення за даними реакцій утворюються нові конденсовані і газоподібні речовини, які можуть вступати у взаємодію як з вихідними речовинами, так і між собою. Тому на умови відновлення кремнію за реакцією (2.10) можуть впливати не тільки реакції (2.11) і (2.12), а й ціла група супутніх реакцій. Щоб знайти всі можливі супутні реакції, необхідно -попарно розглянути взаємодія продуктів реакцій (2.10), (2.11), (2.12) між собою і з вихідними речовинами - кремнеземом і вуглецем.

Отже, при розгляді рівноваги трьох основних реакцій необхідно додатково враховувати наступні супутні реакції:



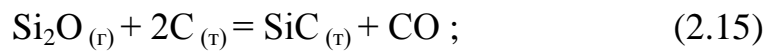
$$\Delta G^{1690-1996} = 1398300 - 649,95T; \lg K_p = - 73020/T + 33,94;$$

$$2\Delta G^{1996-3000} = 1360620 - 631,86T; \lg K_p = - 71050/T + 32,95;$$

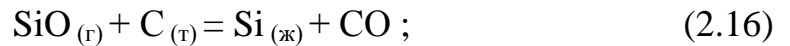


$$\Delta G^{1690-1996} = 615650 - 286,92T; \lg K_p = -32150/T + 14,98;$$

$$\Delta G^{1996-2700} = 596810 - 277,50T; \lg K_p = -31165/T + 14,49;$$



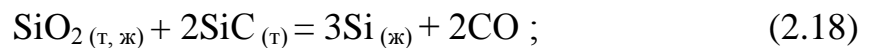
$$\Delta G^T = -78200 + 0,72T; \lg K_p = 4080/T + 0,040;$$



$$\Delta G^T = 44400 - 37,67T; \lg K_p = -2320/T + 1,97;$$



$$\Delta G^T = 167000 - 76,06T; \lg K_p = -8720/T + 3,97;$$



$$\Delta G^{1700-1996} = 949650 - 439,04T; \lg K_p = -49520/T + 22,926;$$

$$\Delta G^{1996-3000} = 930810 - 429,62T; \lg K_p = 48610/T + 22,43;$$



$$\Delta G^T = -122600 + 38,39T; \lg K_p = 6420/T - 2,006.$$

Отже, при відновленні  $\text{SiO}_2$  вуглецем відбувається складний комплекс реакцій, що протікають як конденсованих, так і в газових фазах. Більшість реакцій, що спостерігаються при відновленні кремнію, є ендотермічними реакціями і протікають тим повніше, що вища температура. Умови рівноваги як основних і супутніх відновленню кремнію реакцій значною мірою визначаються характером і складом газової фази, що складається переважно з  $\text{SiO}$  і  $\text{CO}$ . В ході вуглетермічного відновлення кремнезему склад газових фаз, що утворюються в атмосфері печі, безперервно змінюється. Він залежить від температури процесу та складу конденсованих фаз.

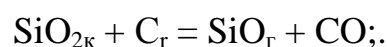
### 2.3 Структура фазової рівноваги в системі Fe - Si - O - C

Завдання термодинамічного аналізу процесів відновлення кремнезему вуглецем в присутності заліза зводиться до розгляду фазових рівноваг в системі Fe - Si - O - C з урахуванням процесів розчинення кремнію в залозі. Склад газової фази при цьому обмежується наявністю  $\text{SiO}$  і  $\text{CO}$ .

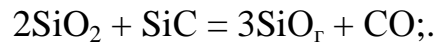
Для аналізу фазових рівноваг в системі Fe - Si - O - C враховують шість реакцій, але замість чистого кремнію враховують розчин кремнію в залізі, а в константі рівноваги активність кремнію в залізі.

Структура і компонентний склад простих реакцій, які протікають, наведені нижче.

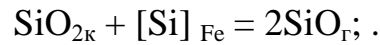
1. Відновлення  $\text{SiO}_2$  вуглецем до  $\text{SiO}_{\text{газ}}$ :



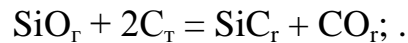
2. Відновлення  $\text{SiO}_2$  з карбідом кремнію до  $\text{SiO}_{\text{газ}}$ :



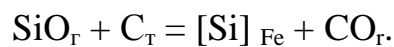
3. Взаємодія  $\text{SiO}_2$  і  $[\text{Si}]_{\text{Fe}}$  з утворенням  $\text{SiO}_\Gamma$ :



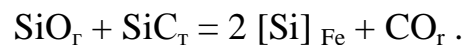
4. Відновлення  $\text{SiO}_\Gamma$  вуглецем до  $\text{SiC}$ :



5. Відновлення  $\text{Si}$  з  $\text{SiO}_\Gamma$  вуглецем з отриманням кремнію, розчиненого в залозі:



6. Взаємодія  $\text{SiO}_\Gamma$  з  $\text{SiC}_\Gamma$  з отриманням  $\text{Si}$ , розчиненого в залозі:

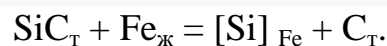


Діаграма системи  $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O} - \text{C}$  для сплаву ФС 70 приведена на рисунку 2.1.

Комплекс простих реакцій 1 – 6 у системі  $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O} - \text{C}$  відрізняється наявністю розчину кремнію у залозі, насиченого вуглецем. Таким чином, для аналізу системи  $\text{Fe-Si-O-C}$  необхідно використовувати дані про зміну активності кремнію в сплавах системи  $\text{Fe-Si-O-C}$ .

Рівновага газів у системі  $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O} - \text{C}$  залежить як від температури і  $P_{\text{вн}}$ , а й від активності кремнію. Реакції (5), (7) та (8), на діаграмі  $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O} - \text{C}$  (рис. 2.1) визначають область стабільного рівноваги з газовою фазою розчинів кремнію в железе.[31].

У системі  $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O} - \text{C}$  карбід кремнію в рівноважних умовах може існувати тільки при вмісті кремнію, який перевищує його концентрацію в силіциді  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  (23,18% Si). У сплаві, що містить менше 23,18% Si, карбід кремнію руйнується за реакцією:



