

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

магістра

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз технології виробки фероспівію
ФС-45 з низьким вмістом алюмінію

Виконав: студент II курсу, групи MET-18-1мз
спеціальності 136 "Металургія"

(код і назва спеціальності)

освітньої програми 136 Металургія чорних металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації

(код і назва спеціалізації)

В.В. Власенко

(ініціали та прізвище)

Керівник доц., к.т.н., доц. Кириченко О.Г.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц., к.т.н., доц. Харченко О.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет _____ Металургії _____
 Кафедра _____ Металургії _____
 Рівень вищої освіти _____ другий (магістерський) _____
 Спеціальність _____ 136 "Металургія" _____
 (код та назва)
 Освітня програма _____ 136 Металургія чорних металів _____
 (код та назва)
 Спеціалізація _____
 (код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Металургії

Ю.Ф. Терновий
 « _____ » _____ 20 19 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Власенку Вячеславу Володимировичу

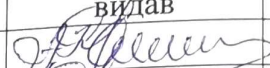
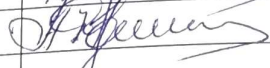
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проекту) Аналіз технології виштавки фероспівцю ФС-75 з низьким вмістом алюмінію
керівник роботи к.т.н., доц. Кириченко Олександр Геннадійович
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від « _____ » _____ 20 _____ року № _____
- Строк подання студентом роботи 10.01.2020
- Вихідні дані до роботи Дослідження процесів технології виштавки фероспівцю ФС-75 з низьким вмістом алюмінію. Вивчення впливу домішок на якість фероспівцю. Визначення основних закономірностей злиття вилету алюмінію. Науково-технічна література, авторські свідоцтва, ДСТУ, ТУ.
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Резюме. Вступ. Розділ 1. Розділ 2. Висновки. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових кре

Розділ 1, розділ 2 - 16 креслень

6. Консультанти розділів роботи

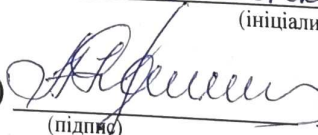
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	доц. Кириченко О.Г.		
Розділ 2	доц. Кириченко О.Г.		

7. Дата видачі завдання _____

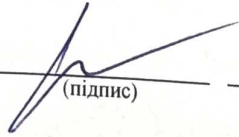
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Приміт
1	Вступ, Реферат	04.09.19-07.10.19	
2	Розділ 1	10.10.19-28.10.19	
3	Розділ 2, Висновки	28.10.19-05.11.19	
4	Графічна частина	01.12.19-25.12.19	

Студент В (підпис) Власенко В.В. (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  (підпис) Кириченко О.Г. (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  (підпис) Банич С.В. (ініціали та прізвище)

Реферат

Розрахунково-пояснювальна записка: 96 с., 16 табл., 23 рис., 35 джерел.

ШИХТА, АЛЮМІНІЙ, КВАРЦИТ, КОКС, ДОЗАТОР, ПЧ, ФЕРОСИЛІЦІЙ, ПЛАВКА, РОЗЛИВКА

Тема кваліфікаційної роботи: Аналіз технології виплавки феросиліцію ФС-75 з низьким вмістом алюмінію.

Мета роботи – узагальнення досвіду зниження алюмінію при виплавці високремністого феросиліцію та розробка технології виплавки феросиліцію ФС-75 з низьким вмістом алюмінію.

У розділі 1 надано загальні відомості про технологію виплавки ФС-75; наведено вплив домішок, внесених шихтовими матеріалами, на якість феросиліцію; представлено аналіз промислових експериментів по впливу технологічних чинників на вміст алюмінію в феросиліцію марки ФС75%; проведений аналіз відомих способів зниження вмісту алюмінію.

У розділі 2 представлена розробка і дослідження процесу отримання феросиліцію марки ФС-75 з вмістом алюмінію до 0,5 - 1,0%; досліджено фізико-хімічні основи спільного відновлення кремнію і алюмінію в присутності заліза вуглецем коксу; проведено дослідно-промислове випробування технологій одержання феросиліцію ФС-75 з алюмінієм до 1%; вивчено фізико-хімічні умови рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію; опрацьовано виробництво феросиліцію зі зниженим вмістом алюмінію і кальцію за рахунок застосування окисного рафінування; досліджено процес позапічного рафінування феросиліцію від алюмінію.

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань в феросплавних цехах України.

Зміст

Загальна характеристика роботи.....	7
Розділ 1 Літературний огляд промислового освоєння технології виплавки 75%-ого феросиліцію в закритих електропечах.....	11
1.1 Загальні відомості про технологію виплавки ФС-75.....	11
1.2 Вплив домішок, внесених шихтовими матеріалами, на якість феросиліцію марки ФС 75.....	14
1.3 Аналіз промислових експериментів по впливу технологічних чинників на вміст алюмінію в феросиліцію марки ФС75.....	16
1.4 Аналіз відомих способів зниження вмісту алюмінію.....	27
1.4.1 Розробки способу рафінування феросиліцію в дуговій печі.....	29
1.4.2 Технологія рафінування феросиліцію в дуговій печі з двократною обробкою шлаковими сумішами.....	33
1.4.3 Кристалізаційний процес отримання високочистого феросиліцію в індукційній печі.....	35
1.4.4 Позапічні способи окисного рафінування феросиліцію шлакоутворювальними сумішами з продувкою повітрям і киснем.....	36
1.4.5 Рафінування 75%-ого феросиліцію в ковші сидеритом.....	44
1.4.6 Рафінування 75%-ого феросиліцію сумішшю сидерит-плавиковий шпат з продувкою киснево-азотною сумішшю.....	46
Розділ 2 Розробка і дослідження процесу отримання феросиліцію марки ФС-75 з вмістом алюмінію до 0,5 - 1,0%.....	49
2.1 Фізико-хімічні основи спільного відновлення кремнію і алюмінію в присутності заліза вуглецем коксу.....	58
2.2 Дослідно-промислове випробування технологій одержання феросиліцію ФС-75 з алюмінієм до 1%.....	61
2.3 Фізико-хімічні умови рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію.....	72
2.4 Виробництво феросиліцію зі зниженим вмістом алюмінію і	

кальцію за рахунок застосування окисного рафінування.....	78
2.5 Позапічне рафінування феросиліцію від алюмінію.....	85
Висновки та рекомендації.....	91
Список використаних джерел.....	93

Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Феросиліцій в значній мірі відноситься до експортно-орієнтованих видів продукції феросплавних заводів. Частка експорту феросиліцію з України складає приблизно 110 тис.т при обсязі виплавки 323,417 тис.т (в перерахунку на базовий сплав ФС45).

В світовій практиці виробництво феросиліцію різних марок прийнято виражати кількістю кремнію, що міститься в ньому. Виробництво феросиліцію в перерахунку на кремній в країнах, що виплавляють феросиліцій різних марок, досягало 2634 тис.т, в тому числі: 735 тис.т в КНР, 481 тис.т в країнах СНД; 353 тис.т в Норвегії; 244 тис.т США; 159 тис.т в Бразилії і 117 тис.т в Африці.

У країнах СНД феросиліцій проводиться в Україні (Стахановський і Запорізький заводи феросплавів), в Росії (ЧЕМК, Кузнецький і Серовський заводи феросплавів) і в Казахстані (Єрмаковський завод феросплавів). Серед провідних і конкуруючих фірм далекого зарубіжжя, які виробляють феросиліцій, слід зазначити фірми "Union Carbide" (США); "Eikern", "Fesil" (Норвегія); "Wargon" (Швеція); "Топо Денса" (Японія); Pechiney Elektrometallurgie "(Франція) та ін.

Жорстка конкуренція за ринок збуту феросиліцію обумовлює необхідність проведення системних розробок з метою отримання сплавів різних марок більш високої якості за вмістом домішок з меншими матеріальними і енергетичними затратами.

Основні особливості хімічного складу конкурентоспроможних марок сплавів, що дозволяє фірмам характеризувати свою продукцію як найбільш високоякісну:

- широка номенклатура сортів (марок) феросиліцію;
- переважання в «чистих» сортах феросиліцію з обмеженим вмістом алюмінію (1,5-0,3%);
- наявність високочистих сортів феросиліцію з низьким і дуже низьким вмістом домішкових елементів: алюмінію до 0,1% і 0,05%; титану до 0,1%; 0,08% і 0,05%; вуглецю до 0,05% і 0,02%, а також до 0,1% хрому і до 0,1% кальцію.

Тому основним завданням роботи було дослідження та розробка технології виплавки феросиліцію марки ФС-75 з низьким вмістом алюмінію.

Мета роботи – узагальнення досвіду зниження алюмінію при виплавці високремністого феросиліцію та розробка технології виплавки феросиліцію ФС-75 з низьким вмістом алюмінію. За допомогою виконаних досліджень довести технічні показники і необхідність зміни технології виплавки феросиліцію, що гарантує стабільність якості та хімічного складу.

Завдання роботи – на основі фізико-хімічних досліджень, використання останніх досягнень металургійної науки, розробити технологічні передумови зменшення вмісту домішкового алюмінію в феросиліції марки ФС-75 до рівня 0,5-1 %. Це дозволить в значній мірі покращити якість сплаву та, в значній мірі, прогнозувати його кінцевий хімічний склад.

Дана задача буде вирішуватися за рахунок сучасних засобів та методів аналізу та експериментальних підходів.

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

1. розглянути вплив домішок, внесених шихтовими матеріалами, на якість феросиліцію марки ФС 75;
2. дослідити фізико-хімічні основи спільного відновлення кремнію і алюмінію в присутності заліза вуглецем коксу;
3. дослідити вплив фізико-хімічні умови рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію;
4. дослідити виробництво феросиліцію зі зниженим вмістом алюмінію і кальцію за рахунок застосування окисного рафінування.

Об'єкт дослідження – технологія виплавки феросиліцію марки ФС-75 з низьким вмістом алюмінію.

Предмет дослідження: закономірності і механізми фізико-хімічних процесів технології виплавки феросиліцію марки ФС-75 з низьким вмістом алюмінію.

Методи досліджень: хімічний аналізи, мікроскопічний аналіз, петрографічний аналіз, фізичне моделювання процесів, термодинамічний аналіз.

Наукова новизна:

1. Встановлено, що процес спільного відновлення SiO_2 і Al_2O_3 вуглецем коксу в присутності залізної стружки носить складний, ступінчастий характер.

2. Визначено, що в інтервалі випробуваних температур (1520-1650 °С) зниження температури металу на випуску (при всіх випробуваних способах) призводить до зниження ступеня видалення алюмінію, що пояснюється підвищенням в'язкості шлаків і зменшенням, внаслідок цього, їх окислювальної здатності.

3. Встановлено, що обробка рідкого феросиліцію в ковші легкоплавкими синтетичними шлаками, що містять силікати магнію і кальцію, з одночасним барботажем розплаву стисненим повітрям дозволяє знизити вміст алюмінію на 70-75%, що забезпечує залишкову концентрацію його в металі менше 0,5% при виході придатних плавок до 80 %.

Практичне значення:

1. Розроблена технологія, що забезпечує одержання в промислових масштабах 75%-ого феросиліцію з вмістом алюмінію не більше 1,0%.

2. Проведені промислові досліді по позапічному рафінуванню 75%-ого феросиліцію від алюмінію на АТ «ЗФЗ» показали хороші результати. Позапічне рафінування 75%-ого феросиліцію є найбільш дієвим і економічно виправданим фактором, що знижує алюміній в готовому металі.

Апробація результатів роботи. Результати досліджень, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповіли на: XXIV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗНУ. Металургія та енергозбереження як основа сучасної промисловості. Том I. (Запоріжжя, 2019); XII університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2019» (Запоріжжя, 2019); наукових семінарах кафедри металургії Запорізького національного університету.

Публікації

Основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і 2-х тезах конференцій.

Структура и об'єм роботи

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, двох розділів, висновків, списку використаних джерел з 35 найменувань, викладена на 96 сторінках машинописного тексту, включаючи 23 рисунки, 16 таблиць.

Розділ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ПРОМИСЛОВОГО ОСВОЄННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИПЛАВКИ 75% - ОГО ФЕРОСИЛІЦІЮ В ЗАКРИТИХ ЕЛЕКТРОПЕЧАХ

1.1 Загальні відомості про технологію виплавки ФС-75

Високопроцентний 75%-ний феросиліцій (марки ФС75 за міждержавним ГОСТ 1415-88 (ГОСТ 1415-93) відноситься до елітної експортно-орієнтованої продукції, попит на який на міжнародному ринку феросплавів постійно підвищується. В той же час виробництво феросиліцію марки ФС75 пов'язано з рядом технологічних труднощів, в першу чергу, складністю фізикохімії процесів і невідпрацьованістю раціональних параметрів виплавки цього сплаву в закритих печах [1-3].

Відомо [1], що феросиліцій всіх марок від ФС20 до ФС70 включно виплавляється в закритих рудовідновних електропечах безперервним процесом з уловлюванням, очищенням і утилізацією калорійного газу (85-90% CO). Зарубіжний і вітчизняний досвід свідчить, що в останні роки частина виробників феросиліцію відстоюють доцільність виплавки феросиліцію в відкритих печах з допаленням газу на колошнику печі з утилізацією тепла

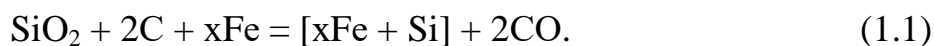
У дослідних кампаніях колишніх десятиліть по виплавці феросиліцію ФС75 в закритих печах зазначені вище труднощі не були подолані, хоча М.А. Рисс [4] відзначав, що на ЧЕМК в закритій печі потужністю 21МВ-А успішно була проведена кампанія виплавки сплаву ФС75 протягом 30 діб. Однак в кінці кампанії змушені були зупинити роботу печі в цьому режимі.

У 90-х роках феросиліцій ФС75 продовжували виплавляти в відкритих печах з допаленням газу на колошнику печі з уловлюванням пилогазоповітряної суміші і очищення її в «сухих» газоочистках. Для виплавки феросиліцію на Стахановському заводі феросплавів застосовують такі матеріали: Овруцький і Толкачівський кварцити (Житомирська обл.), кам'яновугільний кокс (кокс-горішок), сталеву стружку і зворотні матеріали. При виплавці сплаву ФС75

практично обов'язковим компонентом повинні бути дефіцитна деревна тріска (або деревне вугілля), які зменшують спікання сировинних компонентів у верхніх шарах шихти і тим самим покращують її газопроникність і електроопір. Зі збільшенням вмісту кремнію в феросиліції від 19 до 92% частка сталеві стружки по відношенню до кварциту (то ж до коксу) зменшується, а при виплавці сплаву ФС90 стружка не використовується.

Важливо відзначити, що в міру підвищення концентрації кремнію в феросиліції знижується корисне використання кремнію кварциту і підвищується непродуктивна питома витрата коксу (так званий «чад» коксу)

Хімізм процесу отримання феросиліцію всіх марок в загальному вигляді може бути описаний балансовою реакцією



Теоретична температура початку реакції чистого SiO_2 з вуглецем



$$\Delta G_t^0 = 697390 - 359T, \text{ Дж / моль, при } P_{\text{CO}} = 100 \text{ кПа дорівнює } 1942 \text{ К.}$$

Розчинення відновлюваного кремнію в залізі знижує теоретичну температуру початку реакції (температуру процесу) завдяки екзотермічності взаємодії рідкого заліза з кремнієм.

Фізико-хімічна особливість процесів, що відбуваються в ваннах феросиліцієвих печей, проявляється в утворенні та участі у відновних реакціях, що призводять до отримання феросиліцію, проміжних сполук $\text{SiO}_{\text{ГАЗ}}$ і $\text{SiO}_{\text{ТВ}}$ за реакціями:



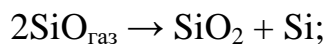
$$\Delta G_t^0 = 639\,828 - 335,61T, \text{ Дж/моль};$$



$$\Delta G_t^0 = 555\,615 - 322,1T, \text{ Дж/моль.}$$

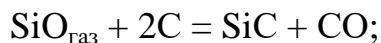
Теоретичні температури початку цих реакцій ($\Delta G_t^0 = P_{\text{CO}} = 100 \text{ кПа}$) відповідно рівні 1906 К і 1724 К. Оксид $\text{SiO}_{\text{ГАЗ}}$ утворюється і в основному витрачається в умовно утвореній «внутрішній зоні» ванни печі, хоча певна частка

його конденсується в верхніх шарах шихти або під «зовнішньою зоною», з подальшим диспропорціюванням по екзотермічній реакції



$$\Delta G_t^0 = -593426 + 292,14 T, \text{ Дж / моль},$$

а також витрачається по ендотермічній реакції взаємодії з коксом



$$\Delta G_t^0 = 299\,551 - 166,03 T, \text{ Дж/моль}.$$

частина $\text{SiO}_{\text{газ}}$, пройшовши через верхні шари шихти, окислюється O_2 , H_2O , CO_2 до SiO_2 і йде з колошниковим газом на очистку.

З ростом концентрації кремнію в феросиліцію, підвищується температура колошника, що супроводжується втратами $\text{SiO}_{\text{газ}}$ з подальшим окисленням його у «зовнішній зоні» ванни печі і на колошнику до кремнезему. Збільшення кількості кремнеземистого пилу (79,6 - 86,9% SiO_2 ; 0,4 - 2,74 SiC ; $\text{C}_{\text{заг}}$ - 3,3 - 5,4; 1,23 - 3,08 Al_2O_3 ; 0,25 - 0,84 % CaO) у складі колошникового газу понад певної межі, супроводжується заростанням підсклепінного простору печі, газозабірною і газовідвідною трактів кремнеземистими відкладеннями. При виплавці сплаву ФС75 вплив цих факторів в попередні періоди освоєння виплавки в закритих печах був настільки великим, що безпечна і ефективна робота печі ставала неможливою [4-5].

При більшому надлишку вуглецю (коксу) в складі шихти навіть у відкритих печах, відбувається заростання ванни печі тугоплавкої напіввідновленою масою, що складається з карбиду кремнію, кремнезему і глиноземистого шлаку.

На підставі узагальнення та аналізу даних, виконаних в різні періоди часу освоєння технології виплавки феросиліцію різних марок і, перш за все, ФС75 в відкритих і закритих печах, досягнуто більш глибоке розуміння суті відновних процесів і явищ, що відбуваються в ваннах феросиліцієвих печей у взаємозв'язку з електричним і газовим режимами роботи печей. Це дозволило приступити до розробки складнопараметричної технології виплавки феросиліцію марки ФС75 і організації промислового його виробництва в закритих печах.

Промислові кампанії по виплавці сплаву ФС75 проводили в закритій печі з наступними характеристиками: потужність пічного трансформатора 27 МВ-А, діаметр кожуха печі 9600 мм, висота кожуха печі 5100, діаметр ванни по вуглецевій футеровці 8020, глибина ванни 2900, діаметр кожного з трьох електродів 1400 мм. Ванна печі вкрита металевим водоохолоджуваним склепінням. Піч обладнана системою «микрої» газоочистки. З метою збільшення кількості газу, що відсмоктується, і зменшення потрапляння оксиду вуглецю на робочі місця, при роботі печі з двома трактами газовідсосу піч ведуть з негативним тиском газу під склепінням (3-5 Па).

Застосовуване в промислових кампаніях газове вугілля Павлоградської ЦЗФ фракції 13-50 мм характеризувалося такими показниками якості: зола 5,5 - 8,0%, сірка 1,4 - 1,6; летючі 39 - 41; волога загальна 11 - 13%. Зола мала наступний хімічний склад: 45,5% SiO_2 ; 22,3% Al_2O_3 ; 10,2% CaO ; 15,5% Fe_2O_3 ; 2,0% Na_2O ; 0,7% K_2O ; 0,6% TiO_2 . Реакційна здатність газового вугілля становила 1,5-2,0 мл / (гс).

В дослідний період використовувана (активна) потужність печі була 19074 кВт. Електричний режим підтримувався наступний: струм в електродах 72-75 кА, напруга 210 - 230 В. Середня витрата шихтових матеріалів за кампанію складала (в кг / т): 2116 кварциту; 947 коксу; 168 сталеві стружки; 93,1 залізної руди; 73,4 газового вугілля; 32,1 скрапу феросиліцію і 76,3 відсіву феросиліцію. Питома витрата електроенергії була 8992 кВт·год/т.

1.2 Вплив домішок, внесених шихтовими матеріалами, на якість феросиліцію марки ФС 75

Деякі домішки викликають розсипання феросиліцію. У ряді випадків розсипання феросиліцію у вологій атмосфері супроводжувалося виділенням фосфористого водню PH_3 і миш'яковистого водню AsH_3 , що призводило до отруєнь. Іноді утворювалося самозаймисте рідке з'єднання фосфору з воднем - P_2H_4 . За даними Де-Лемен в феросиліцію не можна допускати вміст алюмінію

більше 2,5%. За Г. Фолькерт [8] причиною розсіпання феросиліцію є наявність в ньому карбїду алюмінію, а також сульфїдів, фосфїдів, карбїду кальцію.

Джерелами фосфору є коксик і сталєва стружка. Вміст фосфору в стружці коливається від 0,044% до 0,10%. З залїзом фосфор утворює кілька фосфїдів, в тому числі Fe_3P ($\Delta H = - 51000$ кал); з кремнієм утворюється фосфїд SiP ($\Delta H = - 15000$ кал); з алюмінієм нестійкі фосфїди (Al_3P і ін.); перехід фосфору в сплав з шихти при виробництві 75%-ного феросиліцію становить до 88% [2].

Необхідно для виплавки 75%-ного феросиліцію підбирати малофосфористі матеріали; коксик повинен містити в золі не більше 0,25% P.

Перехід в сплав алюмінію з шихти за даними Я.С. Щєдровицького [1] для феросиліцію марки ФС 75 становить 74%. Цікаво порівняти з даними про перехід алюмінію в сплав дані про вміст Al_2O_3 в шлаках. Відповідно вони такі: перший варіант - 45,24% і 36,5% Al_2O_3 , другий варіант - 24,88% і 29,57%, третій варіант - 25,38% і 30,12%. Зниження вмісту глинозему в шлаках пов'язано зі зміною складу шихтових матеріалів. Зокрема, в першому варіанті при виплавці феросиліцію вживали челябїнське буре вугілля. Дані другого варіанту говорять про те, що при різних умовах в шлак переходить різна частина глинозему шихти (19,8%, 36,3%, 47%); при найбільшому переході глинозему в шлак вміст алюмінію в феросиліцію знизився до 0,9 - 0,6% [1]. За даними Теплицького (Новогути Істєбна, Чехія) перехід алюмінію в сплав знаходиться в межах от 24 до 89% [2].

Основними джерелами глинозему є коксик і кварцит. Мийка кварцитів, що містять глинисті примазки, знижує вміст алюмінію в сплаві не менше ніж на 0,5%, що рівносильно економії 1% електроенергії. Хімічний склад кварциту ряду родовищ наведено в таблиці 1.1.

Як показав досвід вітчизняних заводів вміст алюмінію в 75%-ному феросиліцію знижується до 0,7% при заміні в шихті 60% кам'яновугільного коксика нафтовим коксом і при спеціальному підборі кварциту, а також при обробці рідкого сплаву зі спеціальними шлаками. Хімічний склад золи деяких видів коксу наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.1 - Хімічний склад кварциту ряду родовищ [4]

хімічний склад	Вміст, %			
	Бакальське (Челябінськ)	Овручське (Житомир)	Гора Таунус (Німеччина)	Норвегія
SiO ₂	96,63	97,34	98,9	98,6
TiO ₂	0,05	0,08	-	-
Al ₂ O ₃	0,60	1,44	0,5	0,80
Fe ₂ O ₃	1,45	0,55	0,2	0,25
CaO	0,22	0,29	сліди	0,25
MgO	0,24	0,36	сліди	0,10
BaO	0,81	-	-	-

Таблиця 1.2 - Хімічний склад золи деяких видів коксу [3]

матеріал	Вміст оксиду, %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO + MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Деревне вугілля	1,9	3,4	41,08	0,85	5,12
газовий кокс	50,96	17,17	8,45	13,25	0,295
Ангарський напівкокс	68,45	13,57	4,33	9,17	0,049
низькозольний					
Ангарський напівкокс	72,95	13,94	6,88	3,95	0,03
високозольний					
Кокс КМК	49,0	28,5	7,16	12,3	0,67
нафтовий кокс	46,3	24,3	10,5	14,2	0,75
графіт	56,5	31,7	11,8	-	-

1.3 Аналіз промислових експериментів по впливу технологічних чинників на вміст алюмінію в феросиліцію марки ФС75

Слідом за регламентуванням вмісту Р і As були обґрунтовані вимоги зниження концентрації алюмінію, з наявністю якого сталеплавильники обґрунтовано пов'язують заростання розливних шамотних стаканчиків сталерозливних ковшів оксидами алюмінію. Тверді включення глинозему формуються в процесі розкислення металу феросиліцієм з підвищеним вмістом алюмінію.

Ця обставина висунула науково обґрунтовані вимоги сталеплавильного виробництва знизити вміст алюмінію в феросиліцію для тих марок сталі, при розливанні яких проявляється заростання шамотних розливних стаканів.

У 60-ті роки особливо загострилася проблема підвищення якості трансформаторної сталі, головною складовою якої було зниження ватних втрат листового металу [9]. Передбачалося, що причиною відносно високих ватних втрат трансформаторної сталі в умовах металургійного комплексу "Дніпроспецсталь" - "Запоріжсталь", було підвищений вміст алюмінію, що надходить з феросиліцію при виплавці сталі. Зусилля вчених і фахівців металургійних заводів були зосереджені на пошуку шляхів зниження вмісту алюмінію в феросиліцію шляхом використання в шихту чистіших за вмістом глинозему кварцитів і вуглецевих відновників, а також сталевої стружки з низьким вмістом алюмінію та інших домішкових елементів.

Альтернативою цим заходам з'явилися розпочаті ДМетІ теоретичні та експериментальні дослідження з розробки способів пічного і ковшового рафінування рідкого феросиліцію від алюмінію та інших домішок.

Нижче проаналізовані опубліковані роботи вітчизняних і зарубіжних авторів з важливою науково-технічною проблемою в області теорії і технології рафінування рідкого феросиліцію.

Найбільш простими способами, які належать до першої групи, є підбір і підготовка особливо чистих матеріалів, що вимагає тільки проведення ряду організаційних заходів. Але разом з тим чисті матеріали дефіцитні і дорогі.

З газоподібних речовин, які застосовуються для рафінування кремнію, за літературними даними можна відзначити: хлор, кисень, хлор + кисень, інертні гази з добавками парів води і водню, вуглекислий газ, суміші вуглекислого та чадного газів, тетрафторид кремнію; чотирихлористого вуглецю та кремній, а також їх суміші, хлористий водень, фтор і їх суміші.

