

УДК 669.168

Сиваченко Віктор Михайлович ⁽¹⁾, головний спеціаліст з феросплавного виробництва, кандидат технічних наук
Забудченко Дмитро Вікторович ⁽¹⁾, завідувач лабораторією феросплавного виробництва.
Харченко Олександр Вікторович ⁽²⁾, доцент, кандидат технічних наук
Воденнікова Лариса Володимирівна ⁽²⁾, старший викладач
Кураєв Петро Олександрович ⁽¹⁾, науковий консультант

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ СИЛІКОКАЛЬЦІЮ З ВАПНЯКОВОЇ ПОРОДИ ВАСИЛІВСЬКОГО РОДОВИЩА

⁽¹⁾ ДП «УкрНДІспецсталь», м. Запоріжжя

⁽²⁾ Запорізька державна інженерна академія

Наведено результати лабораторних досліджень з виплавки силікокальцію різними способами з використанням вапнякової породи Василівського родовища та продуктів їх випалення. Встановлено, що зазначену сировину можна рекомендувати для виробництва силікокальцію різних марок.

Ключові слова: силікокальцій, силікотермічний метод, вуглетермічний метод, вапнякова порода, Василівське родовище

Вступ. Для одержання високоякісних сталей, сплавів та чавунів у металургії використовують низку сплавів-модифікаторів, до яких відносять і силікокальцій. Нині виробництво зазначеного сплаву на території України не отримало широкого розповсюдження з низки різних причин, однією з яких є дефіцит вапняків, що спричинено внутрішньополітичною ситуацією у нашій країні: низку родовищ вапняку, що розташовано на Донбасі та в автономній республіці Крим, зараз не розробляють. Така ситуація дає передумови для пошуку нових доступних мінеральних матеріалів, які містять кальцій та є придатними для виробництва силікокальцію. З оглядом на це нами було виконано лабораторну оцінку можливості використання вапнякової породи, що виходить на поверхню у районі смт. Василівка Запорізької області, для виробництва силікокальцію. Ці вапняки-черепашники відносять до прибережно-морських утворень хвилеприбійної зони. Породи належать до групи біоморфного-детритусових несорттованих полідетритових вапняків, названих як сарматські вапняки. На стадії епігенезу вапняки піддавалися інтенсивній перекристалізації пластовими водами. Процес перекристалізації супроводжувався частковим винесенням розчиненого карбонату кальцію. Пласт вапняку-черепашника простягнувся із заходу на схід у центральній частині родовища. Переважна потужність пласта 5...6 м. Природна вологість складає 3,18...22,7 %; об'ємна вага становить 1,43...1,57 г/см³. [1].

Аналіз стану питання. За результатами хімічного аналізу вапняки Василівського родовища мають наступний склад: 48,6 % CaO; 4,7 %

SiO₂, 3,3 % MgO, 1,1 % Al₂O₃, 0,5 % FeO, 0,03 % P. У той же час вапняки Донбасу, які використовують для виробництва силікокальцію, мають 53 % CaO; 3,5 % MgO; до 2,5 % SiO₂ та більше 1,5 % Al₂O₃. Не дивлячись на менший вміст кальцію та більш високий вміст діоксиду кремнію, вапняки Василівського родовища привабливі більш низьким вмістом оксиду алюмінію, що може позитивно впливати на якість силікокальцію, оскільки згідно існуючим нормативним вимогам, вміст алюмінію в сплаві обмежений і не повинен перевищувати 2 %.

Силікокальцій є сплавом кремнію та кальцію (іноді з додаванням заліза – феросилікокальцій), який широко застосовують у чорній металургії для розкислення, десульфурзації та дегазації сталі та чавуну, а також надання модифікаторного впливу на структуру чавуну [2]. Вимоги до хімічного складу силікокальцію наведено у табл. 1.

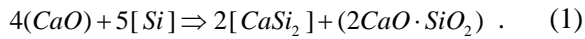
Таблиця 1 - Вимоги до хімічного складу силікокальцію (ГОСТ 4762-71), %

Марка сплаву	Ca, не менше	не більше				
		Fe	Al	C	P	S
СК10	10	25	1,0	0,2	0,02	0,05
СК15	15	20	1,0	0,2	0,02	0,05
СК20	20	15	2,0	1,0	0,04	0,05
СК25	25	10	2,0	0,5	0,04	0,05
СК30	30	6	2,0	0,5	0,04	0,05

За цього часу силікокальцій із вмістом кальцію більше ніж 25 % використовують, в основному, у вигляді порошку (спеціально підготовлена проволочка). Силікокальцій марок СК10, СК15 та СК20 використовують частіше у вигляді шматків.