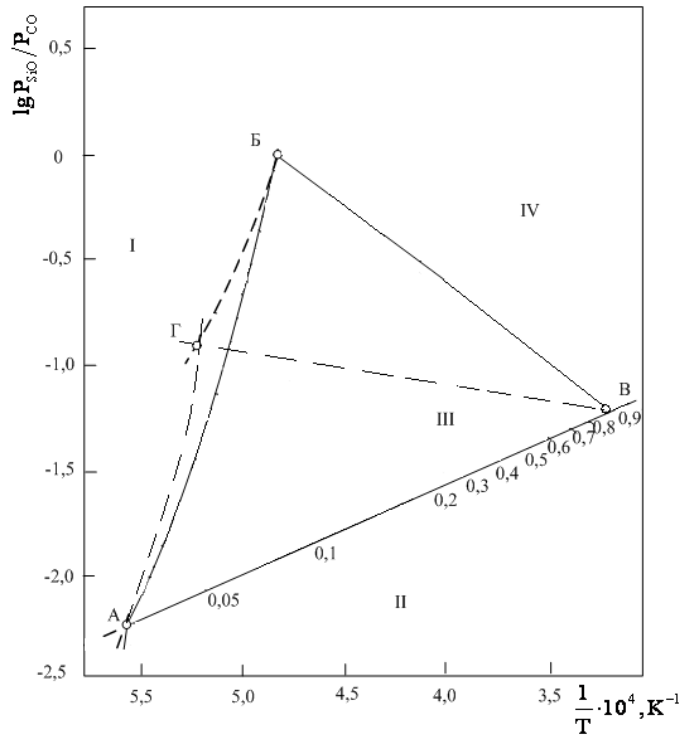
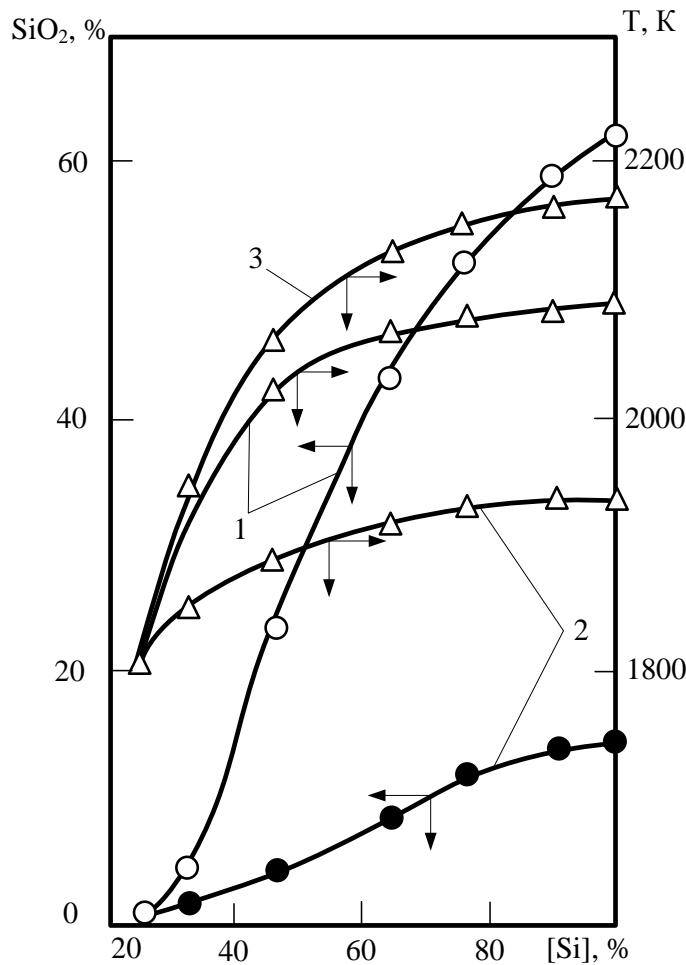


Рисунок 2.1 - Діаграма фазових і хімічних рівноваг системи Fe - Si - O - C при  $P_{\text{вн.}} = 101,3$  кПа

Таким чином, область існування SiC залежить від температури і складу газової фази та від концентрації кремнію в сплавах системи Fe - Si - O - C.[30]

Аналіз термодинамічних розрахунків та даних, представлених на рис.2.1., встановлює, що зі збільшенням вмісту кремнію в сплаві підвищує температуру, при якій у рівновазі з карбідом кремнію знаходиться сплав різного складу, а також збільшується парціальний тиск оксиду кремнію. Це твердження проілюстроване результатами робіт Н.В. Толстогузова, представленими на рис.2.2.





- 1 –  $\text{SiO}_2$  (г) і  $T, K$  в умовах рівноваги  $\text{SiC} - [\text{Si}] \text{Fe}$ ;  
 2 –  $\text{SiO}_2$  (г) і  $T, K$  в умовах метастабільної рівноваги  $\text{C} - [\text{Si}] \text{Fe}$ ;  
 3 – температура початку реакції ( $P_{\text{CO}} = 1$ )

Рисунок 2.2 Рівноважний стан оксиду кремнію в залежності від вмісту кремнію при температурах від 1600 К до 2300 К

Для досягнення того ж вмісту кремнію в рівновазі з вуглецем потрібні нижчі значення температури та наявності  $\text{SiO}$  в газовій фазі. При підвищенні температури слід очікувати послідовного перебігу наступних стадій відновлення:  $\text{SiO}_2 \Rightarrow \text{SiO} \Rightarrow \text{SiC} \Rightarrow \text{Si}$ .

У процесі плавки феросиліція карбід з поверхні шматків коксу "змивається" краплями ненасиченого кремнієм металу. Подані результати показують, що відновлення  $\text{SiO}_2$  при виплавці сплавів  $\text{Fe} - \text{Si}$  відбувається в основному за схемою, представленою на рис.2.3.

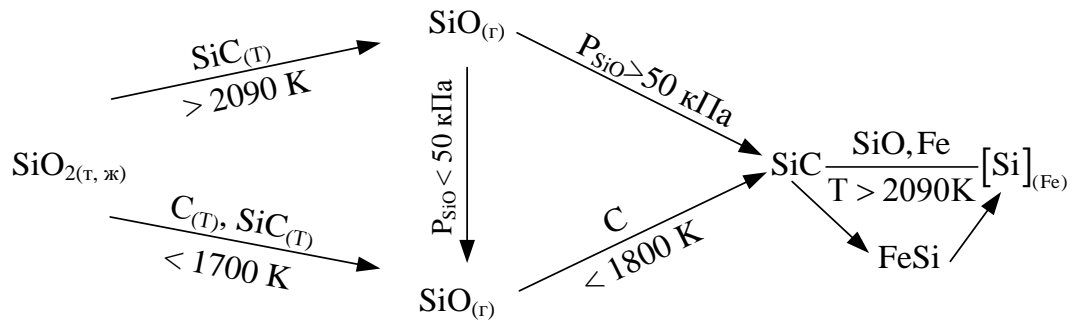
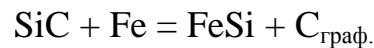
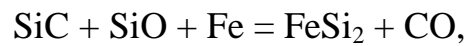


Рисунок 2.3 - Схема відновлення  $\text{SiO}_2$  при виплавці феросплавів.

Відповідно до цієї схеми утворення феросиліцію відбувається на останній стадії процесу в результаті взаємодії SiC або з SiO в присутності заліза, або з залізом



З цих реакцій випливає, що залізо розчиняє відновлений кремній, і навіть руйнує карбіди кремнію, що сприяє зрушенню реакцій у бік утворення кремнію [1,28],

## 2.4 Розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросплавів

Розрахунок ведеться на 100 кг кварциту. Приймаємо що сірка і фосфор з стружки переходить в сплав, а сірка коксу вивітряється.

Распределение восстановленного значения  $\text{SiO}_2$  к SiO составляет 7%, а  $\text{SiO}_2$  к Si – 91%.

Таблиця 2.5 -Розподіл оксидів у шлаку при виплавці феросиліцію

Оксиди	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	MgO	$\text{SO}_3$
Відновлюється, %	98	99	50	60	100	-	100
Переходить у шлак, %	2	1	50	40	-	100	-

Таблиця 2.6 - Розподіл відновлювальних елементів між металом і газовою фазою

Елемент		Si	Fe	Al	Ca	P	S	SiO
Переходить метал%	y	100	95	85	85	50	-	-
Переходить газовий стан,%	y	-	5	15	15	50	100	100

### 1. Розрахунок кількості відновника.

Розрахунок відновника ведемо за схемою приймаючи умовно що процес відновлення проходить в 2 стадії:

- дисоціація оксиду з виділенням кисню:  $Me_n O_m \Rightarrow nMe + m/2 O_2$ ;

- зв'язування кисню вуглецем коксу:  $mC + m/2 O_2 = mCO$ ;

При розрахунку необхідної кількості відновника враховуємо втрати його безпосередньо на відновлення оксидів кварциту, а також золи коксу і електродної маси.[13]

Розрахунок кисню, який виділяється при дисоціації оксидів кварциту, приведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 - Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів кварциту

Дисоц.оксидів	З кварцита відновлюється.кг	Виділяється кисню,кг
SiO <sub>2</sub> до Si	92,33x0,91=84,02	84,02x32:60=44,81
SiO <sub>2</sub> до SiO	92,33x0,07=6,46	6,46x16:60=1,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до Fe	0,38x0,99=0,37	0,37x48:160=0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до Al	1,31x0,55=0,72	0,72x48:102=0,33
CaO до Ca	0,71x0,40=0,28	0,28x16:56=0,08
Всього	91,85	47,23