Як рафінувальних флюсів застосовують різні солі, луги, оксиди, фториди, карбонати, силікати, як-то: силікати магнію і кальцію; шлаки систем діоксид кремнію - оксид кальцію; фтористий кальцій - оксиди кальцію і магнію, оксид

натрію - оксид кальцію (магнію), фторид натрію - діоксид кремнію, фторид натрію - діоксид кремнію, оксид натрію - діоксид кремнію; кремнефтористий натрій; добавки до шлаків КОН, NaOH для розрідження шлаків та ін.

З кристалізаційних методів необхідно відзначити: спрямовану кристалізацію в тиглі; кристалізацію в виливницях з заданим температурним градієнтом по висоті; зонну кристалізацію; вирощування кристалів з технічного кремнію за способом Чохральського; зонне рафінування із застосуванням плазмового нагріву; електронно-променевою плавкою з спрямованою кристалізацією; заморожування кремнію на водоохолоджувані обертові кристалізатори та ін.

Очищення кремнію від домішок обумовлена, мабуть, такими процесами: 1 - випаровуванням домішок; 2 - сегрегацією неметалічних шлакових включень в нижні зони розплаву або в шлакову фазу (за питомою вагою); 3 - окисленням домішок (при наявності шлакової фази або при добавці різних газів в плазмоутворюючий газ); 4 - розподілом домішок між двома дотичними, що не змішуються рідинами "метал-шлак"; 5 - електропереносу в обсязі розплаву; 6 - різною розчинністю домішок в рідині і твердій фазі (при плавці в кристалізаторі); 7 - дисоціацією деяких з'єднань в плазмі; 8 - сегрегацією в нижні зони розплаву інтерметалідів [10].

У статті Ю.П.Канаєва [11] (1999 р.) узагальнені основні результати багаторічних лабораторних, дослідно-промислових досліджень [12, 13] і промислового виробництва феросиліцію висококремністих марок на ВАТ «Кузнецькі феросплави», за своєю якістю, що задовольняє вимогам різних зарубіжних фірм. Рядовий кузнецький феросиліцій в повній мірі відповідає нормам діючих стандартів ГОСТ 1415-78 і ГОСТ 1415-93 (Міждержавний стандарт). Однак на вимогу ряду зарубіжних фірм, вміст деяких елементів в феросиліцію поточного виробництва за традиційною технологією повинно бути нижче. У зв'язку з цим проведено багаторічні масштабні дослідно-промислові кампанії по виплавці феросиліцію з підбором більш чистих по домішках шихтових компонентів,

Зниження вмісту алюмінію в 75%-ному феросиліцію нижче 0,5%, або принаймні нижче 1,0%, вважається за необхідне при вживанні феросиліцію для отримання електротехнічної (трансформаторної) сталі, яка має якомога менші ватні втрати. Є велика кількість патентів (як зарубіжних так і вітчизняних) на способи зниження вмісту алюмінію (або інших домішок) в сплаві. Одними з перших (зарубіжних) патентів є два американських патенти Бреннана. В одному з них пропонувалося знижувати вміст алюмінію шляхом обробки металу шлаком (65% SiO_2 і 35% CaO); в шлак для підвищення його рухливості додають також плавиковий шпат або силікат натрію [9]. В іншому патенті пропонувалося продувати сплав хлором при 1500 - 1700 °С протягом 30 - 40 хв.; при витраті хлору від 14 до 21,5 кг на тону сплаву в дослідах був знижений вміст алюмінію з 0,34 - 0,48% до 0,007 - 0,015%. Цей спосіб заснований на утворенні летючого вище 183 °С хлориду алюмінію AlCl_3 (теплота утворення з елементів 161,4 ккал/г-моль = 675,7 кДж) [10].

Протягом 2000-2004 рр. на Челябінському електрометалургійному комбінаті проводилися роботи зі зниження вмісту алюмінію в 75%-ому феросиліцію [5]. При цьому були досліджені можливості застосування більш чистих шихтових матеріалів, а також різні способи обробки виплавленого в звичайних умовах рідкого сплаву з метою видалення з нього алюмінію шляхом переведення в шлак або випаровування. Досліди по поліпшенню якості шихтових матеріалів були проведені в 2004 р. на печі зі стаціонарної ванною. Протягом місяця плавки вели з частковою заміною кам'яновугільного коксу нафтовим малозольним сірчистим. Хімічний склад нафтового і кам'яновугільного коксу наведено в таблиці 1.3.

В кварці містилося 1,38% Fe_2O_3 ; 0,45% Al_2O_3 ; 0,045% TiO_2 ; 0,45% CaO ; 97,8% SiO_2 .

Таблиця 1.3 - Хімічний склад кам'яновугільного і нафтового коксу [3]

Кокс	Летучі %	зола %	Вміст в золі, %						
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P	Cr_2O_3
кам'яновугільний	1,2	12,6	50,61	24,33	11,68	1,58	1,81	0,30	1,40
Нафтовий	6,4	1,05	43,54	15,58	16,85	4,50	4,89	0,11	4.25

Роботу печі проводили по етапах, в ході виконання яких збільшується процентне відношення нафтового коксу до загальної кількості відновника. Дані про результати роботи печі при різному ступені заміни кам'яновугільного коксу нафтовим наведені в таблиці 1.4 та рисунку 1.1. Вміст алюмінію в сплаві при використанні нафтового коксу знижувався в тому ж відношенні, як і вміст глинозему в шихті. Таким чином, застосування нафтового коксу, як і слід було очікувати, не змінило умов переходу алюмінію з шихти в сплав, а лише механічно знизило його вміст в сплаві відповідно до зниження вмісту алюмінію в шихті.

Таблиця 1.4 - Дані про результати заміни кам'яновугільного коксу нафтовим [5]

Навішування нафтового коксу, кг	Співвідношення кількості нафтового коксу до загального	Середньодобова продуктивність печі, т	Витрата електроенергії, кВт · год / т	Кількість Al ₂ O ₃ внесене коксом і кварц. (300 кг)	вміст Al в сплаві, %
-	-	21,26	8862	6,41 / 100 *	1,45 / 100 **
40	24,3	19,60	9620	5,245 / 82	1,16 / 80
80	47,5	19,38	9780	4,09 / 64	0,9 / 62
100	60,5	19,40	9700	3,514 / 55	0,74 / 51
120	73,5	18,00	10570	2,925 / 46	0,69 / 47

* У чисельнику - в кг, в знаменнику – в % від звичайного вмісту в шихті.

** У чисельнику - абсолютний вміст в %, в знаменнику – в % від загального вмісту в сплаві.

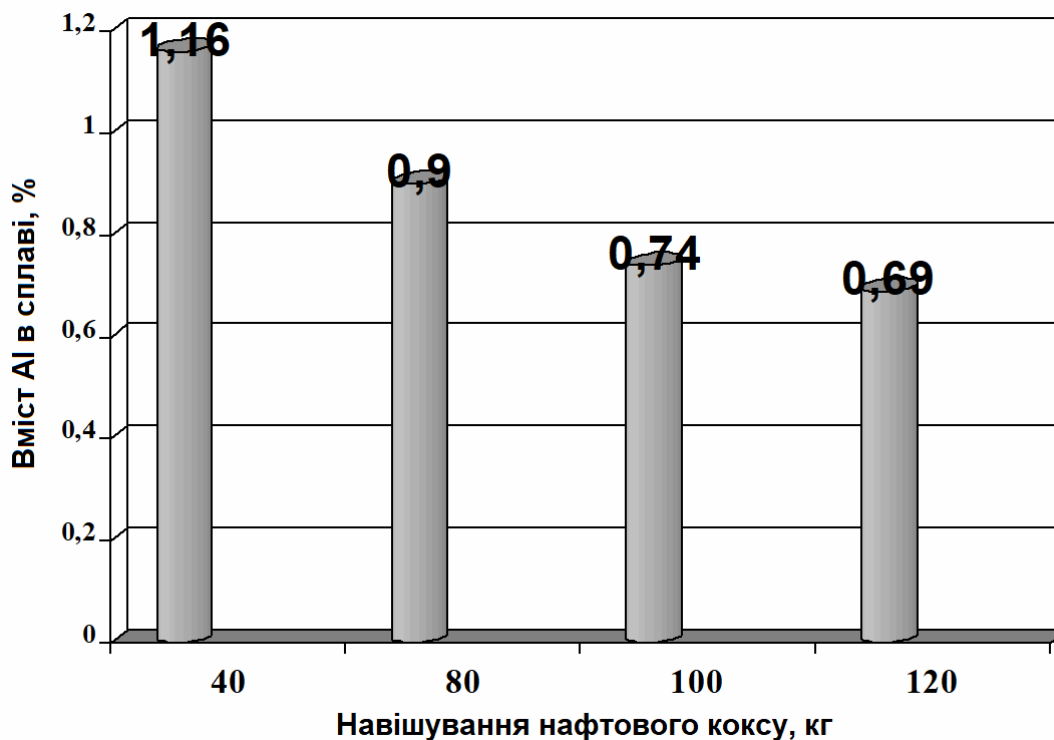


Рисунок 1.1 - Дані про результати заміни кам'яновугільного коксу нафтовим

Таким чином, проведені роботи показали, що в результаті зміни складу відновника можна зменшити вміст алюмінію майже вдвічі, але це пов'язано зі зниженням продуктивності, різким збільшенням витрат електроенергії і скороченням використання кремнію внаслідок низьких технологічних якостей нафтового коксу.

Слід зазначити, що умови виплавки феросиліцію покращаться в зв'язку з введенням в експлуатацію установок для мийки кварциту, причому використання митих кварцитів буде також сприяти і зниження вмісту алюмінію в сплаві.

Роботи по зниженню вмісту алюмінію шляхом рафінування сплаву проводилися в 2011 р [5]. Для цієї мети було застосовано такі методи:

- продування сплаву повітрям і вуглекислим газом з метою часткового окислення алюмінію;
- обробка сплаву окисної сумішшю;
- обробка сплаву кріоліту і хлорним вапном з метою отримання летючих галогенних сполук алюмінію.

Вуглекислий газ вводили в сплав через графітову фурму діаметром 20 мм, встановлену в склепінні, яким накривали ківш з металом: тривалість продувки 10 хв., глибина занурення фурми в метал 600-700 мм.

В середньому вміст кремнію знизився на 2%, а алюмінію - на 0,23%, тобто на 16% від його вмісту в сплаві при випуску з печі. Продувку сплаву стисненим повітрям проводили через таку ж графітову фурму. Тиск повітря становив 0,5-0,7 ати. Результати дослідів для продування сплаву повітрям показали, що в середньому вміст алюмінію знизився на 19%. Абсолютне зниження склало в середньому 0,27%.

Тривала обробка сплаву окисної сумішшю в ковші дозволила знизити вміст алюмінію в середньому на 29% від початкового. Абсолютне зниження склало 0,46%. Склад окислювальному суміші був таким, кг:

Залізна руда	100
Пісок	25
Вапно	30

При комплексній обробці сплаву окисної сумішшю і стисненим повітрям кількість синтетичного шлаку становило 5-7% від ваги плавки. Стиснене повітря вводили через фурму довжиною 1500 мм. Глибина занурення фурми 1100-1200 мм. Тиск повітря до 0,7 ати. Результати дослідів наведені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 - Зниження вмісту кремнію і алюмінію в сплаві при комплексній обробці окисної сумішшю і стисненим повітрям

№ плавки	вміст Si, %		Вміст Al, %	
	до обробки	після обробки	до обробки	після обробки
1	81,7	75,9	1,85	1,45
2	77,9	74,0	1,19	0,48
3	78,9	76,9	0,79	0,54
4	78,3	76,9	1,10	0,59
5	80,5	77,9	1,00	0,62
6	80,5	77,5	1,08	0,56
7	78,3	77,9	0,99	0,99
8	80,0	76,9	1,69	0,56
9	80,0	77,9	1,48	1,15
10	80,0	76,9	1,44	1,11
11	78,9	76,5	1,52	1,02
12	79,5	77,5	1,77	1,25
13	80,0	77,5	1,61	1,12

В середньому вміст кремнію зменшився на 2,4%, а алюмінію - на 0,55%, що становить 37% від вмісту його в сплаві перед обробкою металу в ковші.

Проведення дослідів з обробки сплаву хлорним вапном, так само як і подальших дослідів з обробки сплаву кріолітом, було вкрай обмежене внаслідок великої не гігієнічності цих методів. Хлорне вапно задавали в ківш, що стоїть під тічкою, при працюючій витяжній вентиляції в кількості 5-6 кг/т сплаву. Результати цих дослідів наведені в таблиці 1.6. Зниження вмісту алюмінію склало в середньому 0,27% або 20,7% від його первинної кількості. Мабуть, застосування даного методу може знизити вміст алюмінію в значно більшій ступені, якщо виробляти барботацію сплаву. Однак у зв'язку з тим, що до місця витяжки газів не

можна було підвести стиснене повітря, результати випробувань виявилися незадовільними.

Таблиця 1.6 - Зниження вмісту кремнію і алюмінію в сплаві при обробці його хлорним вапном

№ плавки	вміст Si, %		вміст Al, %	
	до обробки	після обробки	до обробки	після обробки
1	80,9	77,9	1,17	0,90
2	80,5	78,3	0,98	0,80
3	80,9	79,5	1,19	1,08
4	78,9	76,9	1,36	1,02
5	78,3	76,9	1,32	0,95
6	81,3	77,9	1,11	1,02
7	78,9	78,3	1,59	1,24
8	78,3	77,9	1,82	1,39
9	78,9	77,9	1,58	1,42

Обробку сплаву кріоліту виробляли двічі.

У першому досліді метал з метою запобігання виділенню газу при розливанні «заколіли» в ковші.

Для контролю вмісту алюмінію в сплаві від злитка в формі чушки довжиною 1050 мм і висотою 400 мм відбирали шість проб на хімічний аналіз: по три проби на відстані 200 мм від одного з торців злитка (проби 1, 2, 3) і по середній осі проби 4, 5, 6); першу і останню проби в кожному випадку відбирали відповідно у верхній і нижній горизонтальних поверхнях злитка, а середні - на глибині 200 мм. Нижче наведені дані про вміст алюмінію в указаних пробах: 1 проба - 1,21% Al; 2 проба - 1,21 Al; 3 проба - 1,24% Al; 4 проба - 0,71% Al; 5 проба - 0,78% Al; 6 проба - 0,74% Al.

За даними експрес-аналізу вміст алюмінію на виході з печі склав 1,43%. Середній вміст алюмінію в зливку склав 0,99%. Таким чином, зниження вмісту алюмінію склав 0,44%, або 31% від початкової кількості.

У другому досліді метал розлили з ковша. У цьому досліді вміст алюмінію по експрес-аналізу дорівнював 0,99%, а після обробки - 0,87,% тобто зменшився

на 0,12% або склав 12% від початкової кількості. Результати цього випробування вкрай незадовільні мабуть, також через відсутність перемішування металу.

Ефективність застосування кріоліту і хлорного вапна в проведені роботи в повній мірі визначити не вдалося внаслідок негігієнічно цих методів. Досить імовірно, що при наявності спеціальних відсмоктувальних пристроїв та установок для барботації сплаву ці методи дадуть хороші результати.

У таблиці 1.7 наводяться дані по середньому вмісті алюмінію і кремнію в 75%-ому феросиліцію при різних способах обробки металу.

Як впливає з цих даних, найефективнішим з проведених методів є продування стисненим повітрям при наведенні окислювальної суміші. Слід очікувати, що застосування разом з окислювальною сумішшю замість повітря вуглекислого газу виявиться ще більш доцільним, так як при цьому знизиться угар кремнію і буде попереджено насичення сплаву азотом.

У таблиці 1.7 наводяться дані про середній вміст алюмінію і кремнію в феросиліції марки ФС 75 при різних способах обробки металу [5].

Таблиця 1.7 - Дані про повний загальний середній вміст алюмінію і кремнію в феросиліції марки ФС 75 при різних способах обробки металу

Метод обробки металу	зниження вмісту Al, %		втрати Si, %
	абсолютне	відносне	
Продування вуглекислим газом	0,23	16	2,0
продувка повітрям	0,27	19	2,7
Обробка хлорним вапном	0,27	20,7	1,8
Обробка окисної сумішшю	0,46	29	2,3
Обробка окисної сумішшю і продування повітрям	0,55	37	2,4
Обробка кріолітом	0,28	21,5	немає відом.

Кафедрою електрометалургії сталі та феросплавів Національної металургійної академії спільно з Запорізьким заводом феросплавів розроблений

відносно нескладний позапічний спосіб рафінування 75%-ого феросиліцію, сутність якого полягає у обробці розплаву в ковші по ходу випуску синтетичними окисними шлаками з наступною продувкою стисненим повітрям під цим же шлаком на спеціальній установці.

Була розроблена технологія отримання 75%-ого феросиліцію, що містить менше 1% Al, з використанням обробки рідкого феросиліцію по ходу випуску синтетичним окислювальним шлаком з наступною продувкою, а також технологія отримання сплаву з вмістом не більше 0,5% Al [10].

В результаті подальшого вивчення процесу була відпрацьована технологія отримання сплаву з вмістом не більше 0,25% Al, яка полягає в наступному. По ходу випуску в ківш задають суміш, що складається з 100 кг залізної руди, 30 кг вапна, 30 кг річкового піску і 15 кг плавикового шпату (вага плавки 900-1400 кг). Подальше збільшення кількості залізної руди в складі суміші призводить до незначного зниження вмісту алюмінію при значних (понад 4%) втратах кремнію на відновлення заліза з оксидів.

Перед випуском в ківш задають 1/3 суміші, решту 2/3 суміші задають в ківш до моменту наповнення 2/3 об'єму ковша сплавом. До кінця випуску вся суміш в ковші розплавляється повністю, представляючи собою досить однорідний рідкий шлак. Після закінчення випуску сплав продувають під цим шлаком стисненим повітрям на спеціальній установці через фурму, виготовлену з графітованих електродів довжиною 1300 і діаметром 125 мм. Внутрішній діаметр фурми 15 мм. Тиск при продувці зазвичай не перевищує 0,25-0,30 атм при глибині занурення фурми, що дорівнює 2/3 висоти стовпа сплаву. Після закінчення продувки сплав для зниження температури шлаку і полегшення скачування його перед розливкою витримують в ковші протягом 10 хв. Витримка в ковші забезпечує спливання часток шлаку зі сплаву і осадження корольків сплаву з шлаку в метал.

При відпрацюванні технології виробництва сплаву з вмістом до 0,25% Al було встановлено, що на ступінь зниження вмісту алюмінію значно впливає глибина занурення фурми в розплав; продування тривалістю більше 15 хв. при постійному складі суміші для утворення шлаку майже не

впливає на абсолютне зниження вмісту алюмінію в сплаві, але визиває збільшення чаду кремнію.

При проведенні дослідних плавок встановлено, що при обробці сплаву в ньому знижується вміст не тільки алюмінію, але і вуглецю, так, якщо вміст вуглецю в звичайному сплаві становить 0,07-0,15%, то на всіх дослідних плавках вміст вуглецю не перевищував 0,04%. Зменшення вмісту вуглецю відбувається в основному при продувці сплаву, що пояснюється механічним виносом частинок карбіду кремнію бульбашками повітря.

У процесі проведення роботи встановили, що внаслідок високої основності шлаку при підвищеному вмісті в ньому фториду кальцію збільшується вміст кальцію в сплаві, що є небажаним, так як використання феросиліцію з підвищеним вмістом кальцію при виробництві кременистих сталей буде приводити до їх старіння. При застосуванні суміші зазначеного вище складу підвищення вмісту кальцію в сплаві не відбувається.

Було також досліджено вміст азоту в дослідних плавках, так як були побоювання, що під час продування сплаву стисненим повітрям воно збільшиться. В результаті досліджень було встановлено, що помітного збільшення вмісту азоту не відбулося. Однак через небезпеку підвищення вмісту азоту (так як в даний час ще немає надійних методів контролю вмісту азоту в залізокремністих сплавах з великою кількістю кремнію) доцільніше проводити продування сплаву аргоном або вуглекислим газом, застосування яких не тільки захистить метал від підвищення вмісту газів, але сприятиме додатковому видаленню азоту, водню і кисню за рахунок різниці парціальних тисків газів в металі і в утворених бульбашках газу, що вдмухується. В принципі можливо здійснити подачу окислювальних шлакових сумішей для обробки металу шляхом їх вдування в метал спільно з газом.

Дослідні плавки, проведені на ЧЕМК за аналогічною технологією на установці, що дещо відрізняється по конструкції від застосовуваної на Запорізькому заводі, також підтвердили можливість рафінування сплаву від алюмінію. Можливість окислення алюмінію в сплаві підтверджена також

дослідами, проведеними на Новолипецькому металургійному заводі, де сплав обробляли окисними порошкоподібними сумішами в жолобі при випуску з печі.

Обробка сплаву синтетичним шлаком в ковші під час його заповнення і подальше зняття цього шлаку і перелив сплаву через проміжну воронку в інший ківш, який завантажено друга порція синтетичного шлаку і який встановлений у вакуумній камері, також забезпечить зниження вмісту алюмінію. Високий вміст газів в сплаві (0,330% H_2 , 0,151% O_2 і 0,014% N_2) сприятиме досить повному розкриттю струменя сплаву після виходу з проміжної воронки в вакуумну камеру і забезпечить тісний контакт між частинками сплаву і окисної сумішшю. Застосування цього способу, крім зниження вмісту алюмінію, дозволяє дещо зменшити вміст газів в сплаві.

Термодинамічні розрахунки показують, що окислення алюмінію в феросиліцію можна проводити і водяною парою; слід зазначити, що продування водяною парою викликає необхідність у додатковій операції вакуумування з метою видалення водню. Як відомо, алюміній може утворювати з рядом елементів сполуки нижчої валентності (субсполуки), що також може бути використано для його видалення з феросиліцію. Обробка феросиліцію кріолітом в рідкому стані в ковші і в твердому стані під вакуумом підтвердила таку можливість. Так, при вакуумуванні порошку сплаву (фракція 1 мм) з 3% кріоліту при залишковому розрідженні 15 мм рт. ст. протягом 3-4 год. був отриманий сплав з 0,06-0,12% Al. Після обробки його на випуску порошкоподібним кріолітом вміст алюмінію в сплаві не перевищував 0,6-1% [10].

1.4 Аналіз відомих способів зниження вмісту алюмінію

Для зниження вмісту алюмінію і кальцію розроблені варіанти технологій, засновані на позапічному ковшовому рафінуванні феросиліцію. Феросиліцій марок ФС70 і ФС75 з вмістом алюмінію не більше 1,5%, 1,0 і 0,5% в промислових умовах можна отримувати із застосуванням таких способів окисного рафінування (цитуються за текстом статті [11]):

- обробкою рідкого феросиліцію синтетичними шлаками (65% SiO_2 і 35% CaO) з перемішуванням розплавів стисненим повітрям; вміст алюмінію при цьому знижується до 0,5 і 1,0%, кальцію - до 0,1% (аналог способу ДМетІ-ЗФЗ). Синтетичний шлак виплавляли в дуговій електропечі попутно з низькопроцентних феросиліцієм з кварциту і вапна. Чад кремнію в процесі рафінування не перевищував 2%. За час використання цієї технології в 1967-1980 рр. отримано - 50 тис.т рафінованого феросиліцію;

- обробкою рідкого феросиліцію карбонатною залізною рудою (сідеритом), що супроводжується перемішуванням розплавів утвореним вуглекислим газом, що дозволило знизити вміст алюмінію до 1,0 і 1,5% і кальцію до 0,2%. Чад кремнію при рафінуванні становив не більше 1,5%. Подібна технологія на КЗФ використовується з 1970 р, вироблено приблизно 450 тис.т рафінованого феросиліцію;

- вдмухування в рідкій феросиліції через занурювальну і поверхневу фурми залізородних концентратів і порошкоподібних окислювальних матеріалів, що дозволило знизити вміст алюмінію до 0,3% і 0,5% і кальцію до 0,1%. Чад кремнію не перевищував 2%. За цією технологією в 1978-1980 рр. отримано приблизно 500 т 75%-ого феросиліцію.

Для зниження вмісту вуглецю і хрому в феросиліцію марок ФС65 і ФС75 розроблена і впроваджена в 1978-1980 рр. промислова технологія, що включає послідовне виконання наступних операцій:

- виплавку феросиліцію з використанням в шихті нелегованої сталеві стружки моторних заводів і трансформаторного висікання, що забезпечило зниження вмісту хрому з 0,15-0,25 до 0,05-0,15%;

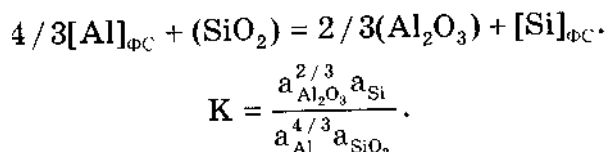
- витримку рідкого феросиліцію в ковші протягом 30 хв., що забезпечує спливання значної частини дрібнодисперсних включень карбїду кремнію і зниження вмісту вуглецю з 0,08- 0,15% до 0,03-0,05%;

- дроблення злитків з підвищеною концентрацією вуглецю до крупності 0-100 мм і відсів дрібниці <20 мм, що дозволяють зменшити вміст вуглецю до 0,02-0,03%.

В цілому комбінація наведених вище технологій рафінування сплавів пічним та позапічним способами дає можливість виробляти в промислових умовах 65-, 70- і 75%-ий феросиліцій з низьким вмістом домішок, % не більше: алюмінію - 1,5; 1,0; 0,5; 0,1; титану - 0,1; 0,007; 0,05; фосфору - 0,03; вуглецю - 0,03; сірки - 0,005; кальцію - 0,1; хрому - 0,1; марганцю - 0,15. За вмістом домішок феросиліцій цих марок знаходиться на рівні якісних характеристик провідних зарубіжних фірм.

1.4.1 Розробки способу рафінування феросиліцію в дуговій печі

Основним завданням процесу рафінування 75%-ого феросиліцію в дугових електропечах сталеплавильного типу є зниження концентрації алюмінію до 0,1%. Окислення розчиненого алюмінію кремнеземом проходить по реакції.



Глинозем, що утворився за наведеною реакцією, взаємодіє з кремнеземом з утворенням силікатів алюмінію.

Для створення термодинамічних умов повнішого протікання цієї реакції необхідно мати досить високу активність кремнезему в шлаковій фазі і низьку активність в ній глинозему. Розплави системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ тугоплавкі і в'язкі. В системі $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ є одна хімічна сполука - мулліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ (70% Al_2O_3) з температурою плавлення 1810 °С і евтектика складу 94,5% SiO_2 і 5,5% Al_2O_3 з температурою 1595 °С. Тому рафінування феросиліцію від алюмінію ведуть під шлаком $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (65% $\text{SiO}_2 + 35\% \text{CaO}$). Наявність CaO в шлаку сприяє досягненню достатньої його рідинорухливості, а також зниження активності Al_2O_3 завдяки утворенню анортиту і геленітових хімічних зв'язків.

Ступінь розвитку і завершеності процесів рафінування феросиліцію багато в чому визначається активністю як провідного елемента (кремнію), так і домішкових металів при безперервно змінюються їх концентраціях по ходу

процесу очищення сплаву.