На практиці силікокальцій одержують двома способами, які різняться поміж собою за видом відновника, що використовують: вуглетермічний і силікотермічний способи [3].

Відносно простим є силікотермічний спосіб одержання силікокальцію. У даному разі як відновник використовують кремній феросиліцію. Тоді відновлення кальцію кремнієм відбувається за реакцією:

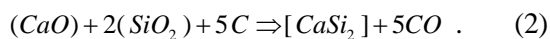


Для виробництва силікокальцію марок СК10 та СК15 використовують феросиліції марок ФС65, що містить 65...70 % кремнію. Силікокальцій марок СК25 та СК30 одержують з використанням феросиліцію марки ФС90.

Виробництво силікокальцію силікотермічним способом здійснюють у електродугових печах сталеплавильного типу. Особливістю таких печей є вугільна футерівка поду та стін, а також досить щільна герметизація плавильного простору печі. Плавлення силікокальцію силікотермічним способом ведуть періодичним процесом з проплавленням всієї шихти та випуском усіх продуктів плавки з печі.

Особливістю виплавки силікокальцію зазначеним способом є те, що за збільшення вмісту кальцію у сплаві більше ніж 20...22 % погіршуються показники його виробництва, оскільки у такому шлаку щільність стає більшою ніж щільність металу, а останній починає спливати на поверхню шлаку та окислюватися. В результаті також різко збільшуються втрати металу зі шлаком у вигляді дисперсних корольків. Окрім того, слід зазначити, що процес виробництва висококремністого феросиліцію (зокрема ФС90), необхідного для виплавки силікокальцію марок СК25 та СК30, є досить енергоємним та коштовним. Саме за таких причин натеper феросиліції марок ФС75 та ФС90 на території України майже не виплавляють. Тому силікотермічним способом найбільш рентабельно виробляти силікокальцій марок СК10 та СК15, де використовують менш дефіцитний феросиліції марки ФС65.

Другим способом виробництва силікокальцію є спільне відновлення кальцію та кремнію з їх оксидів вуглецем. Такий процес називають вуглетермічним. У такому разі відновлення кальцію та кремнію проходить за наступною реакцією:



Вуглетермічним способом можна одержати всі марки силікокальцію, але найбільше розпо-

всюдження цей спосіб отримав для виробництва силікокальцію з високим вмістом кальцію (СК25 та СК30). Як відновники, що містять вуглець, частіше за все використовують суміш коксу, деревного та кам'яного вугілля. Основною сировиною, що містить кремній, є металургійний кварцит. Як сировину, що вміщує CaO , в основному використовують свіже випалене вапно. Проте, є низка робіт, автори яких достатньо ефективно використовували у вуглетермічному виробництві силікокальцію карбонат кальцію (вапняк) [4].

Вуглетермічний процес одержання силікокальцію здійснюють у рудновідновних феросплавних печах з графітовою футерівкою. Такий процес супроводжується достатньо великими витратами електроенергії (11500...12500 кВт·год./т сплаву), що обумовлено потребою створення у ванні печі досить великої температури (до 2000 °С). Процес ведуть безперервно (без повного проплавлення шихти) з періодичним випуском сплаву через льотку.

Таким чином, можна заключити, що за сучасних економічних умов низькопроцентний силікокальцій (марки СК10 та СК15) більш доречно виробляти силікотермічним процесом. У такому разі, орієнтовно, найбільші витрати будуть приходиться на відновник – феросиліції марки ФС65, оскільки витрати електроенергії безпосередньо на виплавляння силікокальцію таким способом складають близько 2500 кВт·год./т сплаву. Виробництво силікокальцію з високим вмістом кальцію вигідніше організувати вуглетермічним процесом. Тоді вартість шихтових матеріалів буде незначною, а більшість витрат буде приходиться на вартість електроенергії.

Результати дослідження. У даній роботі за лабораторних умов було випробувано технологію виробництва силікокальцію як силікотермічним (СК15), так і вуглетермічним (СК25 та СК30) способами з використанням як матеріалу, що містить кальцій, вапнякової породи Василівського родовища.