Для зв'язування 47,23 кг кисню по реакції  $C + 1/2 O_2 = CO$  необхідно вуглецю 35,422 кг:

$$47,23 \cdot 12/16 = 35,422 \text{ кг.}$$

Розрахунок кисню, який виділяється при відновленні оксидів золи коксу приведено в табл 2.8

Таблиця 2.8 - Розрахунок кількості кисню виділеного при відновленні оксидів золи коксу

Сх. оксидів	Дисоціації	З золи кокса відновлюється, кг	Виділяється кисню, кг
SiO <sub>2</sub>	до Si	$10 \times 0,58 \times 0,91 = 5,278$	$5,278 \times 32:60 = 2,814$
SiO <sub>2</sub>	до SiO	$10 \times 0,58 \times 0,07 = 0,406$	$0,406 \times 16:60 = 0,108$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	до Fe	$10 \times 0,11 \times 0,99 = 1,089$	$1,089 \times 48:160 = 0,326$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	до Al	$10 \times 0,20 \times 0,55 = 1,1$	$1,1 \times 48:102 = 0,517$
CaO	до Ca	$10 \times 0,06 \times 0,54 = 0,324$	$0,324 \times 16:56 = 0,092$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	до P	$10 \times 0,004 \times 1 = 0,04$	$0,04 \times 80:142 = 0,022$
SO <sub>3</sub>	до S	$10 \times 0,006 \times 1 = 0,06$	$0,06 \times 48:80 = 0,036$
Всього		8,297	3,915

Для відновлення оксидів золи коксика необхідно 2,936 кг:

$$3,915 \cdot 12/16 = 2,936 \text{ кг.}$$

З 86,25 кг вуглецю, які в 100 кг коксика, використовується:

- на відновлення оксидів золи коксу 2,936 кг, на відновлення оксидів кварциту 83,314 кг:

$$86,25 - 2,936 = 83,314 \text{ кг або } 83,314\%.$$

Для відновлення 100 кг кварциту потрібно 35,422 вуглецю або 45,51 кг коксика:

$$35,422 / 0,83314 = 45,51 \text{ кг коксика.}$$

Приймаємо що 8% коксика окислюється на колошнике і використовується на коксування сплаву, тоді потрібно коксика 49,46 кг:

$$45,51 / 0,92 = 49,46 \text{ кг.}$$

Вуглець електродів також бере участь в реакціях відновлення.

Приймаємо з практики що витрата електродної маси на 100 кг кварциту рівняє 1,7 кг

Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів золи електродної маси наведено в табл 2.9

Таблиця 2.9 - Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів золи електродної маси

Диссоціації оксида	З 1,7 кг ел.маси вост,кг.	Виделяється кисню,кг.
SiO <sub>2</sub> до Si	$1,7 \times 0,1 \times 0,57 \times 0,91 = 0,088$	$0,088 \times 32 : 60 = 0,046$
SiO <sub>2</sub> до SiO	$1,7 \times 0,1 \times 0,57 \times 0,07 = 0,006$	$0,006 \times 16 : 60 = 0,001$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до Fe	$1,7 \times 0,1 \times 0,10 \times 0,99 = 0,016$	$0,016 \times 48 : 160 = 0,004$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до Al	$1,7 \times 0,1 \times 0,20 \times 0,55 = 0,018$	$0,018 \times 48 : 102 = 0,008$
CaO до Ca	$1,7 \times 0,1 \times 0,06 \times 0,40 = 0,004$	$0,004 \times 16 : 56 = 0,001$
SO <sub>3</sub> до S	$1,7 \times 0,02 \times 0,007 \times 1 = 0,011$	$0,011 \times 48 : 80 = 0,006$
Всього	0,143	0,066

Для зв'язування 0,066 кг кисню в оксид вуглецю необхідно вуглецю 0,049 кг:

$$0,066 \cdot 12/16 = 0,049.$$

Електродна маса вносить вуглецю 1,496 кг:

$$1,7 \cdot 0,88 = 1,496.$$

Приймаємо що половина цього вуглецю використовується на відновлення оксидів і необхідність в коксі зменшується на 0,868 кг:

$$(1,496 - 0,049 : 2) / 0,83314 = 0,868 \text{ кг.}$$

Отже, необхідність коксу становить 48,58 кг:

$$49,46 - 0,88 = 48,58 \text{ кг.}$$

Витрати рафінувальні суміші для зниження алюмінію в ФС 75

Витрата рафінувальні суміші для обробки 1 тонни ФС 75:

1. - склобою - 50 кг;  
- вапняку - 20 кг;
2. - сидерит - 50 - 100 кг;
3. - сидерит - 50 - 75 кг;  
- залізна руда - 25 кг;
4. - сидерит - 40 - 50 кг;  
- бій скла - 15 - 20 кг.

Отримання ФС 75 з утримання алюмінію не більше 1,2%.

Таблиця 2.10 – Граничні значення домішок в ФС 75

Межі	Хром	Марганець	Фосфор	Сірка	Алюміній	Вуглець	Кальцій
Мін.	0,04	0,09	0,014	0,001	1,27	0,06	0,14
Макс.	0,11	0,16	0,03	0,006	3,0	0,15	0,96

Розрахунок кількості і складу феросиліцію

Під час розрахунку складу сплаву беремо до уваги, що частина відновлених елементів виноситься з печі разом з газами і розчиняється.

Розрахунок кількості елементів, відновлених з шихти приведено в табл 2.11.

Таблиця 2.11 – Розрахунок кількості відновлених елементів

Елемент	Вноситься, кг			
	З кварцита	Золи кокса	Золи Ел.маси.	Разом, кг
Si	$84,02-44,81=$ $39,21$	$5,278-2,814$ $=1,187$	$0,088-$ $0,046=0,042$	40,439
Al	$0,72-0,33=$ $0,39$	$1,1-0,517$ $=0,281$	$0,018-0,008$ $=0,01$	0,681
Fe	$0,37-0,29=0,08$	$1,089-0,326$ $=0,367$	$0,016-$ $0,004=0,012$	0,459
Ca	$0,28-0,08=0,2$	$0,324-0,092$ $=0,111$	$0,004-0,001$ $=0,003$	0,314
P	-	$0,04-0,022$ $=0,018$		0,018
S	-	$0,06-0,036$ $=0,011$	$0,011-0,006$ $=0,005$	0,016

Розрахунок розподілу відновлених елементів між фазами наведено в табл 2.12.

Таблиця 2.12 – Розрахунок розподілу відновлених елементів

Елемент	Перешло у сплав, кг	Вивітрилося, кг
Si	40,439	$SiO=(6,46-1,72)+(0,406-$ $0,108)-0,482+(0,006-0,001)=4,888$
Al	$0,681 \times 0,9=0,612$	$0,681-0,612=0,069$
Fe	$0,459 \times 0,99=0,454$	$0,459-0,454=0,005$
Ca	$0,314 \times 0,7=0,219$	$0,314-0,219=0,095$
P	$0,008 \times 0,5=0,004$	$0,008-0,004=0,004$
S	-	0,020
Разом	41,728	5,081

Загальна маса сплаву який має 75% Si, рівняє 53,92 кг. :

$$40,439 / 0,75 = 53,92 \text{ кг.}$$

Приймаємо з практики що кожух самоспікаючихся електродів вносять 0,2 кг заліза на 100 кг кварциту та пруті для відкриття леткі - 1,2 кг заліза.

Тоді необхідно заліза 10,79кг:

$$53,92 - 1,4 - 41,728 = 10,79 \text{ кг.}$$

або залізної стружки 11,54кг:

$$10,79 / 0,935 = 11,54 \text{ кг.}$$

Розрахунок кількості і складу сплаву приведена в табл 2.13.