А.І.Літвіненко і ін. проаналізували літературні дані про активність домішкових елементів в феросиліцію різних марок і відзначили значне розходження чисельних значень. У зв'язку з цим проведено розрахунки коефіцієнтів активності γ_i і активності а елементів в модельних сплавах системи Fe-Si (45-90% Si) з вмістом 0,1-5% Al; 0,1-2,0% Ca і 0,01-0,5% Ti.

В. А. Кравченко та А.А.Серебренніков [14] провели дослідно кампанію плавок з рафінування 75%-ого феросиліцію в дуговій печі з кислою футеровкою під шлаком системи $\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 1.2).

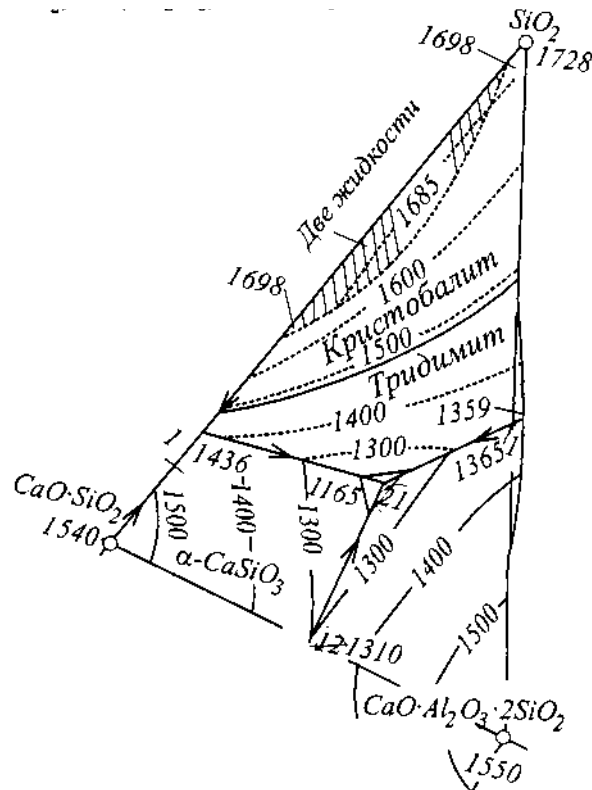
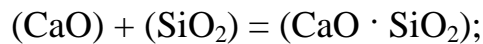
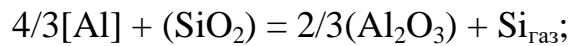
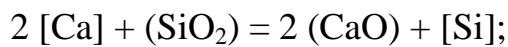


Рисунок 1.2 – Діаграма стану системи $\text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$

Силікатний шлак при 1600 °С має в'язкість 0,8-1,0 Н·с/м. Зниження основності призводило до збільшення в'язкості шлаку в результаті утворення

кремнійкисневих комплексів.

Дослідно-промислові плавки з рафінування 75%-ого феросиліцію з вмістом 1,5% Al; 1,33% Ca і близько 0,1% C проводили в печі ДСП-1,5 ЗФЗ. Склад шихти на плавку був наступним:

	Крупність, мм	Кількість, кг
75%-ий феросиліцій	60	500
Кварцит молотий	5	130
Вапно обпалене	50-70	70

На випробуваннях половину рафінувальні шлакової суміші задавали на подину, іншу половину завантажували разом з феросиліцієм, після чого підвищували струмове навантаження при напрузі 116 В. Шихту зіштовхували в лунки до електродів до повного розплавлення. Для прискорення рафінування розплавлену ванну періодично перемішували сухими дерев'яними жердинами через завалочне вікно. На одній з плавок в кінці дослідної кампанії випробували барботування ванни двоокисом вуглецю, що дало хороші результати (табл. 1.8).

Таблиця 1.8 - Хімічний склад рафінованого 75%-ого феросиліцію і кінцевого шлаку по групах плавок 1-9

Плавки	Si	Al	Ca	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	KM ^{*2}
1	79,4	0,05	0,06	0,035	52,55	10,50	31,08	0,50	4,63
1a ^{*3}	75,3	0,06	0,06	0,036	54,38	10,67	23,85	0,40	9,60
2	77,4	0,08	-	0,032	52,15	9,95	31,50	0,20	5,57
3	76,4	0,13	-	0,040	52,48	10,00	33,37	0,90	2,64
4	77,0	0,17	-	0,031	49,54	9,30	33,51	0,40	6,35
5 ^{*4}	74,4	0,22	0,12	0,035	53,69	9,10	31,81	0,70	4,06
6	76,8	0,28	-	0,034	55,92	8,67	26,47	0,60	7,18
7	76,3	0,33	0,22	0,035	56,26	8,80	25,14	0,30	7,04
8	76,6	0,38	-	0,032	58,22	7,25	25,83	0,40	7,89
9	74,4	0,45	0,33	0,038	62,50	7,60	26,00	0,76	1,92
Среднее	76,5	0,23	0,17	0,033	55,19	9,05	28,68	0,62	5,25
(0)	76,7	1,50	1,33	0,030	60,52	3,14	29,93	0,68	-

Не виключено також застосування для барботажа інших газоподібних агентів, зокрема, стисненого повітря. Заміна обпаленої вапна вапняком виключає необхідність додаткової обробки ванни. Вся плавка при завалці твердого феросиліцію тривала 1,5-2,5 год.

На рис. 1.3,а наведена залежність вмісту алюмінію в рафінованому

феросиліцію від основності шлаку $B' = (\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\% \text{SiO}_2)$, яка може бути описана рівнянням

$$[A] = 0,08 + 12 (B' - 0,6)^2$$

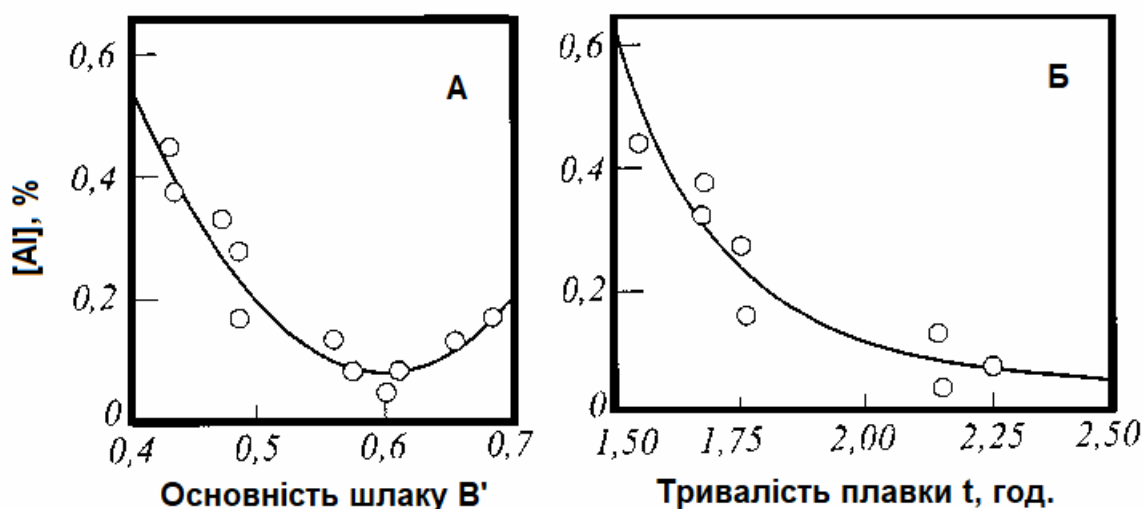


Рисунок 1.3 - Залежність вмісту алюмінію в рафінованому 75%-ому феросиліцію від основності силікатного шлаку $B' = (\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\% \text{SiO}_2)$, і від тривалості плавки на твердій завалці t (А і Б)

Рівняння справедливо при $0,4 < B' < 0,7$ і при тривалості плавки $t = 1,5-2,5$ год. Оптимальна основність силікатного шлаку за експериментальними даними добре узгоджується з наведеними теоретичними міркуваннями, що впливають з розгляду діаграми стану системи $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ і механізму рафінування. Коливання кратності шлаку в дослідних плавках в межах 0,3-0,5 впливало на зниження вмісту алюмінію.

Залежність вмісту алюмінію в рафінованому металі від тривалості плавки (включаючи і тривалість розплавлення твердого завалювання 1,25 год.) приведена на рис. 1.3,б; вона може бути виражена

$$[Al] = 0,01 + \frac{1,49}{1 + 22(\tau - 1,25)^2}.$$

Збільшення загальної тривалості плавки понад 2,5 год. недоцільно.

Матеріальний баланс 52 дослідних плавки показав, що втрати кремнію при

сублімації SiO і з корольками металу з кінцевим шлаком склад 7,4%. Алюміній віддалявся з металу в середньому на 85%, кальцій на 95%. Істотно знизити вміст Mn, Cr і Ti не вдалося.

При відпрацьованому режимі плавки витрата електроенергії на тонну рафінованого феросиліцію склала 1400-1500 кВт·год/т. У разі заливки рідкого феросиліцію в рафінувальні піч, витрата електроенергії, як показують розрахунки, не перевищить 800-900 кВт·год / т.

1.4.2 Технологія рафінування феросиліцію в дуговій печі з двократною обробкою шлаковими сумішами

Ю.П.Канаєв і ін. [12] в 1987р. провели дослідні плавки з отримання високочистого феросиліцію ФС75 шляхом рафінування в дуговій печі ДСП-1,5 (1,0 МВА) з кислотою футеровкою. Вихідний кусковий феросиліцій містив 76-80% і 1,2-1,4% Al. Шлакоутворююча суміш складалася з 60-70% кварцового піску та 30-40% вапна. Витрата суміші склала 10% від маси феросиліцію. Хімізм процесу окислення алюмінію описаний реакціями, аналогічними наведеним в роботі В.А.Кравченко і А.А.Серебреннікова [17].

Розплав феросиліцію піддавали дворазовій обробці шлаковими сумішами. Після першої обробки і скачування шлаку в феросиліцію містилося 0,3-0,5% Al. При другій обробці використовували шлакову суміш колишнього складу. Для поліпшення кінетичних умов окислення алюмінію феросиліцій і шлаковий розплав механічно перемішували протягом 10 хв. Проведення процесу цим способом забезпечило зниження алюмінію нижче 0,1%, що дозволило отримати феросиліцій марки ФС75 "е".

Відмінні риси описаної технології отримання феросиліцію марки ФС70 "е" (68-74% Si, <0,1% Al) полягали в наступному. Для рафінування феросиліцію з вмістом 1,0-1,9% Al використовували промиту кварцитову крихту (65%) і вапно (35%). Розплави феросиліцію і шлаку перемішували повітрям з добавками сідерита (FeCO₃). Решта прийомів ведення рафінування були аналогічні першій

серії плавок. Як і в першій серії плавок після одноразової обробки рідкого металу ФС70 вміст алюмінію знижувався до 0,3-0,4%, після двократної до 0,1% і нижче, що впливає з наведених розгорнутих хімічного складу вихідних сплавів ФС75 і ФС70 (чисельник до, показник - після обробки):

	Si	Al	Ti	P	S	C	Mn	Cr	Ca
ФС75	78,6	1,3	1,3	0,04	0,003	0,1	0,25	0,12	0,3
	74,8	0,09	0,09	0,04	0,003	0,05	0,21	0,11	0,06
ФС70	76,9	1,5	0,11	0,03	0,003	0,1	0,30	0,10	0,25
	72,9	0,05	0,11	0,03	0,003	0,03	0,27	0,09	0,03

Рафінування феросиліцію в дуговій печі з кислою футеровкою, супроводжувалося втратами вихідного сплаву і великою питомою витратою електроенергії, що впливає з наведених нижче даних отримання феросиліцію марки ФС70 "е":

Питома витрата на 1 тону товарного сплаву ФС70 "е", кг / т:

феросиліцій ФС75	1172
кварцитова крихта	305
вапно	164
сідерит	85
електроенергія, кВт · год / т	3750
стиснене повітря, м ³ / т	0,07

Для зниження витрат електроенергії і чаду кремнію, що відбувається в основному в період плавлення феросиліцію, автори [12] рекомендують використовувати сплав в рідкому стані. На жаль, в роботі [12] не наведено фактичні хімічного складу рідкого шлаку першої і другої обробки, що не дозволяє розрахувати коефіцієнти розподілу алюмінію і кальцію.

Знання про чисельні значення цих коефіцієнтів дозволяє при наявності даних про масу рідкого шлаку, розраховувати ймовірні залишкові вмісту Al і Ca в феросиліцію після першої і другої обробок і економно витратити рафінуючі компоненти.

Потрібна кількість окисного шлаку для отримання заданого вмісту алюмінію в феросиліцію визначається:

$$q = \frac{[\%Al]_1 - [\%Al]_2}{(\%Al_2O_3)_2 L_{Al} - (\%Al_2O_3)_1} \cdot 100$$

Де $[\%Al]_1$ та $[\%Al]_2$ – початковий та кінцевий вміст алюмінію в феросиліції;
 $(\%Al_2O_3)_1$ та $(\%Al_2O_3)_2$ – початковий та кінцевий вміст глинозему в рафінувальному шлаку;

$L_{Al} = (\%Al_2O_3)/[\%Al]$ – коефіцієнт розподілення алюмінію між шлаком і металом:

$$[\%Al]_2 = [\%Al]_1 - \frac{q}{100} [(\%Al_2O_3)_2 \cdot L_{Al} - (\%Al_2O_3)_1].$$

Беручи, що мінеральна частина пічного шлаку феросиліцію ФС75 в середньому має хімічний склад (в мас.%): 33,8% SiO₂, 24,4% CaO; 33,8% Al₂O₃; 7,8% MgO, а сплав, що знаходиться в рівновазі з ним, містить 2% Al. Тоді $L_{Al} = 33,8 / 2 = 16,9$.

Розрахунки показують, що для досягнення заданого низького вмісту алюмінію в феросиліцію при меншій витраті рафінуючих сумішей (шлаку) слід проводити кілька обробок зі скачуванням шлаку після кожної обробки.

1.4.3 Кристалізаційний процес отримання високочистого феросиліцію в індукційній печі

Цей процес розроблений дослідниками Кузнецького заводу феросплавів і випробуваний в індукційній лабораторній печі. Як рафінувальні шлакоутворювальні матеріали використовували бой легкоплавкого скла (72% SiO₂; 14% Na₂O; 12% CaO та менш 2% Al₂O₃). Після скачування останнього шлаку і відключення печі збільшили витрату води, яка подається в індуктор. Затвердіння феросиліцію в тиглі відбувалося від стінки тигля. Формувався шар закристалізованого сплаву, що складався в основному з кремнію і силіциду (лебоіта). Домішкові елементи (Al, Ca, Ti і ін.) відсувалися переміщенням фронтом кристалізації в рідку фазу. Після досягнення 60-70%-ого обсягу закристалізованого феросиліцію рідку частину зливали. Потім включали піч і розплавляли затверділий сплав. Вміст домішок в отриманому в такий спосіб

очищеному феросиліцію був наступним: 0,02% Al; 0,05% Ti при одночасному зниженні вмісту Cr, P і підвищенні концентрацій з 76% до 78,1% - попутно сплав містив 70% Si, 3% Al, 0,2%Ti і рекомендований авторами [17] в якості розкислювача при виплавці сталі.

Описаний спосіб більшою мірою слід розглядати, не як ліквідаційний, а як кристалізаційний заснований на різній розчинності домішкових елементів у твердій і рідкій фазах, на цьому способі ґрунтується отримання чистих кремнію і деяких сплавів (метод зонного плавлення).

У процесі охолодження, а потім кристалізації розплаву феросиліцію при проміжних температурах в двофазній області розчинність домішкових елементів у твердій фазі (кремнії, дісиліциду заліза), істотно скорочується, внаслідок чого, рідка фаза збагачується цими домішками. Залежно від швидкості кристалізації розплаву феросиліцію можна досягати більшою чи меншою мірою очищення закристалізованої частини феросиліцію і, отже, меншого або більшого збагачення домішковими елементами попутного рідкого сплаву. Математичний апарат опису механізму очищення розплавів чистих металів і сплавів зонної плавки, досить докладно описаний в літературі.

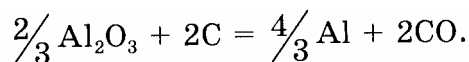
1.4.4 Позапічні способи окисного рафінування феросиліцію шлакоутворювальними сумішами з продувкою повітрям і киснем

Спосіб НМетАУ-3ФЗ ковшового рафінування 75%-ого феросиліцію шлакоутворювальні сумішами з продувкою повітрям і киснем

Кафедрою електрометалургії Дніпропетровського металургійного інституту (НМетАУ) спільно з Запорізьким заводом феросплавів в 1960 р. розроблений порівняно простий спосіб позапічного (ковшового) рафінування 75%-ого феросиліцію, сутність якого полягає в обробці розплаву при випуску з печі синтетичними окисними шлаками і подальшій продувці стисненим повітрям під цим же шлаком [18].

При виплавці феросиліцію основним джерелом алюмінію є глинозем, що

міститься в компонентах шихти, що підтверджується матеріальним балансом: коксиком вноситься глинозему 66,6% (від усього глинозему шихти), кварцитом 33,0%, електродної масою 0,7% і залізної стружкою 0,3%. Одна частина глинозему шихти (40-20%), взаємодіючи з кремнеземом, утворює пічної шлак, інша (60-80%) - відновлюється і переходить в сплав по реакції



Для цієї реакції теоретична температура початку відновлення алюмінію з чистого глинозему вуглецем, знайдена з рівняння

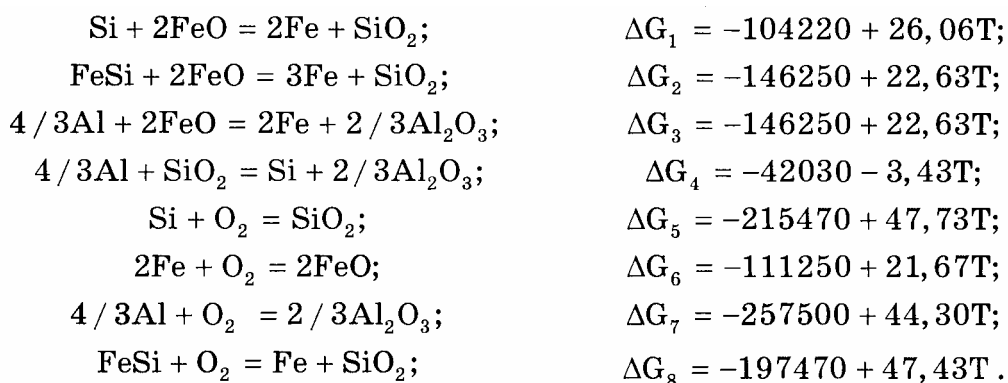
$$\Delta G_T^\circ = 853138 - 360,3T, \text{ Дж / моль } \text{O}_2.$$

становить 2367К. В реальних умовах відновних процесів у ванні феросплавної печі фактична температура реакції відновлення глинозему вуглецем значно нижче, що пояснюється розчиненням алюмінію в феросиліцію.

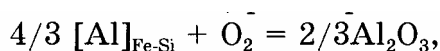
Промисловий феросиліцій є багатокомпонентна система, що складається з Si, Fe, Al, Mg, Ca, Mn, Cr і інших елементів. У першому наближенні цю багатокомпонентну систему можна звести до трикомпонентної Si-Fe-Al, тому що сума інших елементів незначна. У реальному сплаві кремній, залізо і алюміній можуть утворювати розчини з високими значеннями парціальних ΔH і інтегральних ΔH ентальпій змішування компонентів.

На основі діаграми Fe-Si і термодинамічних величин можна зробити висновок, що найбільш стійким з'єднанням є моносиліцид FeSi, про що свідчить досить велика величина теплового ефекту (75,24 кДж/моль при 1600 °); інші сполуки при високих температурах дисоціюють. Ці дані дозволили припускати, що при високих температурах (1600-1700 °С) слід рахуватися, в основному, із сполукою FeSi інші сполуки, мабуть, можна не враховувати.

Розглянуто термодинамічна ймовірність протікання деяких реакцій взаємодії компонентів феросиліцію з закисом заліза і газоподібним киснем (у кал / моль):



Для реакції окислення алюмінію, розчиненого в феросиліцію



при різних концентраціях алюмінію в сплаві (0,1; 0,5%; 1,0 і 1,5%) С.І.Хітріком, А.П.Емом, М.І.Гасіком і ін. [15] залежність зміни енергії Гіббса від температури розрахована за виразом:

$$\Delta G_T^1 = \Delta G_T^\circ - 4,575 \cdot T \lg \frac{[\% \text{Al}]_x}{[\% \text{Al}]_{\text{max}}},$$

де $[\% \text{Al}]_x$ - поточне значення концентрації алюмінію в феросиліцію.

З даних рис. 1.4 випливає, що окислення алюмінію закисом заліза і газоподібним киснем термодинамічно обґрунтовано. Підібравши певний склад синтетичних шлаків, можна провести рафінування промислового феросиліцію від алюмінію. Застосування синтетичних шлаків без перемішування не забезпечує ефективного видалення алюмінію при позапічної обробці, так як ефективно рафінування проходить в основному при випуску сплаву з печі. Щоб забезпечити більш тісний і безперервно оновлюється контакт між феросиліцієм і синтетичним шлаком, рідкий сплав і шлак в ковші продували стисненим повітрям, завдяки чому алюміній додатково окислявся киснем повітря. Спочатку цим способом отримували 75%-ий феросиліцій з вмістом алюмінію нижче 1,0%. Подальше вивчення питань, пов'язаних з процесом видалення алюмінію, показало можливість отримання сплаву з вмістом алюмінію менше 0,5%. Нижче наведені основні операції технології з рафінування феросиліцію.

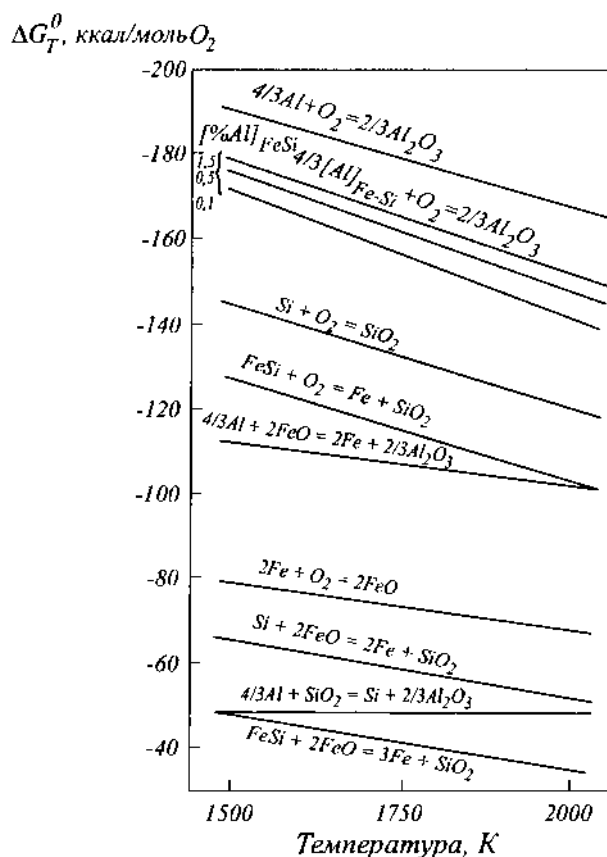


Рисунок 1.4 - Залежність ΔG_T реакцій окиснення компонентів

По ходу випуску феросиліцію з печі в ківш подавалася суміш залізної руди, вапна, річкового піску, вапняку і плавикового шпату. На плавку вагою 900-1400 кг витрачалося 90 кг залізної руди, 30 кг вапна, 30 кг піску (річкового), 18 кг вапняку і 15 кг плавикового шпату. Матеріали використовували сухими, подрібненими (до 5-25 мм) і перед присадкою в ківш усереднювали. Вся суміш задавалася в ківш по ходу випуску плавки до моменту наповнення його сплавом на $2/3$. До кінця випуску шлакова суміш в ковші повністю розплавляються за рахунок фізичного тепла сплаву і тепла екзотермічної реакції між кремнієм феросиліцію і оксидами заліза. Вапняк сприяв швидшому формуванню шлаку, так як він, розкладаючись по реакції $CaCO_3 = CaO + CO_2$ при високих температурах, сприяв змішуванню шлаку з феросиліцію.

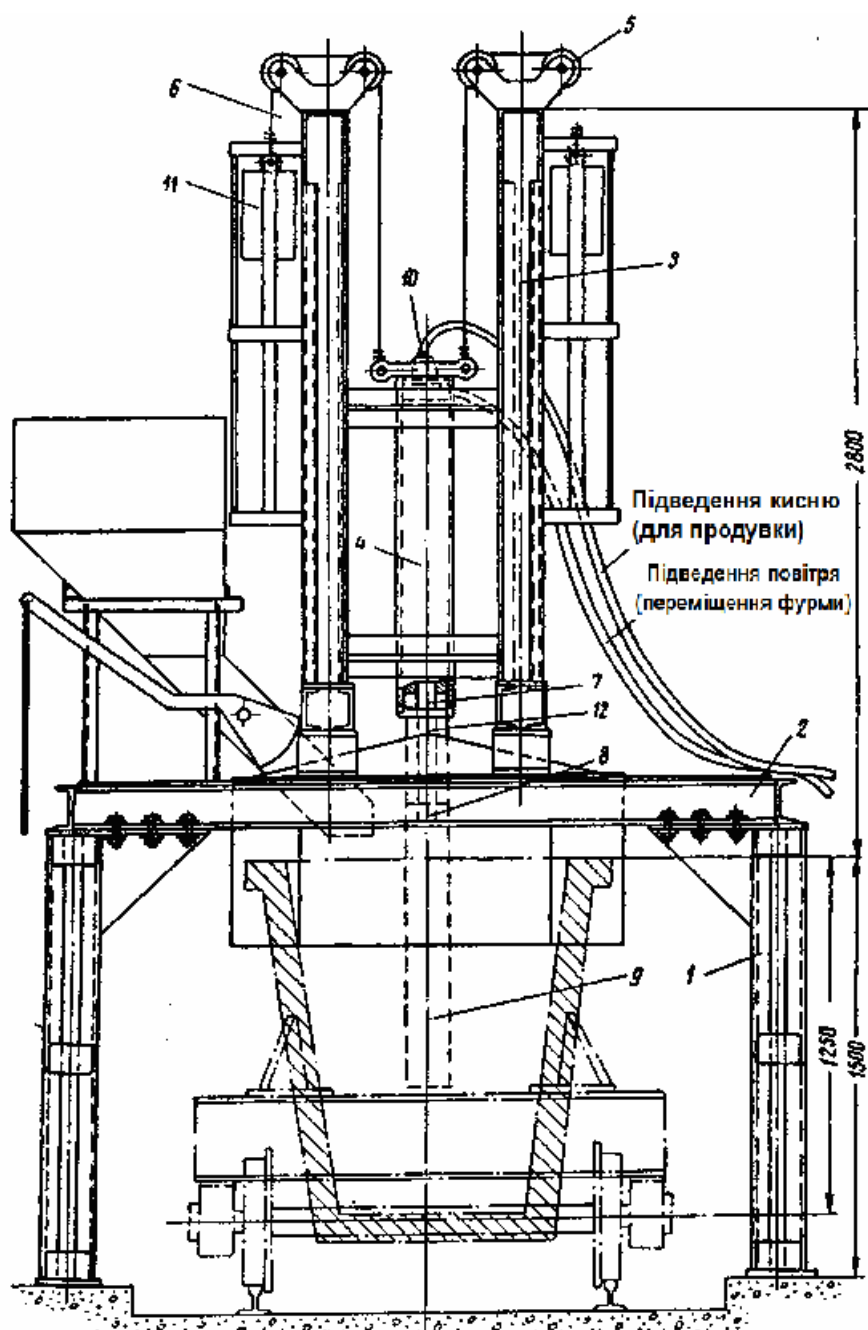


Рисунок 1.5 - Загальний вигляд установки для позапічного рафінування феросиліцію від алюмінію за способом НМетАУ - ЗФЗ

Установка для продувки під шлаком сплаву стисненим повітрям складалася з чотирьох металевих опор 1, на яких була змонтована площадка 2, двох металевих вертикальних стійок 3 з циліндром механізму переміщення фурми 4 і системи блоків 5. Через блоки пропущені металеві троси 6, до яких кріпився шток 7, який закінчується металевим ніпелем 8 з навінченою на нього графітовою фурмою 9. Верхній кінець штока з'єднувався штуцером 10 з гнучким шлангом від

повітропроводу. Переміщення фурми з штоком вниз здійснювали пневматичним приводом, вгору - дією противаг 11.