Цей матеріал являє собою ракушняк, основною мінеральною фазою якого є карбонат кальцію (CaCO_3). Порівняно з природним якісним вапняком у відібраному зразку матеріалу спостерігали підвищений вміст SiO_2 та MgO , про що було вище сказано. Для визначення хімічного складу зразок матеріалу (біля 40 кг) піддавали подрібненню у шоківій дробарці до фракції менше ніж 10 мм після чого виконували усереднення матеріалу методом квартування-конусування до одержання аналітичної проби.

Відібраний матеріал піддавали випаленню у муфельній печі за температури 950...1000 °С на

протязі 2,0...2,5 год. У результаті одержали вапно наступного хімічного складу, %: 83,7 CaO ; 8,1 SiO_2 ; 4,7 MgO ; 1,8 Al_2O_3 ; 0,8 FeO ; 0,05 P .

За хімічним складом одержане вапно відрізняється від вапна, що використовують під час виробництва феросплавів, у гіршу сторону. Під час виробництва феросплавів зазвичай використовують вапняк із вмістом CaO не менше ніж 93 %, а кремнезему - не більше ніж 2 %.

З метою визначення принципової технологічної можливості одержання силікокальцію з вапнякової породи Василівського родовища було виконано дослідні плавки у крупнолабораторній рудновідновлювальній печі з потужністю трансформатора 50 кВА лабораторії феросплавного виробництва ДП «УкрНДІспецсталь». Маса шихтових матеріалів, що проплавляють за одну плавку, складала близько 10 кг. Витрати електроенергії визначали за показами відповідного приладу. Плавку виконували у графітових тиглях на блок (вуглетермічним процесом) та зі зливом продуктів плавки (силікотермічним способом).

Під час досліджень було виконано три серії плавок:

1. Похідну вапнякову породу випалювали у муфелі до одержання вапна, яке сплавили з феросиліцієм ФС65 (68 % кремнію) у заданому співвідношенні, тобто здійснювали силікотермічний процес виплавки силікокальцію з використанням теплоти електричних дуг.

2. Також, як і в першій серії плавок, з похідної породи одержували вапно, що сплавили з кварцитом, коксом та газовим вугіллям у заданому співвідношенні, тобто виконували вуглетермічний процес одержання силікокальцію.

3. Силікокальцій одержували вуглетермічним способом з використанням тих самих шихтових матеріалів, що і в другій серії плавок, тільки замість вапна задавали «сирий» вапняк Василівського родовища.

Перед кожною плавкою готували шихтові матеріали фракції 2...7 мм, дозували у заданому співвідношенні та ретельно перемішували. Залежно від застосованих компонентів шихти загальна маса матеріалів на одну плавку коливалася у межах 9...10 кг. Графітовий тигель перед плавкою розігрівали електричною дугою. Відлік затрат електроенергії на плавку розпочинали одночасно з подаванням шихтових матеріалів до печі. Хімічний склад металу, одержаного у різних серіях плавок, надано у табл. 2.

Під час виплавки силікокальцію силікотермічним способом (серія 1) хід технологічного процесу характеризувався стабільним та рівним

електричним режимом. Температура розплаву перед випуском була досить високою, зафіксовано повний вихід розплаву з печі. У виливниці розділення шлаку та металу було добрим, в шлаці не спостерігали корольки металу. Після остигання шлак розсипався у дрібний порошок. Одержаний метал за своїм хімічним складом (табл. 2) відповідав силікокальцію марки СК15.

Таблиця 2 - Хімічний склад силікокальцію за серіями плавок, %

Серія	Ca	Si	Fe	Al	P	C
1	16,3	59,5	19,0	0,7	0,0023	0,12
2	30,9	63,4	1,2	1,9	0,0027	0,37
3	25,1	62,2	7,0	1,8	0,0300	0,42

Технологічний процес одержання вуглетермічного силікокальцію з використанням вапна (серія 2) також не спричинює особливих складнощів. Схід шихти у печі відбувався рівномірно, виділення газів теж було рівномірним за всією поверхнею колошника. Одержаний метал за своїм хімічним складом (табл. 2) відповідав силікокальцію марки СК30. За витратами електроенергії відмінності режимів майже не спостерігали.

Використання природного вапняку Василівського родовища (серія 3) для виробництва вуглетермічного силікокальцію дещо негативно впливає на технологічний процес плавки порівняно з використанням вапна (серія 2). Це виявлялося у напруженій роботі колошника печі через створення зон спікання шихти. Окрім того, збільшилися витрати електроенергії на ~10 % порівняно з плавкою серії 2. Проте метал, що одержано у результаті плавки, за своїм хімічним складом (табл. 2) відповідав силікокальцію марки СК25.