Приймаємо що вуглець який вноситься сталевий стружкою повністю засвоюється сплавом [15].

Таблиця 2.13 – Розрахунок кількості хімічних елементів у складі сплаву

Елемент	Вноситься,кг			Разом	
	З кварцита кокса,ел.маси	Із стружки	З кожухів та прутів	кг	%
Si	40,439	$11,18 \cdot 0,005 = 0,056$	-	40,495	75,04
Al	0,681	-	-	0,681	1,26
Fe	0,459	$11,18 \cdot 0,935 = 10,45$	1,40	12,309	22,81
Ca	0,314	-	-	0,314	0,005
P	0,008	$11,18 \cdot 0,0003 = 0,003$	-	0,011	0,02
C	0,018	$11,18 \cdot 0,0034 = 0,038$	-	0,056	0,1
Mn	-	$11,18 \cdot 0,006 = 0,067$	-	0,067	0,12
S	0,020	$11,18 \cdot 0,0003 = 0,003$	-	0,023	0,04
Итого	41,939	10,617	1,40	53,959	100



Таблиця 2.14 - Фазовий склад та кількість шлаку

Оксид	Кількість шлаку із кварциту, кг	Кількість шлаку із золи коксу, кг	кількість шлаку з електродної маси, кг	Всього	
				кг	%
SiO <sub>2</sub>	1,94	0,046679974	0,0017	1,98838	57,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,575112611	0,01955	0,944663	27,54
FeO	0,0027	0,008626689	0,0002142	0,011541	0,34
CaO	0,18	0,143778153	0,00816	0,331938	9,68
MgO	0,1	0,047926051	0,0051	0,153026	4,46
Разом:				3,429548	100,00

Таблиця 2.15- Матеріальний баланс

Прихід			Витрати		
Найменування матеріалу	кг	%	Найменування продукту	кг	%
Кварцит	100	53,99	Сплав	53,959	30,06
Кокс	48,58	25,88	Шлак	3,429	1,85
Залізна стружка	11,54	6,31	Газ	120,8	65,22
Електродна маса	1,7	0,92	Відліт	5,291	2,85
Повітря на горіння кокса та електродов	22,48	12,14	Нев'язка	-0,019	
Залізо кожухів та прутів	1,4	0,76			
Всього	185,206	100,00	Всього	185,206	100

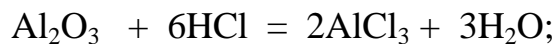
#### 2.4 Відвальний шлак при виробництві вторинного алюмінію

Алюміній хімічно активний метал - на його зовнішньому електронному рівні знаходяться три електрона, які беруть участь в утворенні ковалентних

зв'язків при взаємодії алюмінію з іншими хімічними елементами. Алюміній - сильний відновник, у всіх з'єднаннях виявляє ступінь окислення +3. Оксид алюмінію  $Al_2O_3$  є білим, дуже тугоплавким і твердою речовиною (в природі твердіше тільки алмаз, карборунд і боразон).

Властивості глинозему:

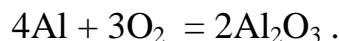
- нерозчинний у воді та не вступає з нею в реакцію;
- є амфотерною речовиною, реагуючи з кислотами та лугами:



- реагує при сплаву з оксидами металів і солями, утворюючи алюмінати:



Промислове виробництво алюмінію реалізується з бокситів. У лабораторних умовах глинозем можна отримати спалюючи алюміній в кисні:



В даний час будь-яке виробництво знаходиться під впливом різних економічних аспектів, що підштовхує до пошуку дешевших і раціональних вихідних матеріалів для виробництва, прагнучи до ресурсозбереження.

Алюміній, отриманий із шлаку вторинного виробництва алюмінію (ШВВА) значно дешевше і менш дефіцитний, ніж плавиковий шпат, який використовується для розрідження шлаків на більшості підприємств. Крім того, ШВВА містять в собі металевий алюміній.

Через високу дисперсність частинок цього алюмінію він не може бути виділений з шлаку і перетворений в окремий товарний продукт (чушковий алюміній). тобто Дисперсний алюміній, що у відходах, практично безплатний. Враховуючи, що дисперсний алюміній є ефективним

розкислювачем, технологія використання ШВВА може бути дуже рентабельною. ШВВА утворюються при виробництві первинного алюмінію, при виготовленні алюмінієвих сплавів і виробництві виливків, а також при переробці брухту та відходів алюмінію [21,22].

Первинні та вторинні шлаки використовуються як сировина при виплавці вторинного алюмінію. Для переробки шлаків найчастіше використовується флюсова плавка в роторних печах.

Флюс для плавки у роторних печах складається з хлоридів натрію NaCl і калію KCl з невеликою добавкою фторвмісних з'єднань. У процесі переробки шлаків утворюється ряд відходів, які підлягають захороненню на полігонах.

Найбільш небезпечними з екологічної точки зору є дисперсні відходи дробильної установки збагачування і шлаковий плавильний пил. Завдяки дисперсності такі відходи зручніші для виплавки з них комплексних флюсів. З цією метою їх змішують з іншими корисними компонентами та отримують брикети, зручні для застосування. У процесі брикетування використовуються і пилоподібні відходи.

Пилоподібні ШВВА містять до 20 мас.% металевого алюмінію та від 50 до 60 мас. %  $Al_2O_3$ . Ці відходи за хімічним складом підходять для використання їх як флюс, що розкислює, з високим вмістом  $Al_2O_3$ , орієнтовний склад яких представлений у таблиці 2.16.

Таблиця 2.16 - Склад флюсів на основі пилоподібних відходів

Масова частка, мас.%					
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	FeO
1,9	5,0	76,7	10,0	0,49	0,57

Розроблено механічні, гідрометалургійні, пірометалургічні способи переробки відвальних алюмосодержащих шлаків, які не реалізовані в

промислового виробництва, оскільки не припускають комплексної переробки всіх компонентів шлаку..

В даному випадку пропонується використання в якості алюмовмісного матеріалу - відвальний шлак при виробництві вторинного алюмінію в відбивних печах. Хімічний склад відвального шлаку вторинного алюмінію представлений в таблиці 2.4

Дослідження показали, що шлак виробництва вторинного алюмінію за своїми фізико-хімічними властивостями, що використовується як флюс, стабілізує процес виробництва комплексного феросплаву ФАС, утворює проміжні фази при сплаві, знижує температуру плавлення та покращує відновлення алюмінію та кремнію.

Таблиця 2.17 - Хімічний склад відвального шлаку виробництва вторинного алюмінію в відбивних печах

Матеріал	Вміст елементів, % (мас.)				
	Al	Si	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P
Шлак виробництва вторинного алюмінію	13,5	8,5	1,31	40,0	0,05

Використання відвального шлаку виробництва вторинного алюмінію обмежена, так як тільки починається глибоке вивчення цього матеріалу, його фізичних і хімічних властивостей, можливість використання в металургійних процесах. Низька ціна даного алюмінієвмісного матеріалу дає великі перспективи використання даного шлаку в виробництві.

## 2.5 Ферросіліційовий шлак марки ШФС-18

Причиною утворення шлаку при виплавці феросиліцію є використання шихтових матеріалів забруднених сторонніми домішками. Основний шкідливою домішкою є глинозем, який вносить в феросиліцій алюміній. Частина глинозему переходить в шлак, для формування якого необхідно затратити додатково кремнезем (SiO<sub>2</sub>) і оксид кальцію (CaO). Кількість

утворюється шлаку відносно невелика і коливається в залежності від чистоти шихтових матеріалів від 2 до 6% ваги сплаву. Більшу кількість шлаку утворюється при виплавці висококремнистих сплавів. Точний облік кількості шлаку, що виходить при виплавці феросиліцію, дуже ускладнений. З урахуванням заплутався сплаву вихід шлакометалевої суміші становить близько 9% від річного виробництва феросиліцію. Приблизний хімічний склад шлаку наведено в табл. 2.18.