Ківш встановлювався так, щоб графітова фурма, що знаходиться на осьовій лінії ковша, поринала в нього на 500-600 мм. Фурми довжиною 1000 мм виготовлялися з графітових електродів діаметром 125 мм. Діаметр внутрішнього отвору фурми 15 мм. Щоб вихідний отвір фурми оберезти від шлакування, йому надавали форму воронки діаметром 60-65 мм і висотою 50-60 мм.

Наведені параметри попередньо були отримані на моделі установки, де в якості моделюють рідин застосовувалися вода і трансформаторне масло, питома вага яких становить відповідно 1,0 і 0,8 г/см³, тобто дотримувалося дійсне співвідношення питомих ваг 75%-ого феросиліцію і шлаку. У дослідах на моделі визначено оптимальна глибина занурення фурми в розплав (на 2/3 висоти сплаву в ковші) і оптимальний тиск повітря (0,22-0,28 атм), при якому сплав не вихлюпувався з ковша.

Продування тривало 15 хв. Для зниження температури шлаку і полегшення його скачування металевими гребками сплав після закінчення продувки витримувався в ковші протягом 10 хв. За час витримки в ковші зі сплаву спливали частки шлаку, а корольки феросиліцію осаджувалися з шлаку в метал. Після скачування шлаку феросиліцій розливали по чавунним, плоским піддонів.

Необхідно відзначити, що окис кальцію, знижуючи активність глинозему в шлаку, сприяє видаленню алюмінію. Плавиківий шпат разом з окисом кальцію і кремнеземом сприяє отриманню легкоплавких рідкорухомих шлаків, що також грає важливу роль для ефективного видалення алюмінію. Щоб встановити вплив окремих видів окислювачів на ступінь видалення алюмінію, проведено чотири групи плавок [18]:

- а) з продувкою сплаву стисненим повітрям без наведення шлаку;
- б) з обробкою металу синтетичним шлаком з продувкою стисненим повітрям;
- в) з продувкою сплаву технічним киснем без наведення шлаку;
- г) з обробкою металу синтетичним шлаком з наступною продувкою

технічним киснем.

У кожній з цих груп вміст алюмінію в сплаві відповідно знижувався на: 20-25; 55-65; 28-30; 60-65%.

Найкращі результати отримані при комбінованому застосуванні шлакоутворюючих сумішей і стисненого повітря або кисню. Перевага надається стисненому повітрю, так як воно дешевше кисню. Встановлено, що в разі застосування стисненого повітря стійкість вуглецевих фурм підвищувалася в 5-8 разів.

Характеристика дослідних плавок, оброблених за способом НМетАУ-3ФЗ окисними сумішами (шлаком) із застосуванням стисненого повітря, приведена в табл. 1.9.

Таблиця 1.9 - Характеристика промислових плавок 75% феросиліцію, рафінованих від алюмінію

Номер плавки	Вага плавки, кг	Тривалість випуска, хв.	Тривалість продувки, хв.	Вміст Si, %		Вміст Al, %	
				до обробки	після обробки	до обробки	після обробки
4561	1130	15	15	74,3	74,0	1,30	0,40
4577	1500	20	15	76,0	74,0	1,23	0,49
4578	1420	22	15	76,0	76,0	1,30	0,48
4637	900	25	15	78,0	74,0	1,30	0,50
4715	1470	15	15	74,8	78,3	1,38	0,44
4716	1300	15	15	77,8	76,0	1,38	0,52
4717	910	11	15	80,4	77,0	1,34	0,62
4718	1100	12	15	78,0	75,0	1,30	0,46
4741	1200	21	15	78,4	78,0	1,40	0,40
4742	1560	22	15	79,0	79,0	1,30	0,46
4743	1500	25	15	76,4	76,0	1,30	0,43
4744	1130	20	20	77,4	77,0	1,16	0,46
4745	1150	10	15	78,4	78,0	1,20	0,45
4755	1360	13	15	74,3	1,00	0,43	0,43
4756	1170	15	15	76,0	76,0	1,12	0,44
Ср.	1227	-	-	76,9	75,9	1,23	0,46

З табл. 1.9 слідує, що розроблений спосіб рафінування в його первісному виконанні (1960р.) Забезпечував зниження вмісту алюмінію приблизно на 62% при зниженні вмісту кремнію в середньому на 1,0% (абс.).

Насправді вміст алюмінію в феросиліцію нижче значень, зазначених в табл. 1.9, що було підтверджено даними аналізів інших феросплавних і електросталеплавильних заводів. Подальша розробка цього способу велася з

метою забезпечення отримання феросиліцію з вмістом алюмінію нижче 0,25%.

При обробці 75%-ого феросиліцію віддалявся не тільки алюміній, але вуглець і, дещо в меншій мірі, фосфор (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 - Хімічний склад 75%-ого феросиліцію до і після обробки

номер проби	сплав	Хімічний склад, %					
		Si	Fe	P	C	Ca	Mg
1	Початковий	79,07	20,02	0,030	0,110	0,09	0,08
	кінцевий	76,30	23,00	0,022	0,048	0,08	0,08
2	Початковий	76,60	21,96	0,028	0,100	0,10	0,10
	кінцевий	73,62	23,50	0,018	0,046	0,10	0,10
3	Початковий	76,34	21,62	0,022	0,180	0,09	0,10
	кінцевий	72,46	25,32	0,018	0,030	0,09	0,10

Після обробки феросиліцію шлакоутворювальними сумішами, концентрація окислів заліза залишалася досить високою (5-11,5%) при вмісті алюмінію в сплаві 0,4-0,5% (див. Табл. 1.11), що свідчило про труднощі досягнення рівноважного зі шлаковим розплавом складу феросиліцію. Вміст вуглецю знижувався тільки при продувці розплаву, що можна пояснити механічним виносом частинок SiC бульбашками повітря. У досліді з рафінування залізна руда не руйнувала карбід кремнію, так як вміст вуглецю перед продувкою залишався таким же, як і під час випуску.

Таблиця 1.11 - Зміна складу 75%-ого феросиліцію і шлаку по ходу рафінування

період відбору проб	Хімічний склад сплаву, %						Хімічний склад шлаку, %				
	Si	Al	Ca	Mg	P	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
Під час випуску плавки	78,04	1,50	0,05	0,05	0,028	0,070					
Перед продувкою	77,77	0,96	0,05	0,05	0,025	0,076	45,30	8,32	27,76	0,94	15,86
Після продувки	77,05	0,44	0,05	0,06	0,024	0,035	50,70	9,56	25,32	0,67	12,02
При розливання	76,14	0,43	0,05	0,06	0,020	0,032	-	-		"	
Після скачування шлаку							52,86	13,38	19,70	0,59	11,52

Вміст сірки до і після обробки феросиліцію плавки 4561, 4562, 4577 і 4578

визначали в лабораторії заводу Дніпроспецсталь (табл. 1.9). Встановлено, що вміст сірки в дослідних плавках не перевищував 0,003%, тоді як в звичайному сплаві воно становить 0,01-0,03%.

75%-ий феросиліцій, оброблений шлаком з великою кількістю окису кальцію і плавикового шпату, містив 0,6-0,8% Са. Склад сумішей з помірним вмістом СаО, застосованих для утворення шлаку, щоб привести до підвищення вмісту кальцію в металі.

Контроль дослідних плавок на вміст азоту показав, що в ході рафінування феросиліцію концентрації азоту не підвищувалася. Щоб запобігти підвищенню вмісту азоту та інших газів, особливо при тривалій обробці феросиліцію для отримання низьких концентрацій алюмінію (менше 0,25%), в якості перемішують газів слід застосовувати аргон або вуглекислий газ. Це оберігає метал від можливого підвищення вмісту азоту і сприяють додатковому видаленню водню за рахунок різниці парціальних тисків газів в металі і утворюється бульбашці газу.

Використання 75%-ого феросиліцію з низьким вмістом алюмінію для виплавки трансформаторної сталі, (при відповідному виборі печей атмосфери в процесі термообробки листа), може поліпшити якість трансформаторної сталі.

Таким чином, НМетАУ і ЗФЗ вперше розробили і випробували спосіб ковшового рафінування 75%-ого феросиліцію окисними сумішами.

Термодинамічний аналіз показав можливість окислення алюмінію, розчиненого в феросиліцію. Розроблений порівняно економічний і простий в організаційному і технологічному відношеннях спосіб рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію шляхом обробки металу в ковші окислювальним синтетичним шлаком з наступною продувкою його стисненим повітрям знайшов застосування на інших феросплавних заводах країни.

1.4.5 Рафінування 75%-ого феросиліцію в ковші сидеритом

У дослідях Ю.П.Канаєва [13] (1976 р.) для рафінування рідкого феросиліцію в ковші за описаною технологією ДМетІ-ЗФЗ використана сидеритова руда 44,5%:

(FeO + Fe₂O₃); 12,6% (CaO + MgO); 6,8% SiO₂; 1,2% Al₂O₃; 1,1% MnO; 0,08% P₂O₅ і 34% п.п.п. Слід зауважити, що кінцевий рівноважний вміст Al і Ca визначається не видом компонентів шлакової суміші, а хімічного складу розплавленого шлаку, що підтверджується також 15-річним виробничим досвідом рафінування феросиліцію TINJECT - процесом [19].

Відзначено [13], що більш повне використання сідерита досягається при безперервному введенні його на струмінь рідкого феросиліцію від моменту заповнення 1/4 ковша до кінця випуску. Споруджена промислова установка для механізованого введення сідерита (рис. 1.6).

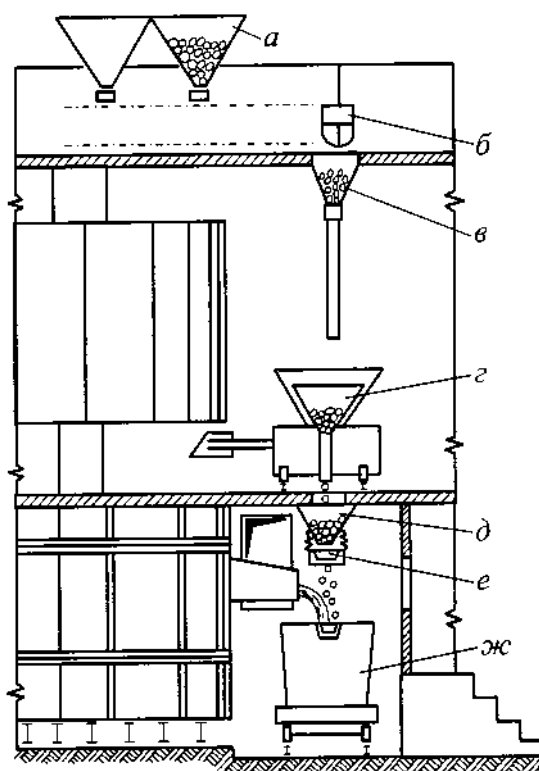


Рисунок 1.6 - Схема механізованого завантаження сідериту в ківш з рідким феросиліцієм (позначення - в тексті)

За описаною технологією рафінування [13] сідерит, що транспортується з шихтового двору, за загальним трактом шихтоподачі, надходить в підвісний бункер *а*, з якого за допомогою дозувального візки *б* зважена порція через пічну кишеню *в* надходить в додатковий бункер машини завалення *г*. Після чергового циклу рафінування навішування сідериту надходить в приймальний бункер *д*, підвішений над ковшем в зоні витяжного накриття. При рафінуванні сідерит

через дистанційно керований трясковий живильник *e* задається в місце падіння струменя феросиліцію в ківш *ж*. Після випуску ківш витримували 5-10 хв. до закінчення "кипіння"; шлак в разі необхідності загущаючих піском, після чого феросиліцій розливали по виливницям.

Встановлено [13], що витрата сидериту при рафінуванні залежить від крупності шматків. Вихідний бакальський сидерит представлений фракцією 60-10 мм і 100-40 мм. Тому сидерит перед рафінуванням піддавали просіванню на решітці з осередком 40 x 40 мм.

При вихідному вмісті в феросиліцію 2% Al його залишкова концентрація не більше 1,5% досягається при введенні 3% сидериту, а концентрація не більше 1,2% - при завантаженні 5% сидериту. Хімічний склад вихідного (0) і рафінованого 75%-ого феросиліцію (А і Б - з марочним обмеженням алюмінію до 1,5 і 1,2%) представлений нижче:

	Si	Al	Ca	Mn	Cr	Ti	P	S	C
0	78,6	1,95	0,31	0,11	0,12	0,09	0,031	0,08	0,09
А	77,8	1,36	0,14	0,12	0,12	0,09	0,030	0,08	0,08
Б	76,9	1,08	0,12	0,14	0,12	0,09	0,030	0,08	0,06

Втрати феросиліцію при використанні сидериту за даними матеріального балансу за варіантами А і Б не перевищували відповідно 2% і 4%.

1.4.6 Рафінування 75%-ого феросиліцію сумішшю сидерит-плавиковий шпат з продувкою киснево-азотною сумішшю

У дослідній кампанії по позапічному рафінуванню феросиліцію в ковші скачування з ковша пічного шлаку не справляли. За даними А.А.Грабекліса, Н.Н.Власова і ін. [20] пічні відвальні шлаки феросиліцію в 70-ті роки мали наступний хімічний склад мінеральної частини (%):

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S
<u>26,4-37,3</u>	<u>21,7-28,9</u>	<u>29,2-36,5</u>	<u>4,0-14,0</u>	<u>0,025-0,040</u>
33,8	24,4	33,8	7,8	0,030

Після випуску феросиліцій в ковші піддавали обробці окислювальним шлаком при одно-, дво- або триразовій зміні його. Потім ківш з останнім шлаком

подавали в спеціальну камеру, де розплав продували киснево-азотною сумішшю, як і в дослідах ДМетІ через занурювальну в сплав графітову фурму. Спочатку використовували бакальський сидерит, плавиковий шпат, кварцовий пісок, залізну руду або окалину, бій скла, силікатну брилу і вапно. Аналіз дослідних даних показав, що найбільш значущими параметрами процесу рафінування феросиліцію є питомі витрати кисню і сидериту. По ходу дослідів відбирали проби всіх шлаків, хімічний склад яких на жаль не приведений, і трьох сплавів: під час випуску феросиліцію з печі (а); після скачування першого шлаку (б) і під час розливання сплаву (в). Найбільш низький вміст алюмінію 0,1% отримано в феросиліцію, підданому рафінуванню при наступних параметрах: початковий вміст алюмінію 2,05%, з подальшим його зниженням до 1,25% після першого скачування шлаку і до 0,1% в готовому злитку. При цьому вміст кремнію знизився з 80,4% до 77,5% [13].

На підставі даних лабораторних досліджень, автори [13] розробили двоступінчастий газовий режим обробки феросиліцію. На першому місці підтримували високу температуру, що забезпечує високу швидкість окислення алюмінію від вихідної концентрації 1,8-2,5% до 0,5-0,7%.

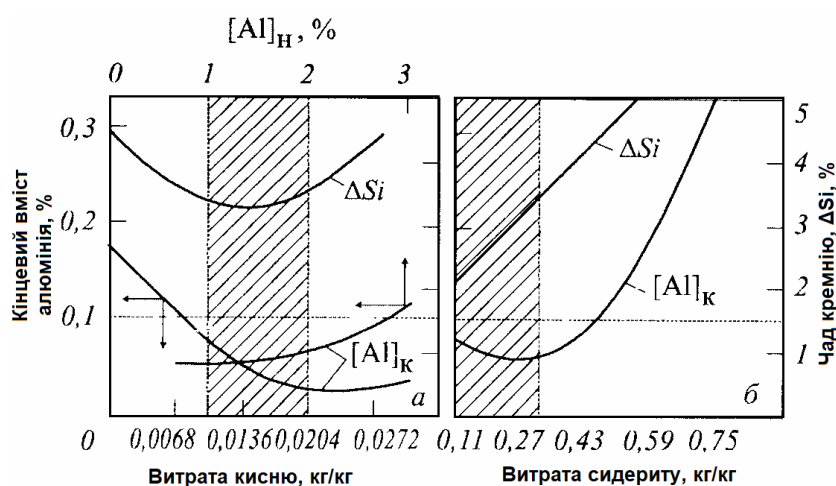


Рисунок 1.7 – Залежність зміни вмісту алюмінію в феросиліції ФС75 від витрати кисню на продувку (а) і сидериту (б) на обробку сплаву: заштриховані області - оптимальні параметри обробки, які відповідають кінцевому вмісту алюмінію Al_k не більше 0,1% (горизонтальні лінії)

На другому ступені знижували температуру рафінуючого сплаву, що

підвищувало ступінь екзотермічності процесу окислення алюмінію до залишкових концентрацій менше 0,1% при одночасному зниженні чаду кремнію (рис. 1.7).

Таким чином, проведення всебічного загального аналізу процесу виплавлення феросиліцію ФС-75 з низьким вмістом алюмінію показав великий доробок з цього питання. Дослідники накопичили достатньо теоретичного та практичного матеріалу щодо технологій рафінування феросиліцію від домішкових компонентів. Наступні дослідження цієї роботи будуть направлені на дослідження та розробку найбільш ефективного та перспективного способу зниження концентрації алюмінію в сплаві феросиліцію ФС-75.

Розділ 2

РОЗРОБКА І ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ФЕРОСИЛІЦІЮ МАРКИ ФС-75 З ВМІСТОМ АЛЮМІНІЮ ДО 0,5 - 1,0%

Існуючі в даний час способи отримання залізокремністих сплавів з низьким вмістом алюмінію по ряду найбільш загальних ознак можна розбити на 3 групи:

а) отримання феросиліцію з низьким вмістом алюмінію в рудовідновних печах з чистих шихтових матеріалів;

б) рафінування феросиліцію, отриманого в рудовідновних печах зі звичайних шихтових матеріалів, в печах сталеплавильного типу (синтетичними шлаками, продувкою вуглекислим газом);

в) рафінування феросиліцію, отриманого зі звичайних шихтових матеріалів, поза печі (продування хлором, вуглекислим газом, обробка синтетичними сумішами).

Крім того, в окрему групу можуть бути виділені способи зниження вмісту алюмінію в залізокремністих сплавах хімічним шляхом.

Розглянемо першу групу отримання феросиліцію з низьким вмістом алюмінію. Істотним чинником, що впливає на ступінь переходу алюмінію в феросиліцій є потужність феросплавної печі. Як показав статистичний аналіз, зі зростанням середньої фактичної потужності печі вміст алюмінію в сплаві збільшується [6]. У таблиці 2.1 і на рисунку 2.1 представлена динаміка зростання алюмінію від збільшення фактичної потужності печі [6].

Таблиця 2.1 - Залежність вмісту алюмінію в 75%-ному феросиліцію від фактичної потужності печі

Фактична потужність печі, МВт	Вміст алюмінію в сплаві, %
10,2	1,50
14,0	1,73
16,0	1,81
18,5	1,87
21,0	1,94
22,0	1,99
24,0	2,01

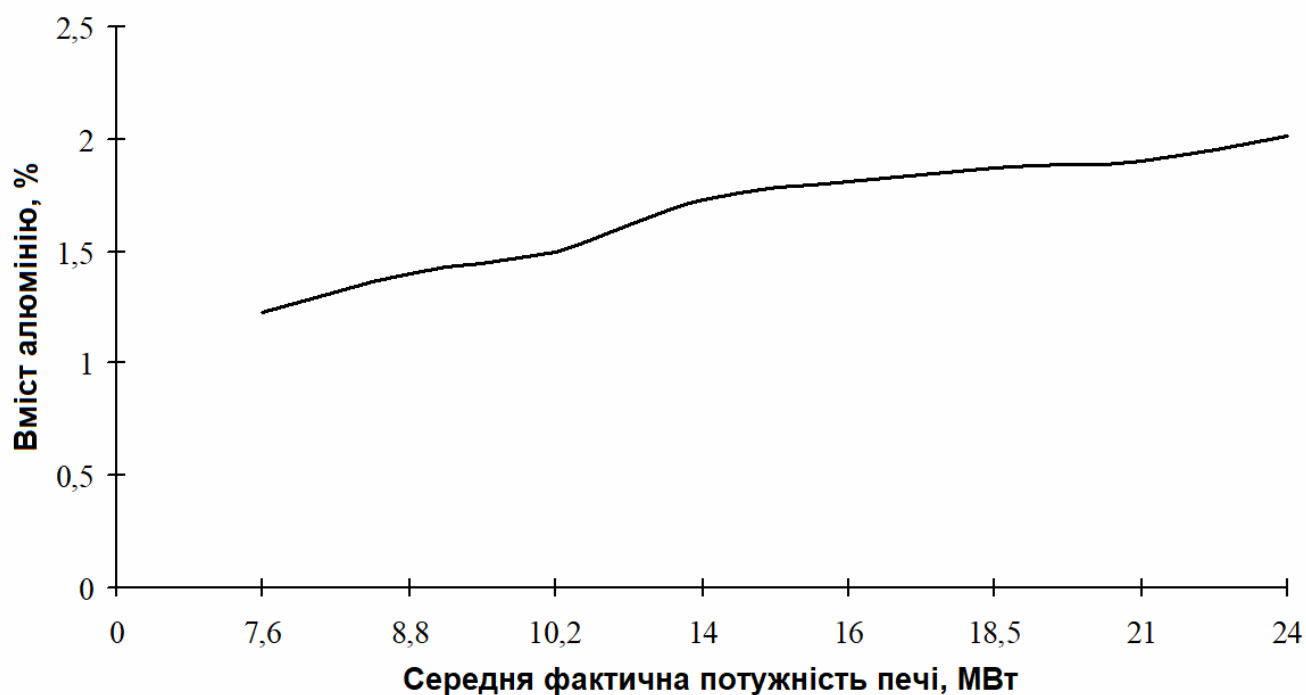


Рисунок 2.1 - Графік залежності вмісту алюмінію в сплаві від фактичної потужності печі

При підвищенні потужності печі (в основному за рахунок підвищення струму на електродах) збільшується обсяг піделектродного простору внаслідок розвитку поверхні реакційних зон.

При цьому зростає температура металу і шлаку під електродами, і умови відновлення алюмінію і кальцію поліпшуються.

Теж спостерігається і при обриві або відпаленні електрода. Реакційні зони переміщуються в верхні шари шихти, тим самим піднімаючи температуру на поверхні колошника і обпалюють його. Підвищена температура шихти створює сприятливі умови для початку раннього відновлення алюмінію.

Підвищення кремнію в сплаві збільшує в ньому і вміст алюмінію [1]. Ця залежність представлена на рисунку 2.2 і в широких межах описується рівнянням

$$[Al] = [Si] / 100 (2,1 + 12 ([Si] / 100 - 0,52)^{3,3}), \quad (2.1)$$

де $[Al]$ - вміст алюмінію, %;

$[Si]$ - вміст кремнію, %.

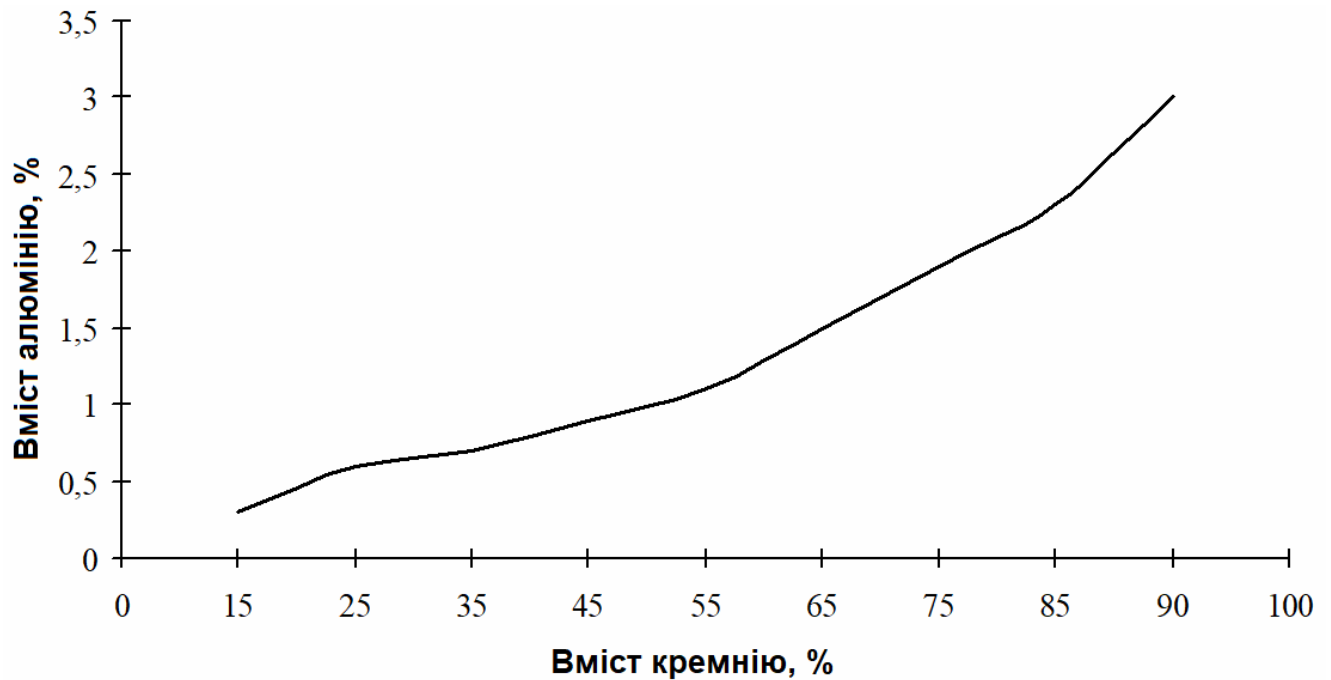


Рисунок 2.2 - Графік залежності вмісту алюмінію в феросиліцію від вмісту кремнію

Необхідно відзначити також, що невідповідність розмірів ванни до електричної потужності печі для сплаву ФС-75 призводить до того, що метал і шлак виходять повільно, шлак загущується і стає в'язок. Все це також призводить до підвищення температури в районі річки, і як наслідок починають відбуватися реакції відновлення алюмінію.