Таблица 2.18 Компонентный состав ферросилицевого шлаку

Химические элементы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiC	C	Si металевий
Максимум,%	25	25	15	3	12	15	25
Минимум,%	35	15	5	1	8	5	10

Шлак виходить з печі разом з феросиліцію і застигає на поверхні сплаву. Одночасно зі сплавом застигають заплуталися в ньому корольки сплаву і прилегла до шлаку скоринка сплаву, збагачуючи шлакометалеву суміш відновленим кремнієм.

Повторний переплав рядовий шлакометалевої суміші в електропечах неможливий через заростання ванни печі шлаком і різкого погіршення технологічного ходу печей і техніко-економічних показників виробництва.

Шлаки ШФС-18 є металургійною сировиною і використовується при виробництві чавуну, сталі та феросплавів.

### **Висновки до розділу**

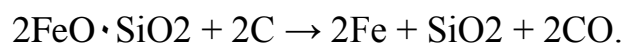
1. Запропоновано способи стабілізації характеристик відвального шлаку та визначено способи їх утилізації
2. Розглянуто фізико – хімічні перетворення компонентів відвальних шлаків в процесі їх температурного впливу.
3. Визначено способи утилізації відвальних шлаків виробництва металевого марганцю та переробки вторинного алюмінію.

## Розділ 3 Практична технологія та застосування феросилікоалюмінію

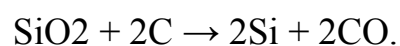
### 3.1 Схема виплавки феросплавів у ротаційних печах, що нахиляються (РНП)

Технологічна схема процесу виплавки феросплавів в ротаційних печах, що нахиляються (РНП) може бути представлена наступним чином.

1. Набір наважок вихідних шихтових матеріалів: силікатів, залізної стружки, відновників та флюсів.
2. Завантаження вихідних матеріалів у попередньо прогріту піч до температури 1200–1300 К. Завантаження здійснюється в піч, що обертається, зі швидкістю 1 об/хв.
3. Розігрів шихти. Розігрів ведеться до температури ~1500 К при безперервному обертанні печі 1-2 об/хв. Спалювання природного газу ведеться з нестачею повітря ( $\alpha=0,75-0,80$ ) та у присутності коксика. Це забезпечує підтримку печі відновлювальної атмосфери ( $CO/CO_2 > 2/1$ ).
4. Розплавлення. Після розігріву шихти подається кисень у кількості не менше 30% від загального обсягу дуття при  $\lambda=1,05$ . У робочому просторі печі температура швидко піднімається до 1750-1850 ° С протягом 15-20 хвилин, шихта розплавляється і процес триватиме в рідкій фазі.
5. Після розігріву ванни до температури 1900-2000 К у розплаві шихтових матеріалів відбувається спінювання шлаку. Даний етап плавки відповідає інтенсивній газофікації відновника за реакцією  $C+O_2 \rightarrow CO$  і початком відновної стадії. Першим відновлюватиметься оксид заліза за реакцією:



Потім починається відновлення діоксиду кремнію за системою  $SiO_2$   $SiO$   $SiC$   $Si$ . Інтегральна реакція матиме вигляд:



В результаті відбудеться утворення сплаву:  $Fe + Si \rightarrow FeSi$ .

Залізо розчиняє кремній та сприяє руйнуванню карбїду кремнію.

6. Витримка та злив сплаву та шлаку.

Експериментальні дослідження показали, що перехід з температурного діапазону 800-900 °С, характерного для процесів твердофазного відновлення, в зону з вищою температурою 1400-1500 К збільшує швидкість відновлення дисперсних матеріалів більш ніж у 2 рази. Найкращим відновником у цьому діапазоні температур є графіт, потім за спадною: кокс, антрацит, лігнін [24,25].

У ротаційних печах, що нахиляються, процес нагріву супроводжується інтенсивним перемішуванням шару шихтових матеріалів. При цьому перехід у рідку фазу здійснюється за високої швидкості нагрівання до 2 К/с. Ці фактори перешкоджають спіканню та оздоблюванню шихти.

### **3.2 Принцип роботи та функціональні властивості роторної печі**

Роторна похила піч РНП-5, розроблена ТОВ «ВОГНЕМАШ» (Україна) призначена для обробки кольорових вторинних металів, шматкового брухту, стружки, пилу та інших видів сировини. Термічний коефіцієнт корисної дії при переплавленні стружки досягає 50-55%, це в 2-4 рази перевищує термічний К.П.Д. індукційних, дугових печей, печей відбивного типу та ряду інших. Дуже важливо відзначити, що в індукційних та дугових печах плавка при 100% завалці стружки взагалі неможлива. Печі РНП-5 комплектуються пальником, який може працювати на дешевому пальному без кисневого дуття: обводненому мазуті, відпрацьованому маслі або на піролізному пальному.

Таблиця 3.1 Функціональні переваги роторної печі

Найменування показників	Ед. изм.	Відбивні	Роторні	
		ППКА-5 т	Звичайна -5 т	РНП - 5 т
Місткість рідкого алюмінію	т	5,0	5,0	5,0
Тривалість плавки	ч	4,0	3,0	2,0
Номінальна потужність пальника	МВт	0,94 x 2=1,88	1,2	2,2
Витрата газу	м <sup>3</sup> /ч	94 x 2=188	420	-
Витрата біомазуту	л/ч	-	-	180,0
Продуктивність печі	т/диб	13,0	24,0	36,

Пальник «УкрЖАР-200» створює стабільний потік продуктів згорання, поширюється вглиб барабана і підтримує нагріту його задню стінку, а відбиті гази допомагають стабілізувати роботу пальника і направляти вихідні гази в кожух, що відсмоктує. Гази, що відходять, виходять в аспіраційну парасольку, потім у 4-ходовий рекуператор повітря, в якому нагрівають повітря для спалювання в пальнику, і направляються в систему пило- та газоочищення.

Таблиця 3.2 Технічні параметри РНП-5 під час плавлення алюмінію

Показники	Од. змін.	Кількість
Продуктивність печі в залежності від виду сировини	т/ч	0,5÷1,5
Місткість печі по розплаву	т	5
Діаметр завалочного вікна	мм	1000...1300
Корисний об'єм печі	м <sup>3</sup>	6,5
Механізм нахилу печі – гідравлічний		
Кут нахилу печі	град.	12÷18
Підйом	град.	до +36



Привід обертання барабана – електромеханічний		
Потужність електродвигуна	кВт	15
Частота обертання барабана	об/мин	0-6
Вид палива - піролізне пальне або біомазут		
Теплотворна здатність палива	ккал/кг	не менее 10500
Максимальна температура рідкого металу	°С	800
Тип палива спалювального пристрою – економгорілка комбінування вібровихрева «Укр ЖАР-200», з режимом роботи на низькому, середньому та високому тиску горючого		
Потужність пальника	МВт	2,2
Кількість газів на виході з печі	нм <sup>3</sup> /ч	до 9500
Споживання пального	л/мин	65
Кількість аспіраційних газів, які відводяться від парасольки над завалочним вікном	нм <sup>3</sup> /ч	17000
Температура аспіраційних газів біля парасольки	°С	140÷160
Час циклу плавки	ч	3,5
Габаритні розміри печі		
Довжина	мм	6000
Ширина	мм	3500
Висота	мм	4000
Маса печі	кг	24000

Загальний вигляд роторної похилої печі РНП – 5 представлений на рис. 3.1.



Рисунок 3.1 Загальний вигляд роторної похилої печі РНП - 5

Таблиця 3.3 Функціональні характеристики роторної похилої печі РНП – 5

№п/п	Основні характеристики	Розмірність	Значення
1	Обертання барабана зі швидкістю	об./мин	0 - 6
	Потужність приводу	кВт	11
	Кут нахилу для зливу та вивантаження	град	17 + 20
	Корисний об'єм печі при товщині футерування 250 мм.	м <sup>3</sup>	10,6
	Діаметр завантажувального отвору	мм	1500
	Місткість по розплаву	тонн	5,0
	Час циклу плавки	год	2,5 – 4,0
	Споживання газу пальником (витрата палива калорійністю щонайменше 38000 кдж/кг)	м <sup>3</sup> /ч	50 - 80

На дверях печі встановлюється пальник потужністю 2,2 МВт. Завантаження шихти та вивантаження відпрацьованого матеріалу в

шлаковниці проводять через вікно печі підлоговим транспортом. Злив металу здійснюється в ківш або пересувним жолобом в піч. Гази, що відходять, виходять через вікно в двері печі в аспіраційну парасольку, далі в загальну або автономну систему пило- та газоочищення.

### **3.3 Области застосування ФСА**

#### **3.3.1 Застосування ФСА для розкислення сталей**

Відомі п'ять поширених способів розкислення сталевих сплавів [12]: осадження, дифузійне розкислення, обробка синтетичними шлаками, електрошлаковий переплав, вакуумне розкислення.

1. Осаджувальне розкислення відповідає розкисленню, при якому використовуються елементи з більшою спорідненістю до кисню, ніж залізо. Найбільш часто розкислювачами при осадженні розкисленні використовуються кремній, алюміній, марганець. Також використовуються комплексні розкислювачі.

2. Дифузійне розкислення представляється процесом, у якому зниження вмісту кисню у сталі відбувається рахунок розкислення шлаку. Як розкислювачі при даному способі використовуються алюміній, вуглець, кремній.

3. Обробка синтетичними шлаками це розкислення сталі в дугової печі методом обробки шлаком, що складається з  $\text{CaO}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таке розкислення застосовується для зниження сталі вмісту сірки і кисню.

4. Електрошлаковий переплав відповідає розкисленню сталі в шлаковій ванні. Цей спосіб дозволяє очистити сталь від неметалевих включень. Вакуумно-вуглецеве розкислення є процесом очищення сталі від кисню у вакуумі, в цих умовах розкислювальні властивості вуглецю виражені набагато яскравіше.

### 3.3.2 ФСА - відновник для виробництва рафінованих марок ферохрому та феромарганцю

Іншим великим напрямком застосування ФСА є його використання відновником для рафінованих марок ферохрому і феромарганцю, а також при отриманні ряду інших сплавів і лігатур замість феросилікохрому і феросилікомарганцю з додаванням вапна. Підвищений вміст вапна сприяє при охолодженні розсіпання кінцевих шлаків у дрібнодисперсний порошок. Застосування ФСА дозволяє знизити на 35-40% добавки вапна, 20% витрата електроенергії, відповідно, кратність шлаку з 3,0-4,0 до 1,8-2,5, виключити кристалізацію двокальцієвого силікату, що знижує схильність до розсіпання.

Така технологія дозволяє отримувати цілу групу комплексних феросплавів на основі феросилікоалюмінію з добавками легуючих елементів - ванадію, бору, рідкісноземельних металів та модифікаторів на основі кальцію, барію, стронцію. Тому заміна цих продуктів феросилікоалюмінієм значно знижує споживання сировинних ресурсів і знижує собівартість сталевих сплавів.

Позитивні побічні ефекти застосування ФСА забезпечують більш ретельне очищення плавки від неметалевих включень і поліпшена якість поверхні сталі зі зменшенням кількості мікротріщин.

У практичному виробництві феросилікоалюміній є високоефективним продуктом. Крім електроенергії, необхідної для виробництва всіх сплавів, виробництво класичного феросиліцію та алюмінію передбачає використання дорогих матеріалів таких як кварцит, глинозем та різних відновників.

Особливість технології ФСА полягає у використанні високозольного вуглевмісного сировини, що представляє собою готовий природний брикет, в яких містяться сполуки кремнію, алюмінію і твердий вуглець, кількість якого достатньо для відновлювальних процесів без додатків коксу. Витрати на

сировинні матеріали при виплавці FeSiAl на 50% нижчі, ніж для виплавки FeSi75 тільки за рахунок використання некондиційної відвальної сировини. Загальна собівартість виробництва ФСА на 25 – 35% нижча порівняно з собівартістю производства ФС75.

Базування технології на використанні високозольного вуглистою сировини, що відноситься до техногенних відходів, а також великі його запаси відкривають знакові перспективи для комплексних кремнієво-алюмінієвих сплавів.

### **3.5.2 Отримання водню розкладанням води з урахуванням ФСА**

Одним із способів отримання водню на віддалених відокремлених об'єктів, таких як метеостанції та аеростатні станції, є процес розкладання води з використанням феросплавів сплавів [10]. Перевезення водню в балонах на великі відстані економічно неефективне за рахунок високої вартості перевезення та виникаючих небезпек при транспортуванні балонів із воднем через населені пункти.

Для виробництва водню в автономних умовах застосовується силіколевий спосіб із застосуванням феросплаву ФС75. Як основні компоненти використовується вода і їдкий натр (NaOH) [10].

На одержання одного кубічного метра водню використовується 1 кг сплаву феросиліція (ФС75) та 0,5 кг NaOH. Замість ФС75 найбільш доцільно використовувати феросилікоалюміній - ФСА.

Проведені дослідження хімічної активності сплавів ФСА11 та ФСА16 показали, що швидкість витіснення водню з водних розчинів лугу цими сплавами в 1,8–2 рази вища, а хімічна реакція повніша на 15–20 %, ніж у синтетичних сплавів. Максимальна швидкість виділення водню становила  $7,96 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/(кг·с) для ФСА11 та  $13,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/(кг·с) для ФСА16. У процесі реакції температура в реакторі піднімалася до 650 К [12–14].

Застосування сплавів ФСА11 та ФСА16, отриманих з неорганічної частини вугілля, дозволило вдвічі скоротити витрати лугу та води, а продукти реакції вільно видалялися з газогенератора.

Переведення реакторних установок на технологію із застосуванням високоефективних аморфно-кристалічних сплавів ФСА, а також сплавів з добавками барію дозволяє скоротити матеріальні витрати отримання водоводу на 15...20 %. Описаний вище спосіб виробництва водню є незамінним для віддалених локалізованих територій.

### **Висновки до розділу 3**

1. Запропоновано технологію виплавки феросилікоалюмінію в роторних поворотних печах – РНП-4.

2. Розглянуто переваги застосування роторних печей для виплавки комплексних феросплавів. Представлені основні функціональні характеристики цих печей.

3. Всебічно розглянуто питання застосування комплексного феросплаву ФСА для розкислення сталі та сплавів, виплавки високоякісних лігатур та отримання водоводу.

## **РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

### **4.1. Характеристика шкідливих та небезпечних факторів при виробництві феросілікоалюмінію.**

У феросплавному виробництві на працюючих можуть діяти наступні шкідливі чинники:

- тверді і газоподібні токсичні речовини. Кількість і склад токсичних речовин залежать від використовуваних у виробництві феросплавів матеріалів. У зону дихання працюючих можуть поступати токсичні речовини, що містять в складі твердої фази різні метали, їх оксидні і інші сполучень, а також газоподібні токсичні речовини.

Вплив на організм твердих і газоподібних токсичних речовин може стати причиною хронічних і професійних захворювань.

### **4.2. Заходи по техніці безпеки при обслуговуванні феросплавної печі.**

До роботи плавильника допускаються особи, які досягли 18 - ти літнього віку, що пройшли медичний огляд, спеціальне навчання, стажування, навчання для стропольників – зачіпників і які склали іспити, а також, що мають 2 групу по електробезпеці.