Цілком очевидно, що способи, що відносяться до першої та другої групи менш економічні в порівнянні зі способами позапічної обробки, так як останні при високій ефективності не вимагають значних капітальних витрат.

На підставі лабораторних досліджень кафедри електromеталургії Національної металургійної академії було запропоновано 5 способів, які забезпечують отримання сплаву з необхідним вмістом алюмінію.

За першим способом - обробка сплаву ведеться в ковші по ходу випуску шляхом обробки металу синтетичним окислювальним шлаком, що утворюється з залізної руди, вапна, вапняку, піску і плавикового шпату, з наступною продувкою компресорним повітрям на спеціальній установці під цим же шлаком [21].

За другим способом - з метою зниження вмісту алюмінію в сплаві, рідкий феросиліцій при його безперервному закінченні в ківші, встановлений в вакуум-камері, піддається впливу окисної суміші, що складається із залізної руди, вапна, піску і плавикового шпату [22].

Третій спосіб також відноситься до позапічних способів, він передбачає продувку рідкого сплаву в ковші водяною парою з невеликими присадками вапна по ходу продувки і подальшим вакуумуванням для видалення водню.

Використовуючи здатність алюмінію утворювати леткі субсполуки, було розглянуто 2 способи видалення останнього. Один з них передбачав обробку сплаву в ковші порошкоподібним кріолітом при активному перемішуванні під час випуску, так і певний час після нього; по другому ж способу - видалення алюмінію передбачалося з паралельною дегазацією в твердому стані сумішшю подрібненого сплаву з порошком кріоліту при температурі 900-1200 °С і певних витягах при залишковому розрідженні 1-15 мм. ртутного стовпа. Експериментальна перевірка зазначених способів підтвердила принципову можливість видалення алюмінію за допомогою субсполук.

З усіх запропонованих способів основна увага була приділена розробці і дослідженню способу позапічної обробки металу синтетичним окислювальним шлаком з наступною продувкою, як найбільш простому в організаційному і технологічному плані.

При виплавці феросиліцію основним джерелом алюмінію є глинозем шихти, що підтверджується матеріальним балансом: коксом вноситься близько 66,3% (від усього глинозему шихти); кварцитом - 33,0%; електродної масою, залізної стружкою - інше. Одна частина глинозему шихти (40-20%), взаємодіючи з кремнеземом шихти утворює шлак, а інша (60 - 80%) - відновлюється і алюміній переходить в сплав.

Промисловий феросиліцій є багатокомпонентною системою, що складається з кремнію, заліза, алюмінію, марганцю, хрому та ін. елементів. У першому наближенні таку систему можна звести до трикомпонентної: кремній - залізо - алюміній, бо сума інших елементів незначна.

У реальному сплаві кремній, залізо і алюміній можуть утворювати як розчини, так і хімічні сполуки. Але в літературі немає повних даних про такі трикомпонентні системи. З огляду на це, а також для простоти аналізу, доцільно розглянути окремо бінарні системи: Fe - Si, Si - Al, Al - Fe.

З діаграми FeSi і термодинамічних даних можна зробити висновок, що найбільш стійким з'єднанням є моносиліцид заліза FeSi, про що свідчить досить велика величина теплового ефекту (75366 Дж при 1600 °C); інші сполуки при високих температурах дисоціюють.

В системі Si - Al кремній і алюміній сплавляються в будь-яких співвідношеннях і ніяких хімічних сполук між собою не утворюють.

В системі Al - Fe є ряд інтерметалевих з'єднань; однак, як показали термодинамічні розрахунки, виконані В. П. Елютіним, в рідкому стані вони практично повністю дисоціюють.

Ці дані дозволяють припускати, що при температурах вище 1700 °C слід рахуватися тільки зі сполукою FeSi.

Зміна термодинамічного потенціалу реакції з урахуванням того, що алюміній в рідкому стані в реальному сплаві знаходиться в розчині, при різних концентраціях алюмінію в сплаві (0,1%; 0,5% і 1,5%) було підраховано за формулою:

$$\Delta G_T^1 = \Delta G_T^0 - 4,575T \lg C_x / C_{\max}$$

де:

ΔG_T^1 - зміна термодинамічного потенціалу реакції (2.1) з урахуванням розчинення алюмінію в феросиліцію;

ΔG_T^0 - зміна термодинамічного потенціалу в чистих фазах;

C_x - концентрація алюмінію в феросиліцію;

C_{\max} - максимальна концентрація алюмінію, яка приймається за 100%.

Результати розрахунків за вказаним вище рівнянням показують, що окислення алюмінію закисом заліза і газоподібним киснем цілком можливо, хоча

механізм окислення компонентів феросиліцію в дійсності набагато складніше, ніж показано в реакціях.

Кількісний розрахунок кінцевих результатів окисного рафінування феросиліцію по добре відомим в даний час формулам для розрахунку окислювальних процесів, як з урахуванням утвореного шлаку, так і без нього, також підтверджує можливість окислення алюмінію в присутності великої кількості кремнію.

Застосування продувки під шаром шлаку повинно різко збільшити швидкість окислення алюмінію, так як будуть мати місце безперервно оновлені контактні поверхні: сплав - кисень, сплав - окислювальний шлак. При відсутності перемішування процес був би дуже тривалим (а в ковші і неможливим) і носив би чисто дифузний характер. Необхідно також відзначити, що концентрація кисню в сплаві при продувці киснем буде максимальною на кордоні сплав - кисень, а при обробці шлаковою окисною сумішшю - на кордоні шлак - сплав, тобто, це будуть центральні райони постачання реакцій киснем, необхідним для окислення алюмінію, так як оксид основного металу - кремнію не розчиняється в металі, вірніше, розчинність його становить дуже малу величину в порівнянні з концентрацією домішки в сплаві.

Цілком очевидно, що будь-який процес окисного рафінування буде пов'язаний з певною втратою основного елемента (кремнію).

На практиці втрати кремнію можуть бути частково компенсовані застосуванням при позапічній обробці річкового піску. Однак, застосування тільки річкового піску недоцільно через високу температуру плавлення останнього. Присадками в суміш для утворення шлаку вапна, залізної руди і плавикового шпату можна отримати легкоплавкий шлак.

Окис кальцію не тільки знижує концентрацію домішки в шлаку, тим самим, створюючи більш сприятливі умови для окислення алюмінію, але і є активним флюсом, так як пов'язує утворені оксиди алюмінію в алюмінати кальцію, тим самим, знижуючи активність глинозему в шлаку.

Конструктивне оформлення способу рафінування феросиліцію від алюмінію окислювальним шлаком з продувкою повітрям може бути дуже різноманітним і буде залежати від конкретних умов.

Обробка плавок в напівпромислових умовах проводилася шлаком з продувкою через графітову фурму, навінчену на спеціальну трубу, що кріпляться на спеціальній підвісці до перекриття біля горна печі. І хоча на попередніх плавках була підтверджена принципова можливість рафінування сплаву від алюмінію поза печі (був отриманий сплав з 0,8% алюмінію), зниження вмісту алюмінію було недостатнім, так як не забезпечувалася повнота обробки всієї плавки, що було пов'язано з недостатньою глибиною занурення фурми і низькою окисною здатністю шлаку.

Дослідження, проведені в лабораторних умовах на моделі показали, що найбільш повне перемішування шлаку і сплаву забезпечується при глибині занурення фурми не менше ніж на 2/3 висоти розплаву.

Отримані параметри (глибина занурення фурми, тиск під час продування) були враховані при проектуванні промислової установки на Запорізькому заводі феросплавів. Ця установка має графітову фурму ($\varnothing 100 - 125$ мм), що переміщується вгору-вниз за допомогою пневмоциліндра з рухомим штоком і противагами. Циліндр жорстко кріпився на двох вертикальних стійках, встановлених на майданчику з 4-ма металевими опорами. Ківш підкочується візком під фурму. Після продувки сплав витримується в ковші протягом 10 хвилин, потім шлак скачується повністю, до "дзеркала" металу.

Ця установка може бути використана для обробки металу з одночасним вдуванням порошкоподібних сумішей. Цілком очевидно, що для позапічної обробки можуть бути використані і інші установки.

Для встановлення впливу окремих окислювачів на ступінь зниження вмісту алюмінію було проведено 4 групи плавок:

- а) продування сплаву повітрям без наведення шлаку;
- б) обробка сплаву шлаком з продувкою повітрям;
- в) продування сплаву киснем без наведення шлаку;

г) обробка сплаву шлаком з продувкою киснем (склад суміші для утворення шлаку: залізної руди - 90кг, вапна - 30кг, піску - 30 кг, плавикового шпату - 15 кг); 1/3 суміші, що присаджувалася в ківш перед випуском, а 2/3 - по ходу випуску до моменту наповнення 2/3 ковша сплавом. У кожній з цих груп вміст алюмінію в сплаві відповідно знижувався на:

- а) 20 - 25%;
- б) 55 - 65%;
- в) 28 - 30%;
- г) 60 - 65%.

З дослідних даних видно, що більш значна роль в окисненні алюмінію належить шлаку. Дещо пізніше були проведені 2 плавки з обробкою шлаком і продуванням аргоном: зниження вмісту алюмінію при цьому склало 35 - 40%.

На 20 плавках, проведених для приготування дослідної промислової партії сплаву з вмістом алюмінію не більше 0,50%, вміст алюмінію в середньому знизився з 1,23% до 0,46%. Плавки цього періоду показали важливу роль барботажа розплавів дерев'яними жердинами по ходу випуску на зниження вмісту алюмінію, так як барботаж в період випуску прискорює формування шлаку і розвиток реакцій окиснення алюмінію.

75%-ий феросиліцій з вмістом алюмінію не більше 0,5% був отриманий в промислових умовах відносно легко, тому при відпрацюванні технології отримання сплаву з вмістом алюмінію до 0,25% були використані ті ж матеріали.

Для отримання стабільних результатів, в лабораторних умовах використовувалися матеріали постійного хімічного складу. На підставі великої кількості плавок, проведених на спеціальній лабораторній установці, було вивчено вплив кожного з компонентів суміші на ступінь зниження вмісту алюмінію, що дозволяло підібрати оптимальний склад суміші для позапічної обробки.

Для утворення шлаку застосовувалася, випробувана в лабораторних умовах суміш (на 1000 кг сплаву 110 - 120 кг залізної руди; 40 кг вапна; 30 кг піску і 12 - 15 кг плавикового шпату). Перші плавки в промислових умовах з сумішшю зазначеного вище складу не забезпечили отримання сплаву з вмістом алюмінію до

0,25%. Тому, додатково були проведені групи плавок по дослідженню впливу типу ковшів, часу присадки суміші, тривалості продувки, кількості залізної руди в суміші, глибини занурення фурми в розплав на ступінь зниження алюмінію. Особливо істотний вплив на зниження вмісту алюмінію надавала глибина занурення фурми: недостатня глибина занурення фурми приводила до нерівномірного зниження вмісту алюмінію в верхніх і нижніх шарах сплаву в ковші (по пробам сплаву відбирають по ходу розливання).

Як на промислових, так і на лабораторних плавках окислення алюмінію супроводжувалося окисленням і кремнію (при отриманні сплаву з вмістом до 1,0% алюмінію на 0,5 - 1,0%; до 0,5% алюмінію - на 1,0-2,0%; до 0,25% - на 3,0 - 4,0%), в зв'язку з чим в плавках феросиліцію, що піддаються позапічній обробці, вміст кремнію має бути більше на 2-4% [23].

При проведенні роботи було встановлено, що при виході з печі великої кількості шлаку окислення алюмінію ускладнюється. Для з'ясування питання про взаємодію кремнію феросиліцію з глиноземом були проведені лабораторні плавки. Досліджувався вплив вмісту кремнію і тривалості витримки в тиглі, спресованому з глинозему, на перехід алюмінію в сплав. Ці плавки показали, що при взаємодії сплаву з 80% кремнію з глиноземом при температурах близьких до температур сплаву, що випускається з печі, протягом 15-20 хвилин, можливе підвищення вмісту алюмінію в сплаві на 0,12-0,29%. Витримка 80%-ного сплаву під шлаком (5% від ваги сплаву), відповідним за складом пічним шлаку від виробництва феросиліцію, в тиглі з нітриду бору протягом 15-20 хвилин також призводить до підвищення вмісту алюмінію на 0,12-0,23 %. Таким чином, як пічні шлаки, так і матеріали футерування ковша (шамот), по-видимому, при застосуванні позапічної обробки, не дозволяють отримати сплав з вмістом алюмінію нижче 0,1-0,2%.

Металографічне дослідження зразків сплаву до і після обробки, а також перегляд порошкоподібних, тонкоподрібнених проб на поляризаційному мікроскопі показав, що позапічна обробка не призводить до підвищення вмісту неметалевих включень.

Петрографічний аналіз шлаків показав, що при обробці сплаву сумішами, що містять залізну руду, утворюються кислі, кремнеземисті шлаки; обробка ж сумішами без залізної руди і з високим вмістом окису кальцію призводить до утворення шлаку, що складається з анортиту і воластониту.

При застосуванні позапічної обробки продуктивність печі знижується на 2,8-7,4%, що пов'язано з втратою кремнію за рахунок окислення, виплеск під час продування і втрат з корольками в скачуваному шлаку. Собівартість сплаву при отриманні феросиліцію з вмістом алюмінію 0,5 - 0,25% збільшується на 8 - 10%, але в той же час на 1,8-3,8% нижче, ніж при виплавці сплаву в рудовідновних печах на чистих шихтових матеріалах (нафтовий кокс).

2.1 Фізико-хімічні основи спільного відновлення кремнію і алюмінію в присутності заліза вуглецем коксу

За Ф.П. Еднералом від всього алюмінію, внесеного шихтовими матеріалами, 60 - 80% переходить в сплав, решта залишається в шлаку [24].

Перехід в сплав алюмінію з шихти, за даними Я.С. Щедровицького, для феросиліцію марки ФС 75 становить 74%; по його різним балансам кількість алюмінію, що переходить в сплав, становить 60 - 79,5% [1]. Характерно відзначити, що, як вказує Я.С. Щедровицький, між кількістю алюмінію, що переходить в сплав, і вмістом алюмінію в шлаку існує певний зв'язок, причому зниження вмісту алюмінію в шлаку пов'язано зі зміною складу шихтових матеріалів [1].

Досить точно врахувати розподіл алюмінію не представляється можливим, так як кількість шлаку, що утворюється, невелика і коливається від чистоти сировинних матеріалів від 2% до 6%. Точний облік кількості шлаку, при виплавці 75%-ого феросиліцію дуже ускладнений, так як його питома вага близька до питомої ваги сплаву, що призводить до заплутування в скачуваному шлаку перед розливанням великої кількості корольків металу і при випуску частинок шлаку в сплаві.

Можна припустити, що глинозем коксу і відходів повністю відновлюється, так як є безпосередній тісний контакт з відновником; алюміній залізної стружки переходить безпосередньо в сплав, а глинозем кварциту, враховуючи його стан (пов'язаний в сполуки, здебільшого легкоплавкі), в основному, переходить в сплав. Теж саме можна сказати і про інші домішки.

З петрографічних аналізів шлаків феросиліцієвого виробництва можна припустити, що спостерігаються в шлаках силіманіт ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$), воластоніт ($\text{CaO} \times \text{SiO}_2$), кліноенстантіт ($\text{MgO} \times \text{SiO}_2$), галеніт, анортит і інші мінерали - це похідні домішок кварциту, таких як пірофіліт ($\text{Al}_2(\text{OH})_2 \times \text{Si}_4\text{O}_{10}$) і їм подібних. За даними Я.С. Щедровицького, евтектика системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ відповідає вмісту 5% Al_2O_3 . Алюмосилікатний матеріал такого складу плавиться при температурі 1545 °С, так що відновлення кремнію з нього буде утруднено, ймовірність утворення шлаку дуже висока.

З теорії металургійних процесів відомо, що при будь-яких температурах глинозем міцніше кремнезему. Отже, реакція відновлення глинозему при виробництві 75%-ного феросиліцію не може йти до кінця. Про це переконливо свідчить наявність шлаків, що містять Al_2O_3 .

Алюміній може відновлюватися вуглецем по реакції:



яка протікає тільки в присутності елементів, здатних розчиняти алюміній, в даному випадку алюміній може розчинятися в залізі і кремнії. Вільна енергія розглянутої реакції при температурах процесу виробництва феросиліцію може бути обчислена з рівняння:

$$\Delta G_T^0 = 204100 - 26,2T. \quad (2.3)$$

З цього рівняння випливає, що реакція відновлення Al_2O_3 вуглецем може протікати лише при високих температурах (вище 2000 °С); фактично температура

початку реакції лежить нижче, так як процес розчинення алюмінію в системі Fe - Si полегшує відновлення.

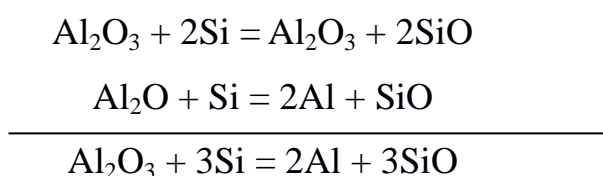
Крім реакції відновлення SiO_2 і Al_2O_3 вуглецем, для більш повного уявлення про спільне відновленні останніх, необхідно враховувати відновну роль кремнію, який виходить легше і при більш низьких температурах, ніж алюміній. Кремній може виступати відновником не тільки для SiO_2 , а й для Al_2O_3 . Це доведено експериментально [25].

Ще в старих роботах (Руфф і Коншак, 1926 р) вказувалося, що при вивченні пружності парів кремнію застосування тигля з корунду неприпустимо, оскільки при цьому відбувається часткова взаємодія Si з Al_2O_3 , з відновленням останнього до алюмінію.

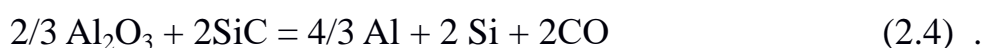
М.Б. Рапопорт при нагріванні глинозему в суміші з кремнієм у вакуумі до 1500°C отримав корольки, що містять 38 - 52% алюмінію. Так як алюміній розчиняється в кремнії і виводиться тим самим із зони реакції при значно переважній кількості кремнію, то відновлення глинозему все ж йде досить повно [28].

В літературі зустрічається опис силікотермічного способу отримання алюмініокремністого сплаву. При відновленні бокситу 75%-ним феросиліцієм отриманий сплав, який містить 38 - 43% Si і 22 - 25% Al.

М.Б.Рапопорт вважав, що реакція між глиноземом і кремнієм полегшується проміжним утворенням нижчих оксидів:



До цієї ж системі реакцій М.Б. Рапопорт приходить, розглядаючи і можливість відновлення Al_2O_3 карборундом по реакції [28]:



Глинозем в дійсності, найімовірніше, відновлюється вуглецем до карбіду ($\approx 2000^\circ\text{C}$), при невеликому підвищенні температури до 2021°C - до елементарного стану, бо при цих же температурах карбід алюмінію дисоціює на Al і C.

У загальному вигляді схему відновлення SiO_2 і Al_2O_3 при їх сумісній присутності в шихті і при відновленні вуглецем коксу при наявності в шихті залізної стружки можна представити таким чином:

1 Кремнезем, реагуючи з вуглецем, утворює в більш холодних зонах SiC, в більш гарячих SiO і Si, розчиняються в залізній стружці, при невеликих кількостях Al_4C .

2 Утворені Si, Fe-Si, SiO, SiC будуть взаємодіяти з Al_2O_3 і Al_4C (утворилися в коксі), в результаті чого в зонах достатнього нагрівання з'явиться і Al_2O .

3 Al_2O і SiO, реагуючи з C, Si, Fe-Si, карбідами (у відповідних зонах печі) будуть відновлюватися до металів, що розчиняються в залізній стружці Si, Fe-Si, утворюючи сплав, що спливає на подину печі.

4 Al_2O_3 , що знаходиться в кварці у вигляді домішок, а також частина розплавленого SiO_2 спільно з іншими домішками утворюють шлак.

З усього вищевикладеного випливає, що процес спільного відновлення SiO_2 і Al_2O_3 вуглецем коксу в присутності залізної стружки носить складний, ступінчастий характер.

2.2 Дослідно-промислове випробування технологій одержання феросиліцію ФС 75 з алюмінієм до 1%

На основі лабораторних досліджень щодо зниження вмісту алюмінію в феросиліцію [21] і наявних літературних даних в виробничих умовах поставлені досліді по позапічному рафінуванню металу окисними шлаками. Мета дослідів полягала в розробці технології, що забезпечує одержання в промислових масштабах 75%-ого феросиліцію з вмістом алюмінію не більше 1,0%.

1. Рафінування в ковші з електронідігрівом

При рафінуванні за цим способом шлакоутворюючі задавали в ківш по ходу випуску металу з печі. Потім ківш на візку переміщали в спеціальну камеру, де протягом 5-10 хвилин виробляли обігрів металу електричними дугами. Установка для електропідігріву виконана у вигляді однофазної двохелектродної печі потужністю 250 кВА. Після закінчення підігріву опускали в метал фурму і виробляли продування повітрям протягом 15-18 хв. Після витримки 6-20 хвилин метал розливали в виливниці. У деяких плавках шлак і метал під час продування сильно остигає, і ківш розігрівали двічі - до та після продувки.

Всього рафінуванню було піддано 18 плавок з застосуванням двох типів шлакоутворюючих сумішей: плавикового шпату і рівних частин магнезиту і плавикового шпату. Кількість твердої шлакової суміші коливався в межах 6-12% від ваги металу.

Зазначеним способом вдалося знизити вміст алюмінію в середньому на 42%, що відповідає його концентрації в готовому металі в межах 0,6 - 0,7%. При рафінуванні під шлаком, що складається з суміші магнезиту і плавикового шпату, спостерігається деяке підвищення ступеня видалення алюмінію зі збільшенням кількості шлаку. При наведенні шлаку з одного плавикового шпату така закономірність відсутня.

2. Рафінування в ковші без електропідігріву

Рафінування в ковші з електропідігрівом металу, як зазначено вище, не дозволило домогтися необхідного ступеня видалення алюмінію. Тому, на АТ «ЗФЗ» провели серію дослідів з рафінування металу в ковші під час і після випуску різними реагентами. Для поліпшення взаємодії зі шлакової фазою виробляли перемішування металу в ковші шляхом барботажа дерев'яною рейкою або продувкою газом через спеціальну фурму.

А. Рафінування з барботажем металу в ковші дерев'яною рейкою

Рафінування вироблялося наступним чином. На дно гарячого ковша після попереднього розливання завантажували 25 - 30% окисної суміші. Під час випуску металу рівномірно задавали залишок суміші з таким розрахунком, щоб до часу наповнення металом $\frac{2}{3}$ об'єму ковша вся суміш була б повністю завантажена.

Потім робили барботаж металу дерев'яною рейкою протягом 6-12 хвилин. У разі, коли завантаження суміші проводилося тільки в процесі випуску, її також закінчували до моменту наповнення металом $2/3$ об'єму ковша. Перед розливанням металу зазвичай виробляли його витримку протягом 5-20 хвилин. Застосування барботажа дерев'яною рейкою показало, що перемішування металу відбувається тільки в невеликому обсязі навколо рейки. Нижні шари металу при цьому не перемішувалися, так як заглиблення рейки понад 400 мм неможливо через сильне розбризкування металу.

Всього було піддано рафінуванню 27 плавок з використанням 12 типів сумішей. Склад окислювальних сумішей і отримані результати наведені в таблиці 2.2 (дані в чисельнику). Найбільше відносно зниження вмісту алюмінію отримано при рафінуванні по 10-му варіанту (35%), однак при цьому кінцевий вміст алюмінію в металі вище, ніж 0,5%. За іншими варіантами ступінь видалення алюмінію ще менше. При рафінуванні за варіантами I - IV і XII-му виділявся густий білий дим. При використанні одного магнезитового порошку (варіант VII) рідкого шлаку не виходило; він являв собою крупітчасту масу зі шматочків розміром менше 10 мм. При використанні тільки вапняку і вапна (варіанти V і VI) частина їх після рафінування також залишалася в твердому вигляді, а частина утворювала густий і в'язкий шлак, який після охолодження розсипався. В інших варіантах суміші повністю розплавляється, утворюючи рідкий шлак. У цих випадках, при розливанні металу у носка ковша ставили пристрій для затримування шлаку.

Для кращого перемішування металу зі шлаком при рафінуванні в декількох дослідах виробляли перелив металу з ковша в ківш, однак позитивних результатів при цьому не досягнуто.