Перед початком роботи плавильник зобов'язаний одягти суконний спецодяг, індивідуальні засоби захисту і каску. Брюки одягають на випуск, а куртка повинна бути застебнута на всі гудзики. Недотримання порядку носіння спецодягу може призвести до опіків. Плавильник зобов'язаний перевірити справність устаткування, інструменту і заземлення печі. Прийом і здача устаткування печі повинні оформлятися підписами в плавильному журналі. На робочому майданчику не повинно бути сторонніх предметів і устаткування. На

електропечах повинен здійснюватися постійний контроль за цілісністю кожухів.

Кожух електропечі повинен бути заземлений. Заземлення кожуха повинно відповідати проекту. Зміст і перевірка стану заземлення повинні відповідати правилам технічної експлуатації електроустановок споживачів і правилам безпечної експлуатації електроустановок споживачів. (ПТЄєС, ПБЄєС).

Режим сушки і розігрівання печі повинен забезпечувати рівномірний підйом температури футерівки до робочих значень. При перевірці електромеханічних приводів особлива увага повинна приділятися стану вимикачів кінцевих положень. Конструкції електродоутримувачів повинні бути ізольовані від механізмів переміщення електродів і металоконструкцій електропечі. Заземлення механізму переміщення електродів може бути виконано через опорну раму. Конструкція кожуха самоспеченого електроду повинна забезпечувати надійне утримання електродної маси і нормальний перепуск електродів.

Майданчики для обслуговування льоток печей повинні бути розташовані на висоті, що забезпечує зручність їх обслуговування. Для захисту горнових, від тепловипромінювання у горно повинні бути встановлені екрануючі пристрої.

Пропалювання і розшнуровування льотки проводиться тільки стоячи на сухому майданчику (підставці), виконаному з діелектричного матеріалу.

Приводи шунтових вимикачів у печей повинні бути надійно заземлені. У місці включення повинні бути ізолюючі підставки для горнового. Підставка повинна бути завжди сухою і чистою. Печі повинні бути обладнані дистанційним виключенням апарату.

Струмopідвід до апарату пропалення, розташований на висоті 3,5 м і нижче від рівня підлоги, повинен бути захищений. Рухома і гнучка частина струмопідвода повинна бути електроізольована. Під час пропалення і випуску металу з печі, знаходження у горна осіб, не пов'язаних з його обслуговуванням,



забороняється. Проводити оброблення і ремонт льотки, стоячи на ковші, виливниці, забороняється.

Металеві прутки для шуровки і оброблень льотки, повинні бути сухими. Трубки, що використовуються для пропалення льотки киснем, повинні бути просушені і продуті. Кисневий шланг повинен надійно кріпитися до трубки спеціальним пристосуванням. Трубки і шланги повинні бути знежирені.

Подачу кисню з балонів для пропалення льотки повинні проводити особи, які спеціально навчалися даній роботі. У цеху повинно бути призначено особу, відповідальну за правильну експлуатацію кисневих балонів і кисловідводів. При необхідності регулярного використання кисню для робіт на горні по обробленню льотки печі і для інших цілей, подача його до місць споживання повинна проводитися централізовано по трубопроводу від кисневої станції або кисневої рампи.

Вимоги безпеки при включенні і відключенні електропечі повинні бути викладені в заводській інструкції, затвердженій технічним керівником підприємства, розробленої відповідно до вимог експлуатаційної документації на устаткування і вимогами Правил технічної експлуатації електроустановок споживачів і Правил безпечної експлуатації електроустановок споживачів.

Перед включенням печі працівники на всіх майданчиках повинні бути попереджені звуковим сигналом і віддалені від неї на безпечну відстань.

Відключення печі без зняття струмового навантаження дозволяється всьому персоналу, що обслуговує піч, у випадках загрози виникнення аварії або при загрозі життя людей. Металеві інструменти, при використанні їх для роботи в електропечі повинні бути заземлені, або роботи повинні виконуватися робочим, що стоїть на ізольованих підставках.

Інструменти, що використовуються для обслуговування печі, повинні знаходитися в спеціально відведених місцях. Завантажувати в піч на розплавлену поверхню вологі шихтові матеріали забороняється.

Екологічне забезпечення:

- при включенні або відключенні печі плавильник повинен повідомити службу газоочисток («микрої» і «сухої»);
- при несприятливих метеоумовах необхідно виконати «Заходи щодо тимчасового скорочення викидів забруднюючих речовин в атмосферу».

Забороняється торкатися до пічних бункерів і труботечок, оскільки вони під напругою. Проводити прибирання свода на закритій печі металевим гребком. Вибухові клапани на склепінні печі повинні бути зафіксовані металевими штирями і укриті закріпленими «суфлерськими будками». Шуровку наклонного газоходу дозволяється проводити тільки при надмірному тиску.

Щоб уникнути поразки струмом, забороняється одночасно торкатися до двох електродів, до електроду або ін. струмопідвода і «землі». Коротка мережа повинна бути захищена. При виробництві сплаву повинен проводитися постійний обов'язково контроль за вмістом чадного газу. В повітрі робочих приміщень, чадний газ не повинен перевищувати 20 мг/м<sup>3</sup>.

Персоналом газоочистки повинен щодня перевірятися стан устаткування із записом в журналі.

У разі отруєння газом надати першу допомогу потерпілому:

- винести його на свіже повітря, або в не загазоване провітрюване приміщення;
- терміново викликати медичного працівника і газорятувальника;
- за відсутності дихання негайно зробити штучне дихання.

При ремонті системи водоохолодження необхідно стежити, щоб вода не потрапила у ванну печі. При роботі з рідким склом необхідно надягати окуляри зі світлим склом.

Після закінчення роботи:

- привести до ладу інструмент, пристосування і прибрати робоче місце;
- повідомити змінника про роботу устаткування печі, неполадках в процесі роботи;
- зняти спецодяг в роздягальні і прийняти душ [6].

### 4.3. Заходи з захисту навколишнього середовища

Для захисту повітряного басейну від забруднення, на всіх закритих печах використовується мокра система газоочистки.

По мірі проходження газу через елементи мокрої газоочистки, де він зрощується форсунками водою він охолоджується до 500°C і очищається.

Зупинка газоочистки проводиться при планових зупинках печі. При нетривалих зупинках печі газоочистка не відключається. При включенні газоочисних установок очищеного газу допалюють на свічках.

В інших випадках робота печі з відключеною газоочисткою забороняється.

Про включення або відключення печі плавильник повинен повідомляти службу газоочистки.

Для захисту водного басейну від забруднень на заводі діє оборотний цикл водопостачання. У відходящій воді від газоочисток міститься до 2500 мг/л завислих речовин, після очищення - не більше 350 мг/л.

#### Заходи по протипожежній безпеці

Кожна особа, яка працює в цеху або на території повинна пройти інструктаж з правил пожежної безпеки і за правилами поведіння при пожежній тривозі.

Робітник повинен знати:

- особливо пожежо небезпечні ділянки, а також спеціальні місця для паління. Курити на території та в цеху строго ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ;
- місця розташування пожежної сигналізації та правила користування нею;
- місце, де знаходяться первинні засоби пожежогасіння (внутрішні крани, шухляди з піском і лопатами, вогнегасники, азбестова полотнона тощо);
- правила користування засобами пожежогасіння й інвентарем у кожному конкретному випадку.

Особи, які відповідають за пожежну безпеку, повинні:

- здійснювати постійне спостереження за виконанням протипожежного режиму в цеху чи на території об'єкту;
- знати властивості матеріалів і сировини, що застосовується, ступінь небезпеки і вибухонебезпечності ділянок виробництва;
- знати засоби пожежогасіння та місцезнаходження вогнегасних засобів.

При прийманні чи здаванні зміни перевіряти наявність і справність первинних засобів пожежогасіння, а у випадку виявлення несправності чи їх відсутності, сповіщати про це відповідальній особі за пожежну безпеку.