Таблиця 2.2 - Результати рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію в ковші окисними сумішами

Тип суміші	склад суміші, %	вміст алюмінію		відносне зниження вмісту Al, %	вміст кремнію, %		Кількість суміші, % від ваги сплаву	Тривалість барботажа / продувки, хв	температура металу	
		вихідний	кінцевий		вихідний	кінцевий			на випуск	на розливання
I	ПШ-100	1,2/1,1	0,83/0,6	32 / 44	78,3/78,9	-/78,1	8,5/8,9	7/11	1640/1600	1280/1275
II	ПШ-75 Кр-25	1,2/ -	0,63 / -	47 / -	80,1/-	77,2/-	7/-	6/-	1520/-	1270/-
III	ХН-100	1,3/1,3	1,1/1,0	15/20	77,5/79,5	75,2/-	6/3	9/15	-/1700	-/-
IV	ХН-50 ПШ-50	1,1/-	1,0/-	9/-	78,7/-	74,5/-	4,1/-	17/-		
V	И-100	1,25/-	1,13/-	9/-	78,1/-	76,8	4,6/-	10/-		
VI	Из-100	1,3/-	1,0/-	23/-	79,3/-	77,8/-	4,1/-	6/-	1640/-	1360/-
VII	МП-100	1,1/1,2	0,78/0,7	29/42	78,4/79,9	77,4/78,6	4,7/11	7/14	1550/1620	1350/1275
VIII	КП-60 МП—30 ПШ-10	1,25/1,2	1,15/0,9	10/25	81,0/78,9	80,2/78,1	6,8/8	7/15	-/1650	1340/1300
IX	КП-60 Из-30 ПШ-10	1,3 / -	1,0 / -	23 / -	77,9 / -	75,6 / -	7,1 / -	8 / -	1720 / -	1 310 / -
X	КП-17,2 МП-17,2 ПШ-8,6	1,3 / 1,3	0,83 / 0,7	35/43	78,4 / 79,9	73,7 / 78	10/11	5/12	- / 1630	- / 1380
XI	ЖР-57 КП-40 МП-40 ПШ-40 ЖР-10	1,1 / 1,0	0,75 / 0,65	32/36	80,4 / 75,8	77,9 / 75,8	7,6 / 8	10/15	1650/1620	1300/1300

Продовження таблиці 2.2

Тип суміші	склад суміші, %	вміст алюмінію		відносне зниження вмісту Al, %	вміст кремнію, %		Кількість суміші, % від ваги сплаву	Тривалість барботажа / продувки, хв	температура металу	
		вихідний	кінцевий		вихідний	кінцевий			на випуск	вихідний
XII	КР-100	1,25 / 1,0	1,3 / 0,65	- / 35	82,5 / 75,9	80,5 / 73,8	1,8 / 30	- / 7	- / 1700	- / -
XIII	КП-30	- / 1,5	- / 0,6	- / 54	- / 78,3	- / 77,2	- / 11	- / 15	- / 1 648	- / 1256
	МП-40									
	ПШ-30									
	ЖР-10									
XIV	ПШ-50	- / 0,95	- / 0,55	- / 41	- / 78,9	- / 76,9	- / 9,1	- / 15	- / 1600	- / 1250
	МП-50									
XV	ПШ-40	- / 1,25	- / 0,8	- / 35	- / 76,9	- / 77,5	- / 6,5	- / 15	- / 1640	- / 1300
	МП-60									
XVI	КП-30	- / 1,34	- / 0,8	- / 41	- / 80,1	- / 78,3	- / 12	- / 7	- / 1660	- / 1250
	МП-40									
XVII	КП-16,2	- / 1,15	- / 0,5	- / 57	- / 79,2	- / 77,2	- / 9	- / 15	- / 1593	- / 1 326
	ЖР-54									
XVIII	КП-30	- / 1,1	- / 0,16	- / 58	- / 77,8	- / 75,3	- / 19	- / 11	- / 1608	- / 1366
	МП-30									
XIX	А-100	- / 1,1	- / 0,5	- / 55	- / 79	- / 76,1	- / 7	- / 12	- / 1600	- / 1355
XX	КП-30	- / 1,16	- / 0,5	- / 56	- / 79,1	- / 77,3	- / 13	- / 12	- / 1606	- / 1316
	ПШ-10									
	КП-40									
	А-20									
XXI	А-13,4	- / 1,2	- / 0,4	- / 66	- / 78,1	- / 77,2	- / 16	- / 19,4	- / 1540	- / 1276
	ПШ-26,6									
	КП-40									
	МП-20									
XXII	Без дачі шлакоутворювальних	- / 1,1	- / 0,9	- / 18	- / 79,1	- / 78,0	- / -	- / 14	- / 1436	- / 1300

Примітка: 1) В чисельнику наведені дані при барботажі дерев'яною рейкою, в знаменнику - при продувці стисненим повітрям.

2) Умовні позначення: ПШ - плавиковий шпат; Кр - кріоліт; ХН - хлористий натрій; І - вапняк; Із - вапно; КП - кварцовий пісок; ЖР - залізна руда; А-агломерат; МП - магнезитовий порошок.

Б. Рафінування з продувкою металу в ковші стисненим повітрям

Продувку металу виробляли на спеціальній установці, змонтованій на горні печі № 38. Стисле повітря за допомогою гумового шланга підводиться до тримача фурми, укріпленого на поворотній консолі, яка за допомогою електромеханічного приводу може переміщатися у вертикальній площині. Установка дозволяє проводити продування ковша як в процесі випуску металу, так і після закриття льотки. Випробували два типи фурм. Сталева, футерована шамотними кільцями застосовуваними для виготовлення стопорів сталерозливних ковшів, показала низьку стійкість (одна плавка). Тому використовували фурму з просвердлених графітованих електродів діаметром 150 мм, отвором 20 мм,

Завантаження шлакоутворюючої суміші в ківш здійснювали вищеописаним способом. Після завантаження всієї порції суміші починали подачу повітря і повільно занурювали фурму в метал, поступово збільшуючи тиск повітря до 0,3 - 0,4 атм. Продувку продовжували 15-20 хв. Після чого фурму виводили з ковша. На відміну від дослідів з барботажем рейкою, під час продування повітрям шлаки виходили в основному дуже рідкі. Тому щоб уникнути попадання шлаку в виливницю перед розливанням його скачували гребками. Однак в деяких випадках (варіант XVI), при дачі суміші на дно ковша, вона виявилася нерозплавленим, незважаючи на активний барботаж металу. Окремі суміші (варіанти VII, IX, XV) не давали шлаку, інші (варіанти I, VIII, X, XIII, XIV, XVII, XVIII, XX, XXI) утворювали рідкотекучий шлак. Як правило, повне розплавлення сумішей відбувалося тільки після початку продувки. Для скорочення втрат тепла в процесі рафінування були застосовані ковші з посиленою теплоізоляцією. Для підвищення температури футеровки ковша перед випуском в деяких дослідах його закривали кришкою (від закінчення розливання до наступного випуску), а число випусків збільшили до 7 за зміну.

Всього було піддано рафінуванню 72 плавки із застосуванням 17 типів окисних сумішей. Результати дослідів наведені в таблиці 2.2. Найкращі результати отримані при рафінуванні по XVIII і XXI варіантах, коли вдавалося знизити вміст алюмінію в металі з 1,1-1,2 до 0,4-0,46% (відносно зниження вмісту алюмінію - 58 і

66%). Досить високий ступінь видалення алюмінію досягнутий при рафінуванні по XIII, XVII, XIX варіантам (відносне зниження вмісту алюмінію - 53 - 57%). Однак в XIX варіанті (з використанням одного агломерату) має місце великий чад кремнію (приблизно на 3 абсолютних відсотка). В інших випадках ступінь видалення алюмінію виявилася абсолютно недостатньою (16 - 44%).

З метою перевірки впливу на видалення алюмінію фактора продувки металу повітрям провели три плавки з продувкою, але без дачі шлакоутворюючих. Відносне зниження вмісту алюмінію отримали при цьому всього 8 - 16%.

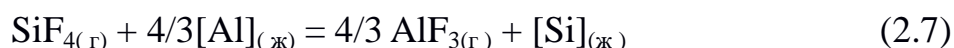
В. Рафінування з вдуванням в сплав газоподібних і пилоподібних реагентів

З метою інтенсифікації процесу окислення алюмінію провели кілька серій дослідів із вдування в метал реагентів в пило- та газоподібному стані. До складу деяких сумішей вводили реагенти, що випаровуються при порівняно низьких температурах (кремнефтористий натрій, хлористий натрій, кріоліт). Для проведення дослідів виготовили спеціальну установку для подачі окислювальних сумішей, матеріалів або газів через фурму.

Результати рафінування наведені в таблиці 2.3.

Видно, що рафінування чистою вуглекислою відбувається вкрай повільно. На трьох плавках за 18-15 хв. продувки вміст алюмінію знизився на 10 - 15%. Введення в ківш шлаку інтенсифікувало процес, проте залишковий вміст алюмінію на шести плавках не знижувався менше 0,7%.

Вдування кремнефтористого натрію в суміші з кварцовим піском дозволило знизити вміст алюмінію на 64%. Рафінування фторсилікату натрію описується наступними реакціями:



Однак вдування легкоплавких пилоподібних реагентів (фторсилікат натрію, кріоліт, хлористий натрій) пов'язане з великими труднощами через налипання їх на стінки каналу фурми і його забивання.

Таблиця 2.3 - Результати рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію в ковші синтетичними сумішами при вдуванні їх в пилоподібному і газоподібному стані

Тип суміші	Склад суміші, що вдмухується	Вміст алюмінію, %		Відносне зниження вмісту Al, %	Вміст Si, %		% Ваги суміші від ваги сплаву	Час продувки, хв.	Тиск повітря чи газу при продувці, атм	Температура сплаву, °С	
		вихідне	кінцеве		вихідний	кінцевий				на випуску	При розливці
А	УГ	1,30	1,1	15	80,0	78,7		13	0,2 - 0,4		
Б	УГ + СШ	1,28	0,82	36	79	77	17	24	0,4 - 2		
В	КФН + КП	1,50	0,52	64			1	25	0,5		
ХІІ	КП-30, МП-40										
	ПШ-20	1,15	0,85	26	80	79	2,5	15	0,3 - 0,4	1620	1340
	ЖР-10										
ІІІ	ХН-100	1,0	0,82	18	78,6	78,6	1	14	0,3	1700	1300
ХХІІІ	ШС-70										
	ХН-30	0,84	0,78	7	77,9	77,9	0,5	15	»	1600	1300
ХХІV	ШС-50										
	КР-50	0,83	0,64	23		76,9	0,5	15	»	1520	1329

Рафінування по решті варіантів з вдуванням суміші стисненим повітрям не забезпечив необхідного зниженні вмісту алюмінію в сплаві. Незадовільні в цілому результати випробувань, мабуть, великою мірою пояснюються недосконалістю конструкції установки. Не забезпечувалася необхідна точність регулювання швидкості подачі матеріалу. Крім того, продуктивність установки явно недостатня (загальна витрата порошку не перевищувала 60 кг за 15 хв.).

Г. Рафінування синтетичними плавленими шлаками з продувкою стисненим повітрям

Було встановлено, що формування шлаків з окислювальних сумішей, як правило, не закінчувалося протягом випуску металу. Це відбувалося, головним чином, внаслідок високої температури плавлення деяких компонентів суміші. Тому випробували технологію рафінування феросиліцію з використанням заздалегідь приготовлених легкоплавких окислювальних шлаків. В якості вихідних складів для їх приготування вибрали суміші, що показали кращі результати в попередніх дослідях.

Виплавку синтетичних шлаків виробляли в кислій дуговій електропечі ДСП-1,5 попутно з плавкою 75%-ого феросиліцію. Склад шлакових сумішей і хімічний склад синтетичних шлаків, отриманих на їх основі, наведено в таблиці 2.4. Застосування доломіту до певної міри дозволило замінити дорогий магнезитовий порошок і істотно знизити вартість синтетичного шлаку.

Підготовка шлаку до рафінування полягала в його дробленні до крупності не більше 30 мм. Подрібнений шлак у кількості 200 кг з добавкою 15-20 кг плавикового шпату засипали на дно гарячого ковша відразу після розливання попередньої плавки. У разі, коли кількість металу в ковші перевищувала розрахункову, виробляли добавку шлаку і шпату по ходу випуску металу.

У міру розплавлення шлаку, внаслідок різниці питомих ваг, він поступово спливає вгору. При цьому вміст алюмінію швидко знижується на 30 - 50% від початкового. Після розплавлення всієї порції шлаку окислення алюмінію відбувається тільки на кордоні шлак - метал. Оскільки процес носить дифузний

характер, для поліпшення контактування металевої і шлакової фаз застосовували продування стисненим повітрям через графітову фурму вищеописаним способом. Глибина занурення фурми становила не менше 2/3 висоти шару металу в ковші. Тиск повітря підтримували до 0,4 ати, виходячи з умови недопущення викидів металу з ковша. Тривалість продувки становила 15-20 хв.

Таблиця 2.4 - Склад синтетичних шлаків, які застосовувались при рафінуванні феросиліцію від алюмінію

склад суміші	Склад шлаків, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO
МП-40 К-40 ПШ-10 ЖР-10	49	5,9	5,8	13,5	16,9	3,8	-
МП-35 К-35 ПШ-15 ЖР-15	52	3,3	6,2	18,3	3,4	3,8	-
Д-80 К-10 Через 10	45,5	4	-	19	30	-	1,5
МП-45 К-45 ПШ-10	51	3,3	4,8	24	36,8	3,3	-

Перед розливанням металу скачували шлак графітовим скребком.

Обробка металу синтетичними шлаками дозволила знизити вміст алюмінію на 70 - 80%, що в основному забезпечило отримання феросиліцію з заданим вмістом алюмінію. Чад кремнію при цьому становив 1-2 абсолютних відсотка. За вказаною технологією виплавлено 1200 т феросиліцію марки ФС-75 з вмістом алюмінію менше 0,5%. Питома витрата синтетичного шлаку на 1 тону придатного металу склав 110 кг при виході придатних плавок 80%.

Використання шлаку з підвищеним вмістом силікатів магнію збільшує вихід придатних плавок, а також забезпечує більш високу, ступінь видалення алюмінію (приблизно 80% проти 70% на силікату кальцію). Це знаходиться в згоді з результатами лабораторних досліджень. У зв'язку з цим економічно найбільш доцільно використовувати шлак, приготований на основі доломіту. Виявлену

залежність виходу придатних плавок від ваги плавки (кількості отриманих злитків) ілюструє рисунок 2.3.

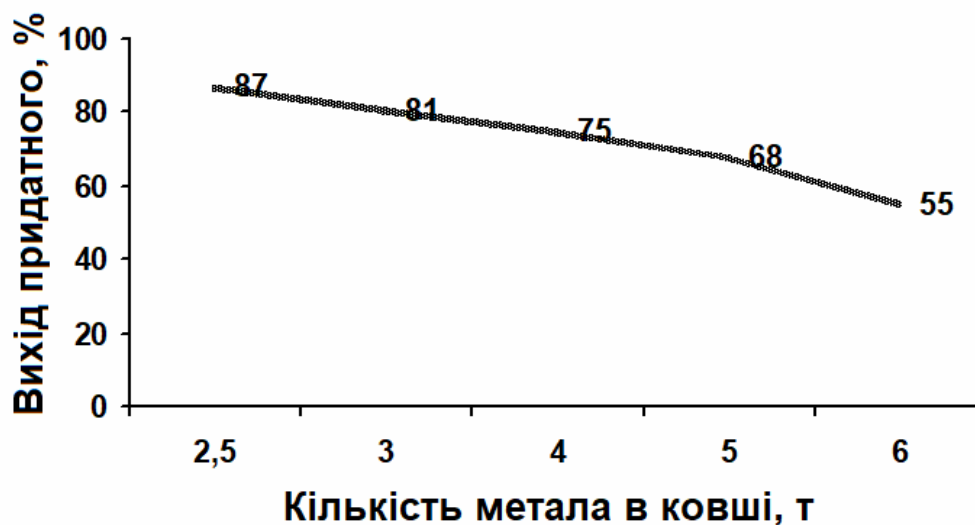


Рисунок 2.3 - Графік залежності виходу придатного від кількості металу, що рафінується

Зниження виходу придатного зі збільшенням кількості металу, що рафінується, пояснюється зменшенням питомої поверхні взаємодії його з шлаком в ковші. Крім того, зменшення кількості злитків є наслідком прискорених випусків металу, що дозволяє працювати з «гарячим» ковшем, тому що останній не встигає охолоджуватися після розливання металу. Це в кінцевому підсумку забезпечує необхідну високу температуру процесу.

Аналіз даних окисного рафінування показує, що вихід придатних плавок різко знижується, якщо вміст алюмінію в вихідному металі перевищує 1,6%. Як з'ясувалося, останній має місце в основному протягом 2-3 діб роботи після дачі в піч разової добавки вапняку в кількості 500-800 кг. Вміст кальцію в металі при цьому підвищується до 0,6-1,2% (проти звичайного вмісту 0,1-0,3%), алюмінію відповідно з 0,9-1,2 до 1,6 - 2,0% . У цей період рафінування металу проводити недоцільно.

На рисунку 2.4 наведені частотні криві виходу плавок з різним вмістом алюмінію при рафінуванні різними способами. Видно, що використання синтетичних шлаків дає більш ефективні і стійкі результати.

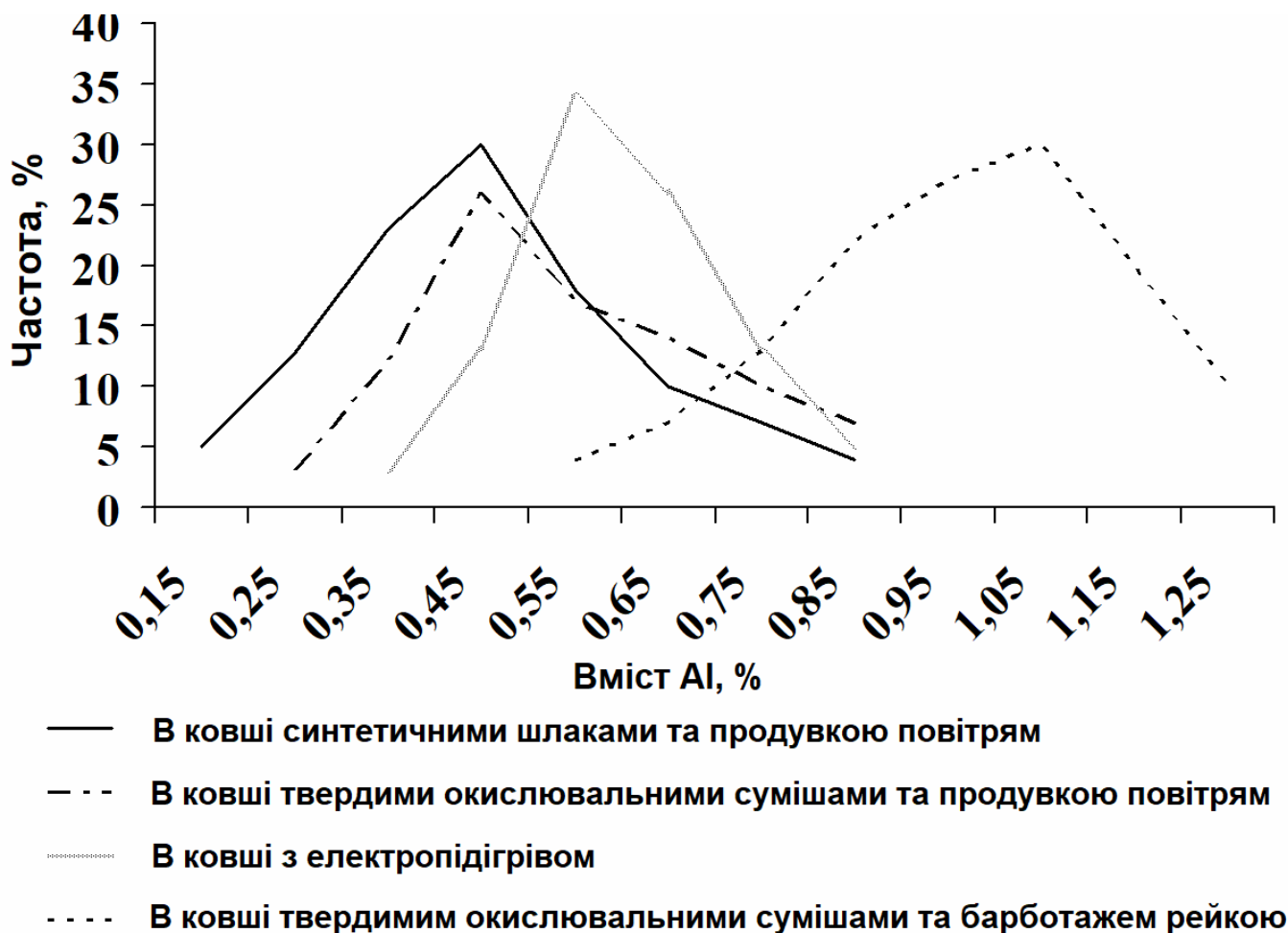


Рисунок 2.4 - Частота виходу плавок з різним вмістом алюмінію

2.3 Фізико-хімічні умови рафінування 75%-ого феросиліцію від алюмінію

Для зниження концентрації алюмінію в сплаві застосовують, описані вище різні способи рафінування. Вони складаються зі стадій шлакового і газового рафінування, ефективність якого залежить від ряду факторів, до теперішнього часу маловивчених. Стосовно до шлакового рафінування вивчено рівноважний розподіл алюмінію між феросиліцієм і шлаками різного складу, на підставі чого оцінені значення константи розподілу, що дозволяє розраховувати вміст алюмінію в феросиліцію, рівноважний зі шлаками довільного складу. Для газового рафінування вивчався вплив різних чинників на повноту видалення алюмінію з металу.

При дослідженні рівноважного розподілу алюмінію між феросиліцієм і оксидними розплавами металу і шлаку витримували в графітовому тиглі в струмі СО

до досягнення рівноваги, потім швидко охолоджували і піддавали повному хімічному аналізу.

У роботі використовували піч з графітовим нагрівачем. Температуру нижче 1600 °С вимірювали платинородієвою (ПР 6/30), вище 1600 °С - вольфрам-ренієвою (ВР 5/20) термопарами.



Спеціальні досліді показали, що заміна СО аргоном не впливає на результати, тому основна частина дослідів проведена в струмі аргону. Метал і шлак перед дослідом подрібнювали до фракції 0,05 мм і ретельно перемішували, щоб після розплавлення отримати дрібнодисперсну шлако-металеву емульсію і прискорити досягнення рівноваги. Як було встановлено попередніми дослідями, рівноважний розподіл алюмінію досягається за кілька хвилин, однак з метою повного поділу фаз тривалість досліду була збільшена до 30 хвилин. Навішування шлаку становила 60 г, металу - 20 г. В дослідях використовували промисловий 75%-ий феросиліцій з вихідним вмістом алюмінію 1,3% і кремнію з вмістом алюмінію 2%. Феросиліцій з вмістом кремнію 45% готували сплавом заліза з 75%-им феросиліцієм. Розподіл алюмінію між металом і шлаком зазвичай описують рівнянням:



якому відповідав би вираз:

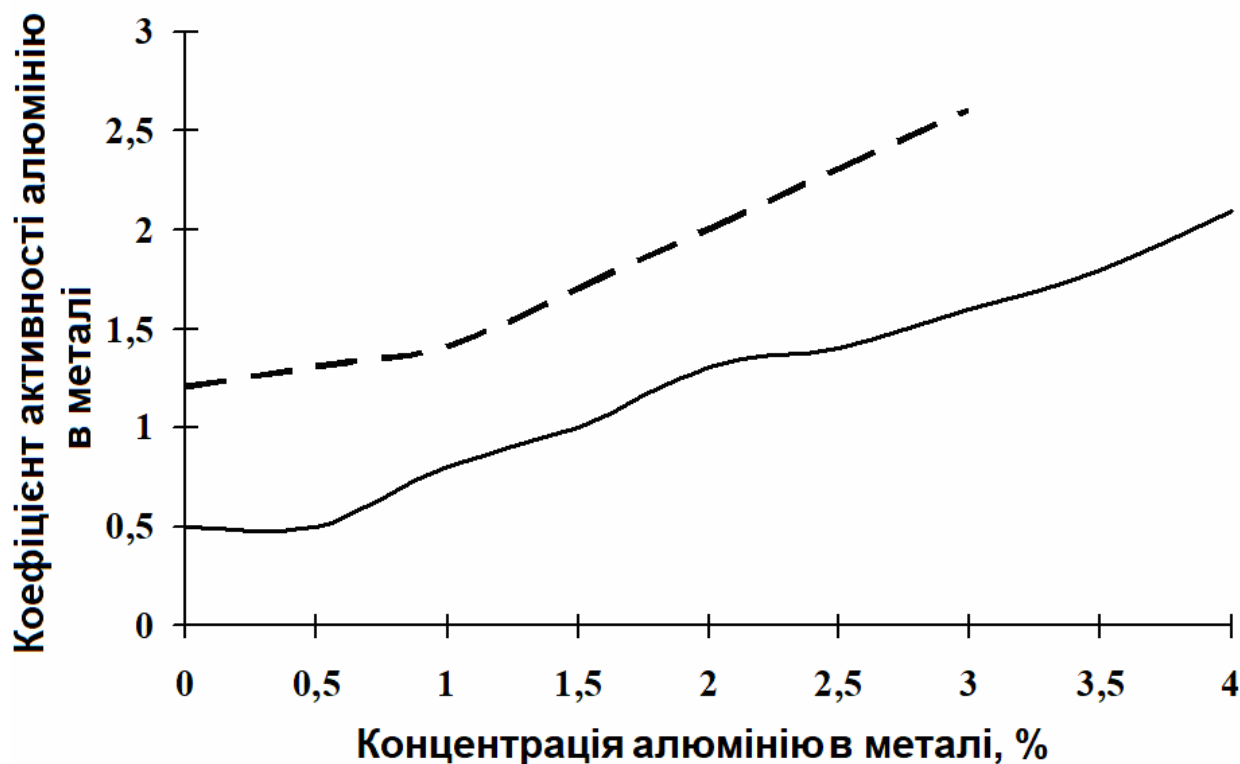
$$K_p = \alpha_{(\text{SiO}_2)}^3 \times \alpha_{[\text{Al}]}^4 / \alpha_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^2 \times \alpha_{[\text{Si}]}^3 \quad (2.9)$$

Використовуючи наявні дані по ΔG зазначеної реакції за активностями $\alpha_{[\text{Si}]}$, $\alpha_{(\text{SiO}_2)}$ і $\alpha_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$, на підставі експериментальних результатів можна оцінити коефіцієнт

активності алюмінію в металі f_{Al} . З таблиці 2.5 і рисунка 2.5 видно, що величина f_{Al} незначно зменшується з пониженням температури і зростає з підвищенням вмісту алюмінію в розплаві.

Таблиця 2.5 – Вплив температури і вмісту Al в розплаві на коефіцієнт активності алюмінію в 75%-ому феросиліцію і константу $K_{Al/Si}$

Склад шлаку, %			Температура, °C	[Al], %	f_{Al}	$K_{Al/Si}$
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂				
42,5	15,4	42,1	1430	0,18	42,5	15,4
			1600	0,38		
			1700	0,46		
			1700	0,55		
45	14,4	40,6	1600	0,39	45	14,4
			1700	0,66		
			1700	0,68		



- зміна коефіцієнта активності алюмінія в залежності від його концентрації
- - зміна коефіцієнта активності алюмінія в залежності від його концентрації в 75%-му феросиліції при 1600

Рисунок 2.5 - Графік зміни коефіцієнта активності алюмінію в залежності від його концентрації в кремнії і 75%-ому феросиліцію при 1600 ° C

Більш зручний метод, викладений А.Г. Пономаренко, і який можна застосовувати до шлаків будь-якого складу, згідно з якою вираз для константи має вигляд [29]:

$$K_{Al/Si} = \alpha_{(Al)}^{1/3} \times \alpha_{[Si]}^{1/4} / \alpha_{[Al]}^{1/3} \times \alpha_{(Si)}^{1/4}. \quad (2.10)$$

Для простоти в розрахунках брали $\alpha_{[Al]} = [Al]\%$, значення $\alpha_{[Si]}$ брали за даними Д.Ф. Еліота [30].

$\alpha_{(Al)}$ і $\alpha_{(Si)}$ - номінальні активності алюмінію і кремнію в шлаку, пов'язані з концентрацією співвідношенням:

$$\alpha_{(Al)} = C_{(Al)} \psi_{Al}, \quad \alpha_{(Si)} = C_{(Si)} \psi_{Si}, \quad (2.11)$$

де ψ_{Al} і ψ_{Si} - атомні коефіцієнти активності алюмінію і кремнію в шлаку.

Дисперсія величин $K_{Al/Si}$, обчислених за дослідними даними, не виходить за межі $\pm 25\%$. Це дозволяє використовувати викладений метод для практичних цілей.

Розрахована з використанням даних таблиці 2.5 залежність $K_{Al/Si}$ від температури описується рівнянням:

$$\lg K_{Al/Si} = 2200 / T - 1,22. \quad (2.12)$$

Використовуючи отримані значення $K_{Al/Si}$, можна оцінити розподіл алюмінію між феросиліцієм і шлаками будь-якого складу. Зокрема, для отримання в металі 0,1% алюмінію при 1600 °С необхідно щоб вміст Al_2O_3 в вапняно-кремнеземистому шлаку не перевищувало 5%. З цього випливає, що для видалення 1% Al з 1т 75%-ого феросиліцію потрібно 200 кг шлаку.

Реальний шлак містить від 1,5 - 2,5% Al і фактична кількість шлаку для отримання алюмінію в сплаві менше 0,1% має становити 250 - 350 кг в залежності від чистоти використовуваних матеріалів по глинозему.

Досліди з моделювання газового рафінування феросиліцію від алюмінію проводили в алундових тиглях в відсутності шлаку. Тигель поміщали в індуктор високочастотної установки ЛПЗ - 37. Для контролю температури була використана термопара ПР 6/30, яку в алундові чохла поміщали безпосередньо в розплавлений метал. Маса плавки становила 350 - 400г. Через певні проміжки часу кварцовою піпеткою відбирали проби металу, вміст алюмінію в яких визначали спектральним методом з контролем окремих проб хімічним методом [30].

У першій серії дослідів досліджували вплив складу газової атмосфери на швидкість окислення алюмінію. На рисунку 2.6 представлена послідовність зміни вмісту алюмінію в розплавленому промисловому 75%-ому феросиліцію в часі при постійній швидкості подачі на поверхню розплаву азоту, кисню і повітря. У дослідях з азотом розплавлення металу здійснювали в атмосфері азоту. Було відзначено збільшення швидкості окислення алюмінію зі збільшенням концентрації кисню в газі. У дослідях з азотом не було отримано ефекту рафінування. При обдувці розплаву киснем спостерігалось інтенсивне окислення також кремнію, що супроводжувалося збільшенням температури розплаву і появою окисної плівки на його поверхні.

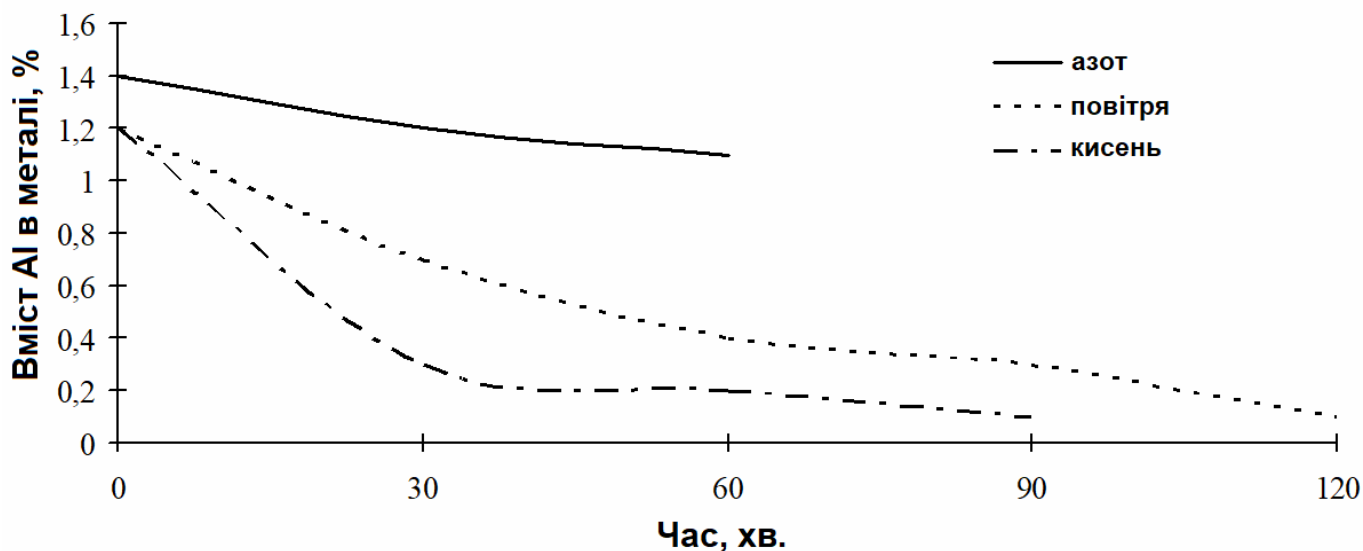


Рисунок 2.6 - Графік зміни вмісту алюмінію в часі в 75%-ому феросиліцію при 1500 ° С і обдувці розплаву газами

Досліди, проведені при різних температурах (Рисунок 2.7), показали, що з пониженням температури швидкість рафінування дещо знижується.

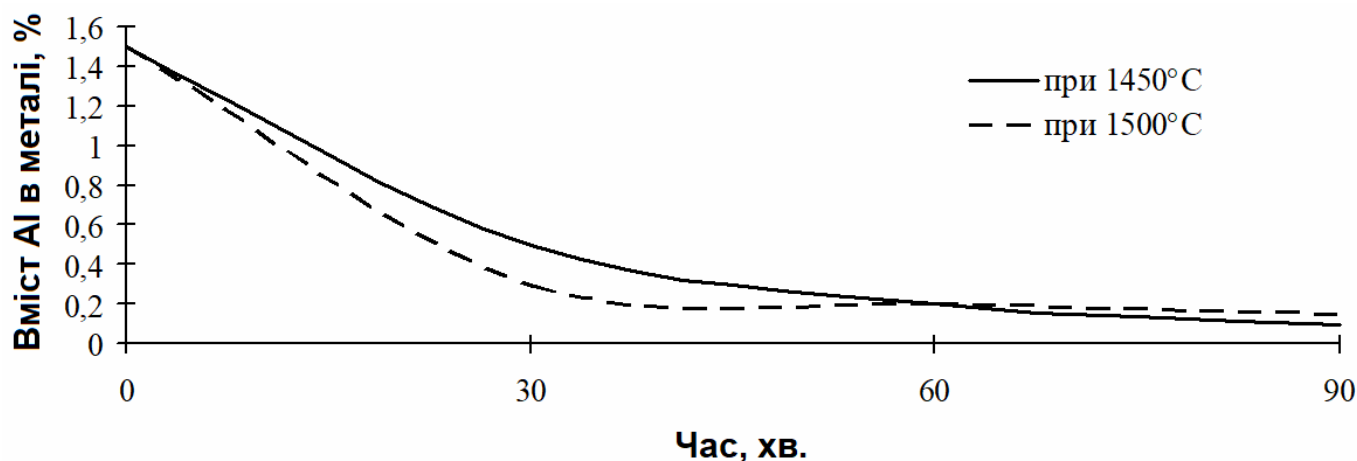


Рисунок 2.7 - Вплив температури на швидкість окислення алюмінію в 75%-ому феросиліцію при обдувці розплаву киснем

Разом з тим повнота рафінування зростає і низькі концентрації алюмінію в феросиліції можна отримати лише при низьких температурах, що видно з рисунка 2.8.

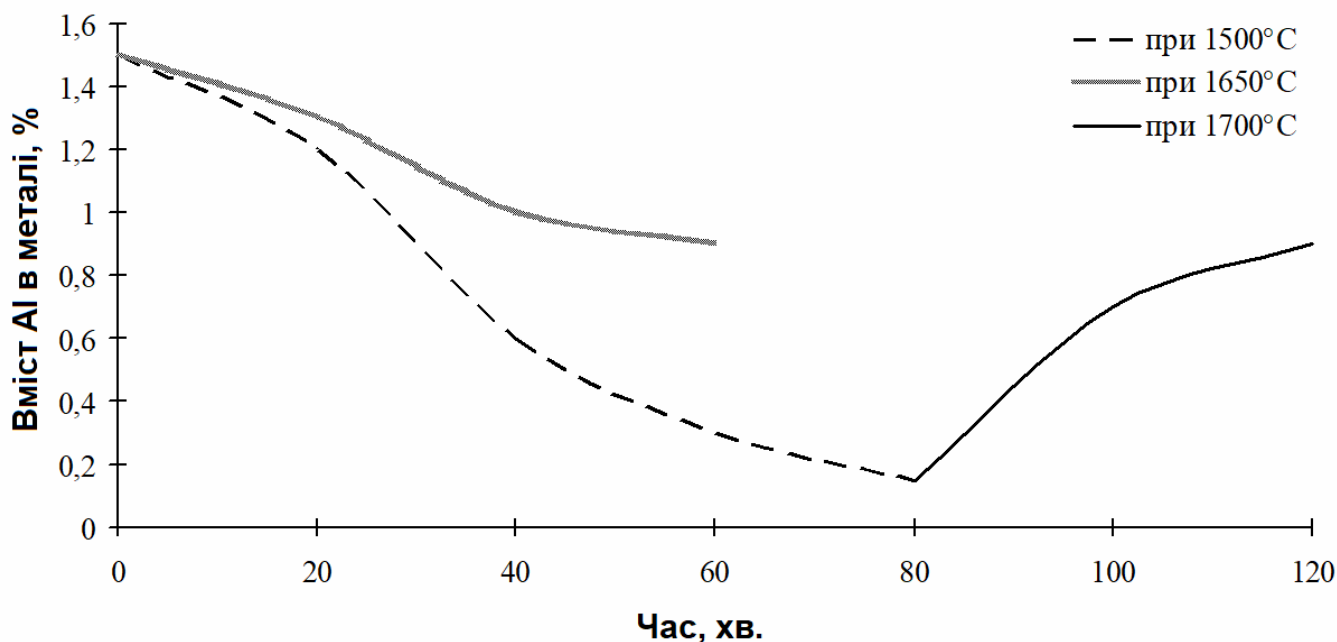


Рисунок 2.8 - Граничний вміст алюмінію в 75%-ому феросиліцію при 1500 - 1700 ° C і обдувці феросплаву киснем

Витримкою феросиліцію в тиглях з Al_2O_3 при обдувці розплаву киснем можна досягти вмістів алюмінію, які значно менше рівноважних. Це пояснюється, по-видимому, тим, що швидкість масообміну з футеровкою мала. Отже, футеровка ковшів, в яких проводиться рафінування феросиліцію, не впливає на рафінування [31].

2.4 Виробництво феросиліцію зі зниженим вмістом алюмінію і кальцію за рахунок застосування окисного рафінування

Для отримання 70 і 75%-го феросиліцію з вмістом алюмінію менше 1,5; 1,0 і 0,5% були розроблені і використовувалися в промислових умовах такі способи окисного рафінування феросиліцію в ковші:

- обробка рідкого феросиліцію синтетичними шлаками;
- обробка рідкого феросиліцію карбонатної залізною рудою (сидеритом);
- продування рідкого феросиліцію в ковші стисненим повітрям через занурювальну фурму;
- вдування в рідкий феросиліцій через занурювальну і поверхневу фурму залізородних концентратів і порошкоподібних окислювальних матеріалів.

Обробка рідкого феросиліцію синтетичними шлаками

Обробку рідкого феросиліцію синтетичними шлаками (45,5-52% SiO_2 ; 3-37% CaO ; 13-24% MgO ; 4,8-6,2% CaF_2) Виробляли в ковші під час випуску металу [32].

Синтетичний шлак виплавляли в окремій дугової електропечі ДСП-1,5 попутно з виплавою низькопроцентного феросиліцію з кварциту, вапна і доломіту. Охолоджений шлак дробили до крупності менше 30 мм і задавали на дно ковша після розливання попередньої плавки - 200 кг на плавку. Туди ж додавали 15-20 кг плавицевого шпату.

Під час випуску металу в ківш відбувалося розплавлення і спливання рідкого шлаку на поверхню рідкого металу. При цьому відбувалося зниження вмісту алюмінію в феросиліцію на 30 - 50% від вихідного за рахунок взаємодії з реакції:



З метою інтенсифікації взаємодії рідкого синтетичного шлаку з металом виробляли перемішування розплавів стисненим повітрям через графітову фурму. Глибина занурення фурми становила не менше 2/3 висоти шару металу в ковші. Тиск повітря під час продування підтримували 0,4 ати; тривалість продувки - 15-20 хвилин. Перед розливанням шлак скачували з ковша графітовим гребком. Обробка феросиліцію синтетичним шлаком в поєднанні з продувкою металу повітрям дозволило знизити вміст алюмінію в сплаві на 70 - 80%; угар кремнію при цьому становив 1-2%.

Обробка рідкого феросиліцію карбонатною залізною рудою (сидеритом)

У вихідному 75%-му феросиліцію вміст алюмінію може досягати 2,0-2,5%. Обробка рідкого феросиліцію карбонатної залізною рудою (сидеритом) в ковші з природним перемішуванням розплавів утворюється вуглекислим газом дозволяє знижувати вміст алюмінію менше 1,5%; кальцію менше 0,2%.

Установка для механізованого введення сидериту в ківш приведена на рис. 2.9.

У ківш сидерит подається по віброживильнику зі спеціального бункера для сидериту, встановленого під робочою площадкою печі, безпосередньо після відкриття льотки.

Завантаження сидериту в бункер виробляють з робочого майданчика печі за допомогою машини завалення, яка обладнана для цього спеціальним бункером з затвором. Завантаживши порцію сидериту (1-1,5 т) за звичайним тракту шихтоподачі для відкритої печі в бункер з затвором завалочної машини, машини завалення підводять над люком бункера для сидериту в робочому майданчику, люк відкривають, відкривають затвор бункера машини завалення і сидерит самопливом висипають в бункер для сидериту.

Витрата сидериту становить 100-150 кг на плавку в залежності від вихідного вмісту алюмінію в феросиліцію.

Процес протікає за таких реакцій.



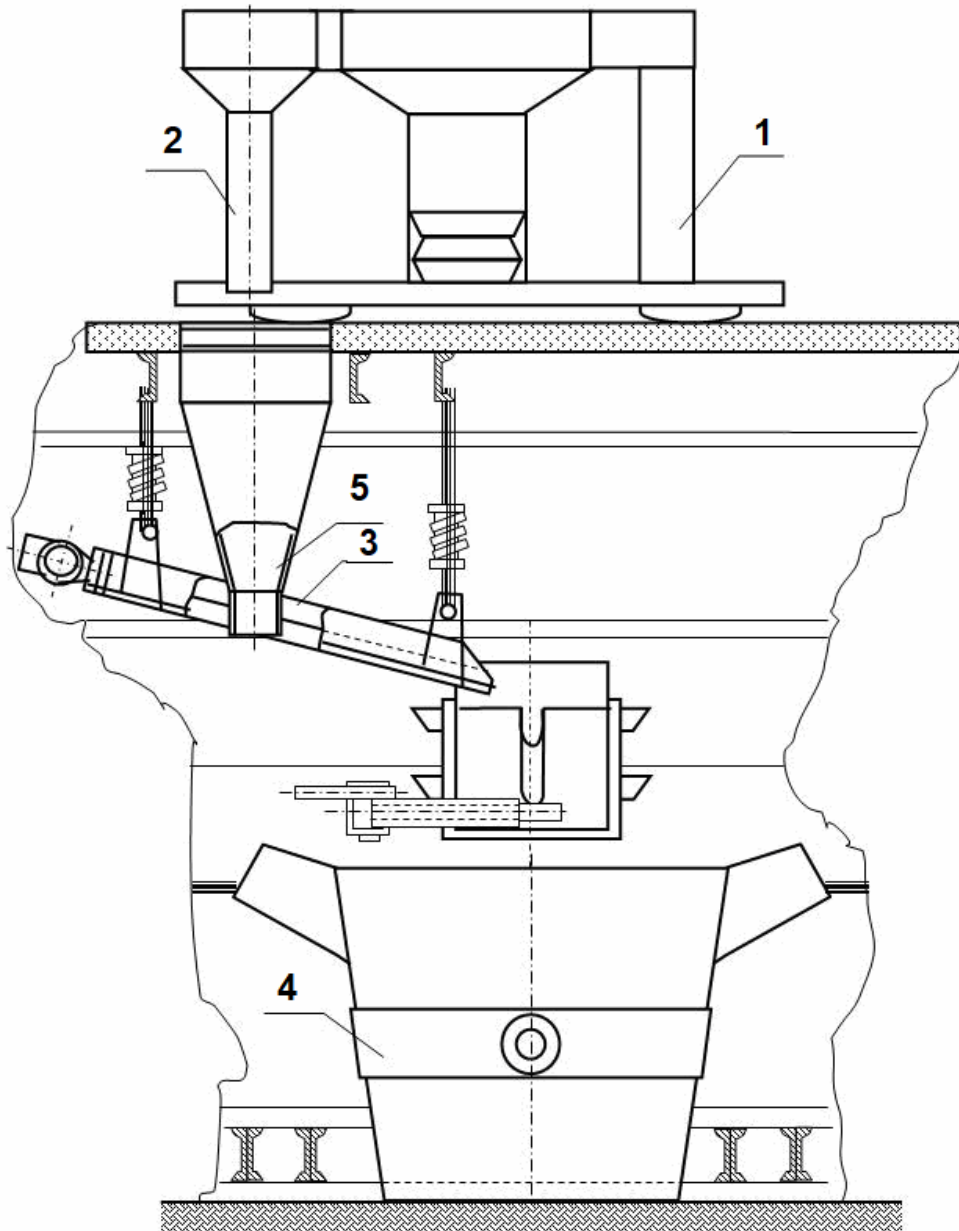
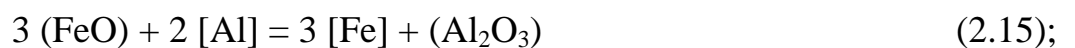


Рисунок 2.9 - Установка для механізованого введення сидериту в ківш



Чад кремнію при такому рафінуванні не перевищує 1,5%.

Для отримання феросиліцію з вмістом алюмінію менше 1,0% необхідний наступний перелив розплаву в інший ківш для відділення первинного шлаку і добавка нової порції сидериту. Витрата сидериту на рафінування 1 т сплаву з вмістом алюмінію менше 1,5% в середньому становить 5%; сплаву з вмістом алюмінію менше 1,0% - 10%. Втрати кремнію становлять відповідно 1,5 і 2,5%

.Продувка рідкого феросиліцію в ковші стисненим повітрям через занурювальну фурму

Феросиліцій з вмістом алюмінію менше 0,5% отримували продувкою розплаву в ковші повітрям, збагаченим до 40-50% киснем через занурювальну графітову фурму. Для проведення цієї операції в плавильному цеху №1 необхідно створити спеціалізоване відділення кисневого рафінування феросиліцію.

Процес рафінування проводили в два етапи.

На першому етапі проводили рафінування феросиліцію від алюмінію і кальцію в ковші під час випуску металу карбонатною залізною рудою за згаданою вище схемою, знижуючи вміст алюмінію менше 1,0%.

На другому етапі ківш з металом з попередньо скачаним окислювальним шлаком подавали на спеціальному передавальному візку в відділення кисневого рафінування, яке розташовувалося в торці плавильного цеху № 1. Ківш підкочували під занурювальну неводоохолоджуєму графітову фурму, включали подачу киснево-повітряної суміші і опускали фурму в метал на глибину до 800 мм. Тиск під час продувки підтримували 0,4 ати, тривалість продувки становила 10-20 хвилин.

Принципова схема установки наведена на рис. 2.10.

Відбувалася взаємодія алюмінію, феросиліцію з киснем повітря по реакції:



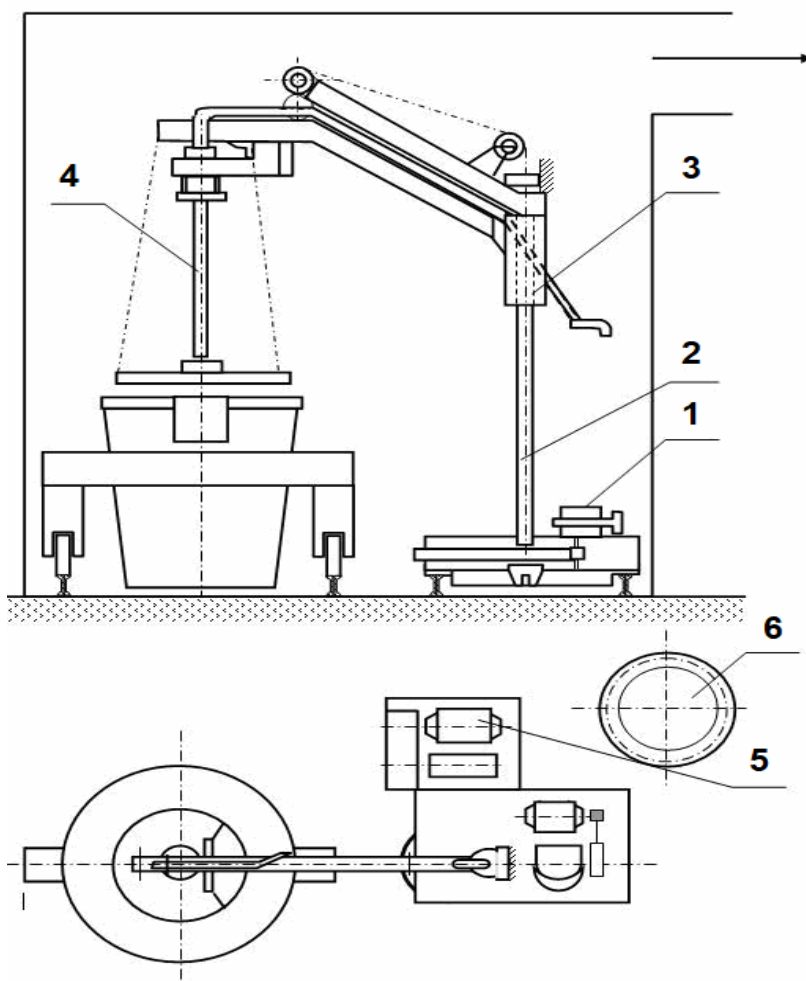
Чад кремнію при цьому не перевищував 2%. За цією технологією в 1978 - 1980 рр. було вироблено приблизно 500 т 75%-го феросиліцію з вмістом алюмінію менше 0,5%.

Вдування в рідкий феросиліцій через занурювальну і поверхневу фурму залізорудних концентратів і порошкоподібних окислювальних матеріалів

Вдування в рідкий феросиліцій через занурювальну і поверхневу фурму залізорудних концентратів і порошкоподібних окислювальних матеріалів дозволяє знизити вміст алюмінію менше 0,3 і 0,5%; кальцію - менш 0,1% [33].

Феросиліцій цим методом отримували на описаній вище установці кисневого рафінування. Відмінність полягала в тому, що попереднє рафінування феросиліцію

сидеритом в ковші не проводили. Ківш з металом після випуску відразу відправляли в відділення кисневого рафінування, де обробляли газо-порошковою сумішшю.



1 – привод механізму повороту; 2 – консоль поворотна; 3 – каретка; 4 – лебідка; 5 - сепаратор

Рисунок 2.10 – Установа киснево-повітряного рафінування

Через графітову фурму в феросиліцій вдували порошки сидериту або окисної залізної руди фракцій 0-1 і 0-3 мм. Як варіант даного способу - продування феросиліцію проводили без занурення графітової фурми в метал, обдуваючи його поверхню газо-порошковою сумішшю.

Час обробки металу становила 5-15 хвилин. Витрата сидериту становила до 250 кг на плавку; окисної залізної руди - до 400 кг на плавку. Чад кремнію становив 1-2%.

Однак дана технологія рафінування феросиліцію не вийшла за рамки разових експериментів.

Призначення виробленого рафінованої феросиліцію

Сплави, одержувані за цими способами, мали таке призначення:

- 70 і 75%-й феросиліцій з вмістом алюмінію менше 0,5 і 1,0% використовували для виробництва трансформаторної сталі;
- 75% -й феросиліцій з вмістом алюмінію менше 1,5% використовували для модифікування чавунів і поставки (в даний час продовжують постачати) на експорт.

Недоліки способів рафінування феросиліцію в ковші

Описаними вище способами виявилось неможливим забезпечити рафінування феросиліцію до вмісту алюмінію менше 0,1% через значні (більше 5% абсолютних) втрат кремнію зі шлаком і в ульот.

Виробничий досвід показує, що перераховані вище способи економічно виправдані при рафінуванні вихідного феросиліцію з вмістом алюмінію не більше 2,0%; при більшому вмісті потрібне проміжне скачування утвореного алюмосилікатного шлаку і зовнішній підігрів розплаву, що важкоздійснено в ковші.

Продувка металу в ковші киснево-повітряною і газо-порошковою сумішами була пов'язана з різким погіршенням санітарно-екологічної обстановки в цеху; не була вирішена проблема низької стійкості графітових фурм. З цих причин виробництво феросиліцію зі зниженим алюмінієм в відділенні кисневого рафінування було припинено і обладнання демонтовано.

Обробка феросиліцію в ковші сидеритом з метою зниження вмісту алюмінію менше 1,5% промислово використовується і в даний час.

Виробництво феросиліцію з низьким вмістом алюмінію і кальцію в дуговій електронечі.

Для отримання високочистих сортів 70 і 75%-го феросиліцію з вмістом алюмінію менше 0,1%, а також з обмеженням змісту інших домішок була розроблена і використовувалася в промислових умовах технологія багатостадійного рафінування феросиліцію в дуговій електронечі [34].

Рафінування піддавався переробний 75%-й феросиліцій з обмеженим (менше 1%) вмістом алюмінію і менш 0,07 або 0,05% вмістом титану, попередньо виплавлений на чистих шихтових матеріалах в руднотермічній печі за описаним вище способом.

Процес рафінування проводили в такій послідовності.

У дуговій електропечі ДСП-6Н з кислою футеровкою розплавляли кусковий переробний феросиліцій в суміші з окислювальною сумішшю з 35% обпаленого вапна і 65% кварциту; розплав перемішували дерев'яною рейкою протягом 10 хвилин. В результаті цього вміст алюмінію знижувався з 0,8-1,0% до 0,3-0,5%.

Після цього первинний шлак скачували і наводили новий з окисної суміші колишнього складу. Після вторинної обробки вміст алюмінію знижувався до 0,05-0,1%, кальцію до 0,05-0,06%. Зміст титану, фосфору залишався на колишньому рівні. Чад кремнію становив 4-6%.

Показники рафінування феросиліцію в дуговій електропечі ДСП-6Н наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 - Показники рафінування феросиліцію в дуговій електропечі ДСП-6Н

№ п.п.	найменування показника	значення
1.	Питома витрата електроенергії	3600 кВт·г / т
2.	Остаточний алюміній	
	· При обробці одним шлаком	0,3%
	· При обробці двома шлаками	0,05%
3.	Продуктивність печі ДСП6 при завалці 3,5 т феросиліцію марки ФС75	10 т / добу

За цією технологією було вироблено 2718 т високочистого 70%-го феросиліцію, що містить менше 0,1% алюмінію, менш 0,07% титану і менше 0,03% фосфору, який використовували на Білоруському металургійному заводі для виплавки кордової сталі.