Забезпечувати виконання попереджувальних протипожежних заходів, вчасно повідомляти про пожежу й організувати до прибуття пожежної команди гасіння пожежі силами особового складу добровільних пожежних дружин і інших

Пожежна небезпека феросплавного виробництва характеризується наявністю великої кількості рідкого металу, а також наявністю горючих газів, що відходять, кабельних комунікацій, маслопідвалів і маслотунелів. Можливі вибухи і викиди рідкого металу в результаті завантаження в печі вологої шихти.

При викиді розплавленого металу може бути джерелом займання горючих матеріалів, що спричиняє втрату вогнестійкості. Нижня частина будівлі феросплавного цеху має бути виконана із залізобетонних панелей. Для забезпечення пожежної безпеки кабельного господарства необхідно, передбачити заходи, що унеможливають попадання рідкого металу в кабельні і масляні підвали і тунелі.

В феросплавному виробництві значну пожежну небезпеку представляють пічні масляні трансформатори, які розташовують поблизу печей для того, щоб кабельна лінія від низької сторони трансформатора до голівки електротримача була короткою. При цьому кабелі або гнучкі струмопроводи захищають від дії прямого теплового випромінювання азбестовими щитами, або використовують водоохолоджувальні струмопроводи. Найбільш небезпечними місцями токопроводів є контакти. Тому для зниження контактного перехідного опору ці з'єднання слід виконувати за допомогою

зварки. Як профілактичні заходи в трансформаторних камерах необхідно передбачати стаціонарні установки гасіння пожежі і автоматичну пожежну сигналізацію. Пожежогасінню владнують не автоматичної дії (із-за можливих помилкових спрацьовувань, які можуть викликати коротке замикання. Тому все електрообладнання повинно відповідати класам з пожежо- і вибухонебезпеки за ПБЕ (Правила будови електроустановок). Установка пожежогасінні має ручний дистанційний пуск. Пожежна сигналізація видає сигнал на пульт управління піччю і в пожежне депо.

## ВИСНОВКИ

1. Надоно аналіз структури феросплавів, рівноважного стану системи залізо-кремній, кремній-кисень. Визначено способи використання феросплавів. Проведено аналіз та встановлено вплив легуючих елементів та домішок на властивості сталей.

2. Запропонована можливість використання комплексних феросплавів для розкислення сталей. Розкрито фізико-хімічні процеси, які супроводжують процес розкислення сталей. Розкрито фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва комплексного феросілікоалюмінію.

3. Проведено термодинамічний аналіз відновлення оксидів в умовах рівноважного стану в межах температур 1800 – 2100 К, при цьому розглянуто системи C-Si-O, Fe-Si-O-C. Проведено розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросплавів, встановлено граничні значення по вмісту основних компонентів та домішок по кожному компоненту шихти.

4. Запропоновано раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків виплавки вторичного алюмінія и производства ферросплавов.

5. Показані переваги використання роторних поворотних печей для виплавки комплексного сплаву феросілікоалюмінію. Подано функціональні характеристики печі РНП-4.

6. Проведено аналіз шкідливостей та основних небезпек у процесах виробництва комплексних феросплавів.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Грум-Гржимайло В.Е. Производство стали / В.Е. Грум-Гржимайло // - М., ОНТИ НКТП СССР, 1931. с. 408.
2. Кон И. Производство качественных сталей в мартеновских печах на основном подду / И. Кон // М. – Л., Госмашметиздат, 1932. с. 157. .
3. Якушев А.М. Влияние марганца на раскислительную способность алюминия / А.М. Якушев, Э.Н. Михайлов, В.А. Кудрин // В кн.: Физикохимические основы производства стали. М.: Наука, 1971, с. 235-237.
4. Голубев С.Н. Влияние метода производства и состава комплексного раскислителя на свойства стали / С.Н. Голубев // – В.кн.: Производство стали. - М., Metallurgizdat, 1956. с. 153.
5. Михаилов С.В. Влияние кремнезема на вязкость известково-глиноземистых шлаков / С.В. Михаилов, С.В. Штенгельмейер, Г.А. Ершов // Изв. АН СССР, металлургия и горное дело, 1964, № I, с. 48-50
6. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев // Учебник для вузов -М.:СП Интермет Инжиниринг, 1999.-764с.
7. Поволоцкий Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, М.А. Рысс // Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 568с.
8. Развитие металлургии Украинской ССР. – Киев: Наукова думка. 1980. – 960 с.
9. Курнаков Н.С. Электрометаллургия стали, чугуна и ферросплавов / Н.С. Курнаков // Л., Metallurgizdat, 1934. с. 257
10. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ–45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеиздат, 1978. – 32 с..
11. Jurmanov V.A., Troshenkin B.A. Automatic facility for generation of hydrogen from water using aluminium/silicic fusion // WMO Techn. Conf. on Instruments and Meth. of Observ. (TECO-92). – Vienna, Austria, 11–15 May 1992, – Rep. No. 462. – P. 77–80.
12. Трошенькин В.Б. Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1999. – 17 с.
13. Зипунников Н.Н. Термодинамика и кинетика вытеснения водорода из воды многокомпонентными сплавами / Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенькин // Интегровані технології та енергосбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ «ХП», 2009. – № 4. – С. 35–42.

14. Трошенькин В.Б. Сравнительный анализ способов автономного производства водовода / В.Б. Трошенькин, Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенькин // Интегровані технології та енергосбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – № 1. – С. 92–95.
15. Величко Б.Ф. Металлургия марганца Украины / Б.Ф. Величко, В.А. Гаврилов, М.И. Гасик. // , Київ 1996, 471с
16. Гершгорн М. Выплавка комплексных раскислителей АМС бессемеровским способом / М. Гершгорн, П. Славиковский // - №Известия вузов. Черная металлургия», 1961, №5. С. 17-20.
17. Волков И.Г. Производство ферросиликомарганециалюминия / И.Г. Волков, И.И. Люборец, А.А. Чумаков // Металлург. – 1987.-№3. -с.24-25.
18. Михайлов Э.Н. Исследования раскислительной способности комплексных раскислителей / Э.Н.Михайлов, А.М. Якушев, В.А. Кудрин // - «Известия вузов. Черная металлургия», 1979, №5. С. 47-50.
19. Беляев А. М., Рапопорт М. Б., Фирсанова Л. А. Электрометаллургия алюминия / А.М. Беляев, М.Б. Рапопорт, Л.А. Фирсанова // М., Металлургиздат, 1953. с. 720
20. Голубев С.Н. Влияние метода производства и состава комплексного раскислителя на свойства стали / С.Н. Голубев // – В.кн.: Производство стали. - М., Металлургиздат, 1956. с. 153.
21. Поляков О.И. Исследование фазового состава сплавов системы Mn-Si-Al / О.И. Поляков, М.И. Гасик, В.Д. Поволоцкий, В.Я. Гольдштейн // – В кн.: Повышение эффективности производства и качества металлургической продукции. - Тбилиси, 1981, с.80.
22. Шешуков, О. Ю. Применение глиноземистых флюсов при выплавке и внепечной обработке стали [Текст] / О.Ю. Шешуков, Д.К. Егиазарьян, А.Н. Шаманов, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин // Сборник трудов XIII международного конгресса сталеплавателей –Москва-Полевской. –2014.
23. Хитрик С.И. Комплексное использование марганцевых шлаков / С.И. Хитрик, П.А. Ем, М.И. Гасик // В сб. Развитие ферросплавной промышленности СССР. – Киев: Гостехиздат УССР, 1961. – 241с.
24. Ровин С. Л. Рециклинг металлоотходов в ротационных печах / С. Л. Ровин. Минск: БНТУ, 2015. 382 с
25. Мысик В. Ф. Металлургия ферросплавов / В. Ф. Мысик, А. В. Жданов, В. Ф. Павлов. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2018. 536 с.215 – 221