2.5 Позапічне рафінування феросиліцію від алюмінію

Сутність TINJECT-способу очищення рідкого феросиліцію від домішок Al і Ca (аналогічно способу HMetAY - ЗФЗ) полягає в продувці розплаву в ковші (реакторі) киснем, повітрям шляхом спеціальної фурми, яка вмонтована в днище ковша з одночасною подачею в ківш по ходу випуску (або після його закінчення), окислювальних сумішей. В докладі Halvor Holta [22], зробленому на міжнародному конгресі по феросплавам INFACON-7 (Норвегія, Трондгайм, 1995 г.), узагальнені результати 15-річного виробничого досвіду застосування TINJECT-способу для позапічного рафінування феросиліцію, а також рідкого електротермічного кремнію від алюмінію і кальцію. Основна ідея, яка закладена авторами при розробці TINJECT-способу, полягає в розробці раціонального режиму продувки рідкого феросиліцію киснем, повітрям або їх сумішами одночасно з подачею шлакоутворюючих сумішей в залежності від вихідного вмісту алюмінію і кальцію у феросиліцію, що випускається з печі.

Для рішення цієї задачі розроблена форсунка спеціального устрою, яка встановлюється в днище ковша. Форсунка має конічну форму (рис. 2.11) і складається в зборці з двох частин.

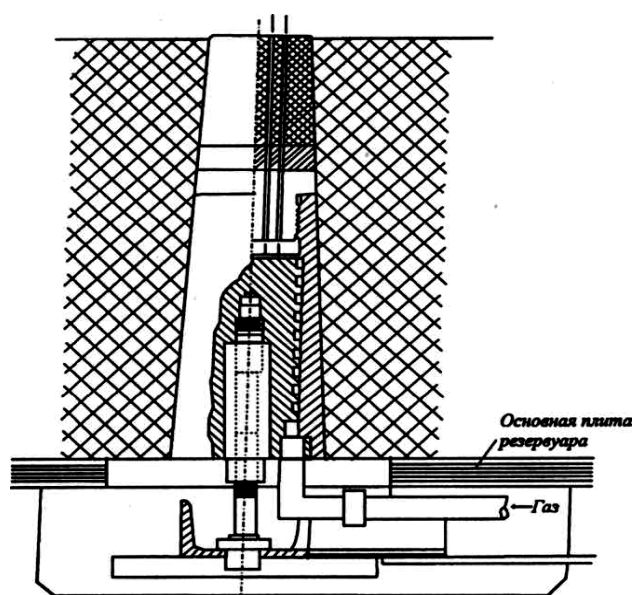


Рисунок 2.11 - Будова фурми для продувки рідкого феросиліцію повітрям при рафінуванні рідкого феросиліцію TINJECT – способом

Нижня її частина виготовлена з металічних деталей, а верхня – з матеріалу, який не сприймає дію розплаву феросиліцію. Верхня частина форсунки має канали малого діаметру. Гази попередньо проходять крізь нижню частину форсунки, охолоджуючи таким чином її занурені захисні покриття, а потім через вузькі канали верхньої частини потрапляють під високим тиском в розплав феросиліцію.

Особливістю устрою фурми є можливість досягнення більш широкого діапазону швидкості потоку газоподібних окислювачів, що подаються в розплав феросиліцію.

Можливість подачі потоку газів з різною швидкістю досягається зміною кількості каналів і тиску газу.

Залежність витрат окислювальних газів в розплав феросиліцію від тиску наведена на рисунку 2.12.

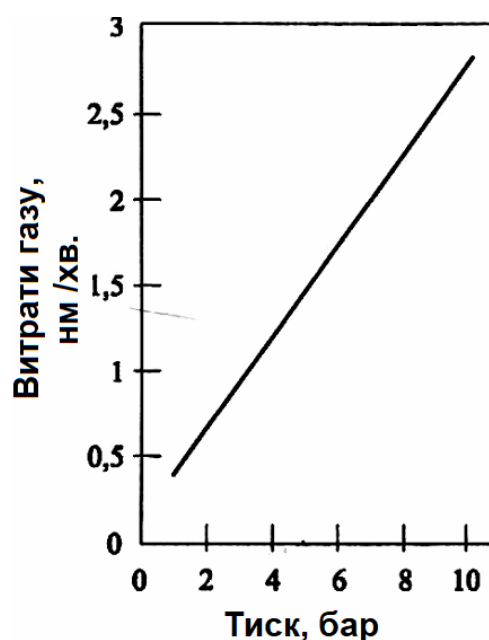


Рисунок 2.12 – Залежність витрат газової суміші через фурмений вузол від тиску при рафінуванні рідкого феросиліцію

Подача газу в форсунку проводиться з пульта управління процесом рафінування феросиліцію, обладнаного засобами регулювання подачі газу, манометрами і клапанами (рис. 2.13). Кисень змішується з повітрям в будь-якому співвідношенні від 0 до 100 %. Рафінування феросиліцію може проводитися під

випуску з печі або після випуску. Тривалість обробки розплаву в ковші при випуску його з печі складає 10 – 30 хв.

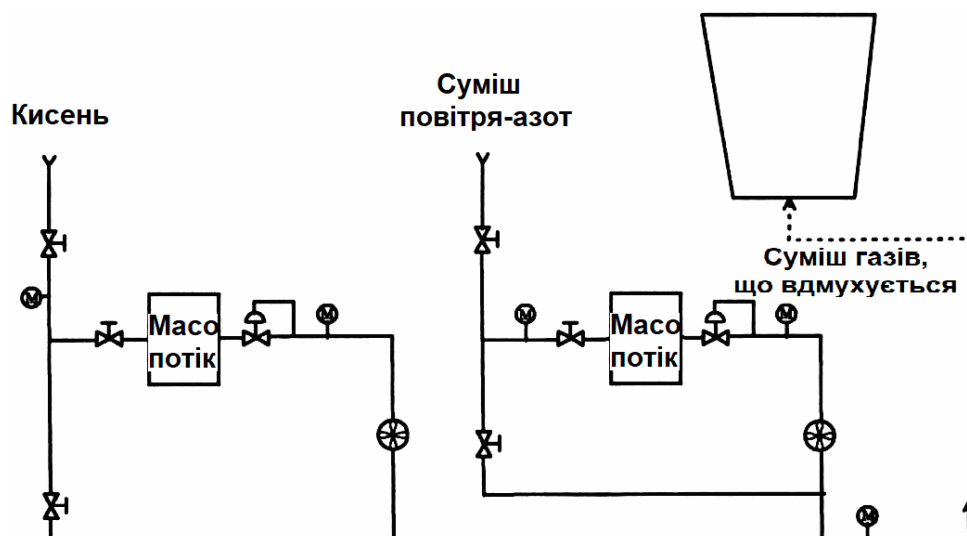


Рисунок 2.13 – Схема управління подачею суміші газів в ківш для рафінування рідкого феросиліцію

Стійкість верхньої частини фурми складає 20 плавов, хоча відмічають можливість збільшення стійкості ще в 4 рази.

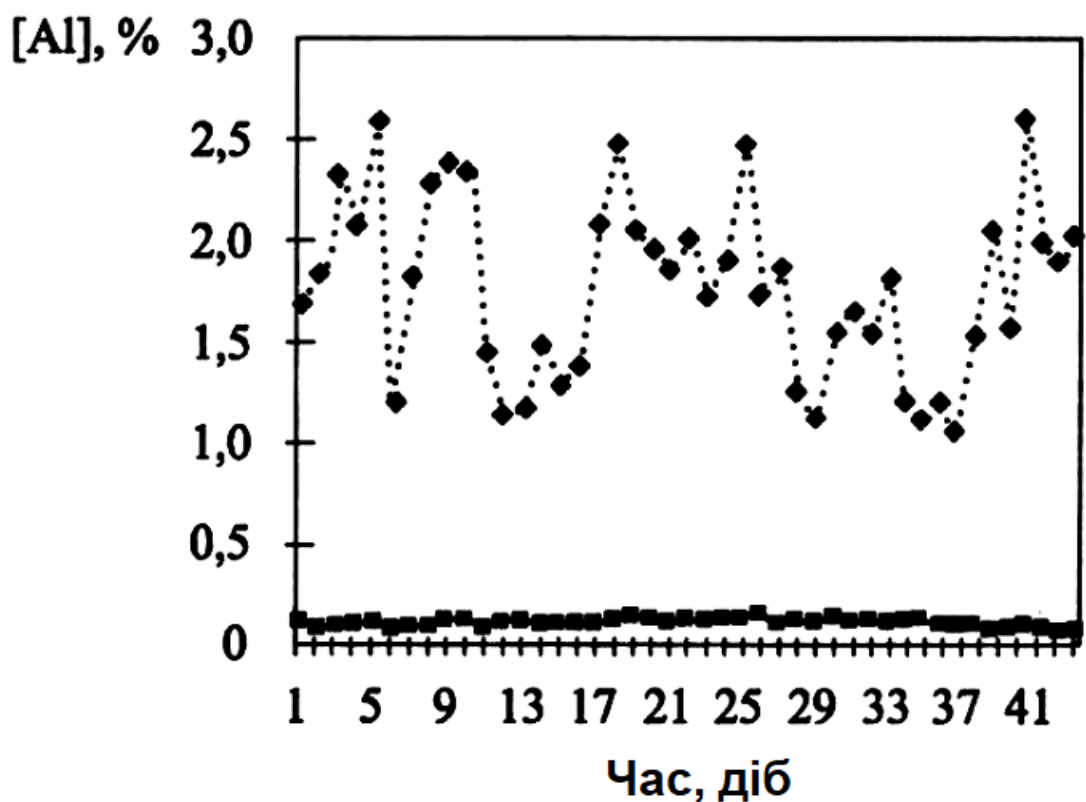
Досліджено тепловий баланс процесу рафінування і встановлено, що внаслідок високої температури при виході феросиліцію з печі і екзотермічності реакцій окислення Ca, Al і Si в ході продувки з'являється можливість переплавляти в ковші некондиційну дрібницю феросиліцію (до 10 %), перетворюючи її в комерційний сплав.

Зниження температури в ході рафінування не нижче 1450 – 1470 °С розглядається як сприятливий фактор, оскільки низькі температури сприяють протіканню екзотермічних реакцій окислення домішок.

Феросиліцій, що містить на випуску з печі 1,0 - 2,5 % Al і 0,3 - 1,0 % Ca, після рафінування по TINJECT - способом містить 0,02 – 0,03 % Al

Розробники процесу гарантують стабільний вміст алюмінію в очищеному сплаві не вище 0,05 % Al. Представлені на рис. 2.14 дані ілюструють високу стабільність отримання феросиліцію з низьким вмістом алюмінію, незважаючи на істотні коливання його концентрації в сплаві. Пунктирні лінії відносяться до

феросиліцію тому, що виходить з печі, а суцільні - до очищеного сплаву. В процесі рафінування знижується вміст вуглецю і магнію з 0,04 % до 0,02 %.



◆ - вміст алюмінію середній за добу;

■ - вміст алюмінію після рафінування нижче 0,05 %.

Рисунок 2.14 – Вміст алюмінію в феросиліцію до і після його рафінування в рідкому стані TИNJECT – способом

Відносний вміст кремнію може збільшуватися, внаслідок, видалення Al при високому рівні його вмісту. Ефективність якнайповнішого видалення алюмінію з феросиліцію багато в чому визначається хімічним складом рафінувального шлаку. Необхідно щоб концентрація (активність) Al_2O_3 в шлаку була нижче рівновагових значень у випадку обмінних реакцій між феросиліцієм і шлаком.

Ізоконтраційні лінії вмісту Al в феросиліції під шлаками системи $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ представлені на рис. 2.15 [22].

Як витікає з даних цього рисунку низькі концентрації Al зміщені в область бінарної системи $CaO - SiO_2$ з вмістом SiO_2 50– 0 % і Al_2O_3 15– 20 %.

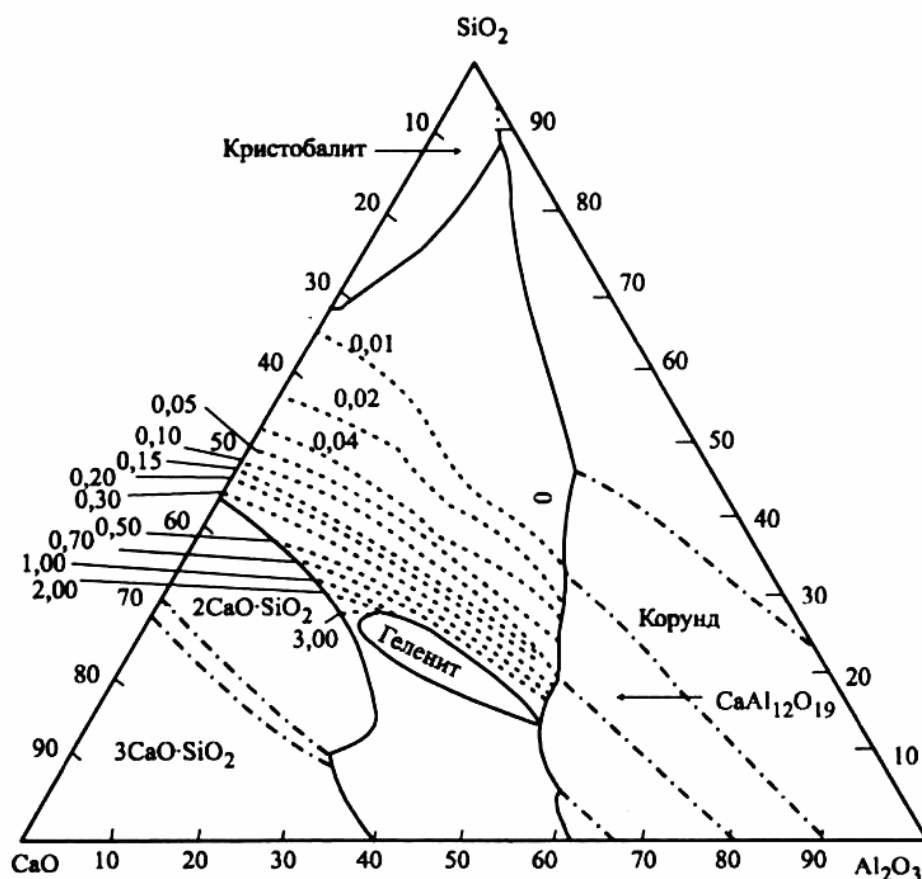
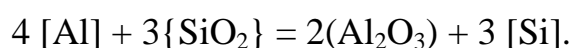


Рисунок 2.15 – Ізокоцентричні лінії розчиненого в 75%-ному феросиліції алюмінію, рівноважному з рідкими (при температурі 1600 °C) шлаками системи CaO – Al₂O₃ – SiO₂

Автори [22] експериментально підтвердили рівноваговий вміст алюмінію поміж модельним сплавом 75 % Si + 25 % Fe, виробничим 75 %-им феросиліцієм і синтетичними шлаками системи CaO – Al₂O₃ – SiO₂. На рисунку 4.5 наведені ізокоцентричні лінії розчиненого в 75 % феросиліції, що рівноваговий з рідкими шлаками системи CaO – Al₂O₃ – SiO₂ алюмінію при температурі 1600 °C.

Автори розрахунковим методом дослідили рівноважні реакції:



З урахуванням активності компонентів в феросиліції і шлаках вміст алюмінію знаходили за рівнянням:

$$[\text{Al}] = \alpha_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/2} \cdot \alpha_{[\text{Si}]}^{3/4} / K_p^{1/4} \cdot \alpha_{(\text{SiO}_2)}^{3/4} \cdot f_{\text{Al}}.$$

Для вимог постійності вмісту кремнію в феросиліції і заданої температури приведені рівняння має вигляд:

$$[Al] = K' \cdot \alpha^{1/2}_{(Al_2O_3)} / \alpha^{3/4}_{(SiO_2)}$$

Експериментально вивчено вплив температури на вміст алюмінію в ФС75 для шлаків трьох складів. Значення величини B , як впливає з цих даних залежать від складу шлаку.

Для досягнення рівноваги між феросиліцієм і шлаком повинна бути забезпечена необхідна кінетична ситуація, що не менш важливо, чим вибір складу шлаку. Продувка феросиліцію киснем повинна вестися по режиму, завдяки якому не утворюється велика кількість викидів. Так, наприклад, при вдуванні чистого кисню при швидкості $2 \text{ м}^3/\text{хв}$. В феросиліцій масою 8 т з вмістом 1,8 % Al ефект продувки виявляється в ледь помітній циркуляції на поверхні розплаву в ковші. Коливання ковша виявляються через характерний звук. При досягненні визначеного вмісту алюмінію звук припиняється, що є свідомством про відсутність перемішування. Тоді використовують стисле повітря або інертний газ для ліпшого перемішування феросиліцію зі шлаком.

Рафінування феросиліцію TINJECT - способом призводить з використанням суміші кисню і повітря, враховуючі розмір ковша і вміст домішок. Для 8 – тонного ковша через донну фурму вдувається $2,5 - 3,0 \text{ м}^3$ газу за хвилину. Чистий сумарний прибуток від реалізації очищеного по TINJECT - способу феросиліцію складає приблизно 37,42 \$ США за 1 т.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

В результаті проведеної роботи з вивчення впливу технологічних параметрів на вміст алюмінію в феросиліцію марки ФС 75 можна зробити наступні висновки та рекомендації:

1 Основним джерелом глинозему в шихті є коксик і кварцит. Мийка кварцитів, що містять глинисті примазки, знижує вміст алюмінію в сплаві не менше ніж на 0,5%, що рівносильно економії 1% електроенергії.

2 Вміст алюмінію в 75%-ому феросиліцію знижується на 0,7% при заміні в шихті 60% кам'яновугільного коксика нафтовим коксом.

3 Істотним фактором, що впливає на ступінь переходу алюмінію в феросиліцій, є потужність феросплавної печі; зі зростанням середньої фактичної потужності печі вміст алюмінію в сплаві збільшується.

4 Невідповідність розмірів ванни печі до електричної потужності печі для сплаву ФС 75 призводить до того, що метал і шлак виходять повільно, шлак стає в'язок. Все це призводить до підвищення температури в районі льотки і, як наслідок, починають відбуватися реакції відновлення алюмінію.

5 Позапічне рафінування 75%-ого феросиліцію є найбільш дієвим і економічно виправданим фактором, що знижує алюміній в готовому металі. Проведені промислові дослідження по позапічному рафінуванні 75%-ого феросиліцію від алюмінію на АТ «ЗФЗ» показали хороші результати.

6 Обробка рідкого феросиліцію в ковші легкоплавкими синтетичними шлаками, що містять силікати магнію і кальцію, з одночасним барботажем розплаву стисненим повітрям дозволяє знизити вміст алюмінію на 70-75%, що забезпечує залишкову концентрацію його в металі менше 0,5% при виході придатних плавок до 80 %.

7 Рафінування твердими сумішами дає гірші результати (ступінь видалення алюмінію до 60 - 65%), що пояснюється порівняно високою температурою плавлення кожного з компонентів суміші, труднощами у формуванні окислювальних шлаків в ковші і їх низькою окисної здатністю. Отримання 75%-ого феросиліцію з

низьким (до 1,0%) вмістом алюмінію може бути здійснено таким способом за умови попереднього зниження вмісту алюмінію в печі (до 1,2-1,5%) шляхом застосування чистих матеріалів (нафтової або пековий кокс, митий кварцит).

8 Відносно висока ступінь видалення алюмінію (до 64%) має місце при вдуванні в розплав кремнефтористого натрію. Однак через недостатню кількість дослідів цей спосіб вимагає додаткової перевірки.

9 Виявлено, що в інтервалі випробуваних температур (1520-1650 °С) зниження температури металу на випуску (при всіх випробуваних способах) призводить до зниження ступеня видалення алюмінію, що пояснюється підвищенням в'язкості шлаків і зменшенням, внаслідок цього, їх окислювальної здатності. Тому при рафінуванні феросиліцію в промислових умовах необхідно запобігати втратам тепла металом (більш потужною теплоізоляцією ковша, застосуванням кришок, попереднім підігрівом окислювальних шлаків і ковшів).

10 Збільшення відносної ваги твердих сумішей і синтетичних шлаків (в інтервалі 3-15% від ваги металу) підвищує ступінь видалення алюмінію. Подальше збільшення навішування не дає помітних позитивних результатів, так як це призводить до охолодження металу і шлаку.

11 Збільшення тривалості барботажа (в інтервалі продувки 5-20 хв.) також збільшує ступінь видалення алюмінію. При подальшому збільшенні часу барботажа такої закономірності не спостерігається через надмірне охолодження металу і шлаку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Щедровицкий Я. С. Высококремнистые ферросплавы. Свердловск : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. 256 с.
- 2 Беляев А. И., Рапопорт М. Б. Электрометаллургия алюминия. Москва : Металлургиздат, 1950. 186 с.
- 3 Мизин В. Г., Серов Г. В. Углеродистые восстановители ферросплавов. Москва : Металлургия, 1976. 272 с.
- 4 Рысс М. А. Производство ферросплавов. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Металлургия, 1985. 244 с.
- 5 Лурье В. И. Снижение содержания алюминия в 75%-ном ферросилиции: Доклад / Всесоюзное совещание ферросплавщиков. Москва : Металлургиздат, 1963.(том XXXII) С. 50 – 53.
- 6 Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов. Москва : СП Интермет инжиниринг, 1999. 764с.
- 7 Серов Г. В. Использование нефтяного кокса в качестве восстановителя при выплавке 75%-ного ферросилиция: доклад / Всесоюзное совещание ферросплавщиков. Москва : Металлургиздат, 1963. том XXXII с.54 – 59.
- 8 Еднерал Ф. П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. Москва : Металлургия, 1977. 488с.
- 9 Чуйко Н.М., Мошкевич Е.И., Перевязко А.Т., Галицкий Ю.П. Трансформаторная сталь. М.: Металлургия. 1970. - 264с.
10. Власенко В.Е., Фалькевич Э.С., Портной Ю.П., Ткаченко В.Т., Харченко М.Ю. Перспективы применения плазменной плавки для рафинирования кремния от примесей //Там же. — С.75-76.
11. Канаев Ю.П. Опыт повышения качества и расширения сортамента кузнечного высокопроцентного ферросилиция //Сталь. 1999. № 10. - С.30-33.
12. Хитрик С.И., Власенко В.Е., Гасик М.И., Ем А.П., Нефедов Ю.А. Рафинирование 75%-ного ферросилиция от алюминия //Известия вузов. Черная

металлургия. 1962. № 4, - С.45-53.

13. Канаев Ю.П., Молчанов Н.Е. Получение 65%-ного ферросилиция с низким содержанием углерода и хрома для динамной стали //Сталь. 1979. № - С.924-925.

14. А.с. 539979 СССР. Способ получения ферросилиция /Ю.П.Канаев, Н.Е.Молчанов, В.Д.Муковкин и др. //Открытия. Изобретения. 1976. № 47. – С. 96-

15. Хитрик С.И., Ем А.П., Гасик М.И., Деханов Н.М., Волков В.Ф., Кузнецов Л.И., Кравченко В.А., Власенко В.Е., Тонкий Е.Г. Получение 75%-ного ферросилиция с содержанием алюминия менее 1%. //Бюллетень ЦНИИ ЧМ. 1960. № 22, - С.40-43.

16. Кравченко В.А., Серебренников А.А. Рафинирование 75%-ного ферросилиция от алюминия, кальция и углерода в кислой печи //Сталь. 1967. № 12. - С.1097-1099.

17. Хитрик С.И., Власенко В.Е., Гасик М.И., Ем А.П., Нефедов Ю.А. Рафинирование 75%-ного ферросилиция от алюминия //Известия вузов. Черная металлургия. 1962. № 4, - С.45-53.

18. Власенко В.Е. Физико-химические основы окислительного рафинирования 75%-ного ферросилиция от алюминия //Научные труды ДМетИ. выпуск 11, 1963. С.101-109.

19. Канаев Ю.П. Рафинирование ферросилиция сидеритом //Сталь. 1976. № 8 — с 716-717.

20. Грабеклис А.А., Власов Н.Н., Меликаев Н.П., Канаев Ю.П. Использование отвальных шлаков производства ферросилиция //Бюллетень ЦИИ ТЭИ. 1972. № 14 (682). - С.30-32..

21 Хитрик С. И., Деханов Н. М., Власенко В. Е. Внепечное рафинирование 75%-ного ферросилиция // Всесоюзное совещание ферросплавщиков. Москва : Металлургиздат, 1963. том XXXII. С. 47 – 50.

22 Власенко В. Е. Разработка и исследование процесса внепечного рафинирования 75%-ного ферросилиция и передельного силикохрома: Автореферат диссертации. Днепропетровск: ДМИ, 1964. 17с.

23 Авторское свидетельство № 136402 от 03.08.1962г. Внепечная рафинировка 75%-ного ферросилиция / Хитрик С.И., Гасик М.И., Кравченко В.А.

24 Авторское свидетельство № 143822 от 27.01.1962г. Способ получения ферросилиция / Власенко В.Е.

25 Солошенко В. П., Ерко В. И., Лихачев А. Г. Промышленное освоение технологии выплавки 75%-ного ферросилиция в закрытых электропечах / *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2002, № 3. С.24-26.

26 Елютин В. П., Павлов Ю. А. Производство ферросплавов. Москва : *Металлургиздат*, 1957. 256с.

27 Хитрик С. И., Деханов Н. М. Разработка технологии производства 75%-ного ферросилиция с алюминием до 1,0% // *Отчет о научно-исследовательской работе.*- Днепропетровск – Запорожье, 1962. 483с.

28 Рапопорт М. Б. Цветные металлы. Москва : *Металлургиздат*, 1950. 285с.

29 Пономаренко А. Г. Термодинамика металлургических шлаков с учетом их электронного строения: Автореферат докторской диссертации. М.: *Металлургия*, 1976. 25с.

30 Эллиот Д. Ф., Глейер М. Термодинамика сталеплавильных процессов. Москва : *Металлургия*, 1969. 252с.

31 Пономаренко А. Г., Агеев Ю. А., Серов Г. В. Физико-химические условия рафинирования 75%-ного ферросилиция от алюминия // *Производство ферросплавов: Тематический отраслевой сборник*, - М.: *Металлургия*, 1978. с. 36 – 40.

32 Промышленные опыты по внепечному рафинированию 75%-го ферросилиция от алюминия / Г. В.Серов, В. Г. Мизин, Н. В. Толстогузов и др. // *Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов.* Кемерово: Кемеровское книжное издательство. 1969. – С. 210 – 223.

33 Рафинирование ферросилиция от алюминия / В. М. Минаев, А. И. Литвиненко, В. Г. Мизин и др. // *Производство ферросплавов.* Москва : *Металлургия*, 1980. – 8. – С. 54-58.

34 Получение высокочистого ферросилиция в электропечи / Ю.П. Канаев, Н.Е. Молчанов, А.Н. Сидоров и др. //Сталь. – 1987. – 9. — С. 47 — 49.

35 Канаев Ю.П., Молчанов Н.Е. Получение 65%-го ферросилиция с низким содержанием углерода и хрома для динамной стали // Сталь. – 1979. – 12. — С. 924 – 925.