Висновки та рекомендації.

1. Вапнякові породи Василівського родовища являють собою різновид ракушняку, основною мінералогічною фазою яких є карбонат кальцію. Такі породи відрізняються дещо підвищеним вмістом домішок (SiO_2 , MgO , Al_2O_3). За даними хімічного складу, як похідні породи (48,6 % CaO), так і продукт її випалення (83,7 % CaO) можуть бути використаними для одержання силікокальцію.

2. Випробування процесу виплавки силікокальцію у лабораторній електродуговій печі показало, що використання випаленого вапняку Василівського родовища дозволяє без технологічних ускладнень одержати силікокальцій марки СК15 силікотермічним способом та силікокальцію марки СК30 вуглетермічним способом. Використання безпосередньо похідної породи для виробництва силікокальцію вуглетермічним

процесом потребує виконання більш детальних досліджень та не може бути зовсім виключеним з поля зору, оскільки існує відомий досвід одержання силікокальцію з вапняку.

За попередніми результатами, які висвітлено у даній роботі, вапнякові породи Василівського родовища можна рекомендувати для виробництва силікокальцію різних марок як силікотермічним, так і вуглетермічним способами.

Бібліографічний список

1. **Силікокальцій. Общие технические условия:** ГОСТ 4762-71. – [Чинний від 1973-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 1999. – 5 с. (Межгосударственный стандарт).
2. **Звіт групи експертів АГСС «Незалежна оцінка Державної служби геології та надр України»** від 15.03.2016 р. на 40-й Генеральній Асамблеї Асоціації геологічних служб Європи. – Брюссель, 2016. – 60 с.
3. **Кудрин, В. А.** Внепечная обработка чугуна и стали [Текст] / В. А. Кудрин. – М. : Металлургия, 1992. – 335 с.
4. **Гасик, М. И.** Теория и технология электрометаллургии ферросплавов [Текст] / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – М. : СПб. : Интермет инжиниринг, 1999. – 764 с. – ISBN 5-89594-022-6.
5. **Рябчиков, И. В.** Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов [Текст] / И. В. Рябчиков. – М. : ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.

Сиваченко Виктор Михайлович, кандидат технических наук, главный специалист по ферросплавному производству ГП «УкрНИИспецсталь» (Запорожье, Украина). E-mail: ferro19@ukr.net

Забудченко Дмитрий Викторович, заведующий лаборатории ферросплавного производства ГП «УкрНИИспецсталь» (Запорожье, Украина). E-mail: ferro19@ukr.net

Харченко Александр Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). E-mail: odds@i.ua

Воденникова Лариса Владимировна, старший преподаватель кафедры естественных наук Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). E-mail: larisa.vodennikova@gmail.com

Кураев Петр Александрович, научный консультант ГП «УкрНИИспецсталь» (Запорожье, Украина). E-mail: ferro19@ukr.net

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОКАЛЬЦИЯ ИЗ ИЗВЕСТНЯКОВОЙ ПОРОДЫ ВАСИЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Представлены результаты лабораторных исследований по выплавке силікокальція різними способами с использованием известняковой породы Васильевского месторождения и продуктов их обжига. Установлено, що указанное сырье можно рекомендовать для производства силікокальція различных марок.

Ключевые слова: силікокальцій, силікотермічний метод, вуглетермічний метод известняковая порода, Васильевское месторождение

Sivachenko Viktor, Candidate of Technical Science, Main Specialist on Ferroalloy Production of SE «Ukraine Research and Installed Special Steel Institute» (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: ferro19@ukr.net

Zabudchenko Dmitriy, Head of Laboratory of Ferroalloy Production of SE «Ukraine Research and Installed Special Steel Institute» (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: ferro19@ukr.net

Kharchenko Alexander, Candidate of Technical Science, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: odds@i.ua

Vodennikova Larisa, Senior Teacher of Department of Natural Sciences, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: larisa.vodennikova@gmail.com

Kuraev Peter, Scientific Consultant of SE «Ukraine Research and Installed Special Steel Institute» (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: ferro19@ukr.net

STUDY OF POSSIBILITY MAKING CALCIUM-SILICON FROM LIMESTONE ROCK OF VASILEVSKY FIELD

Results over of laboratory researches are brought from smelting of calcium-silicon in number of different ways with the use of limestone breed of Vasilevsky field and products of their burning. It is set that the mentioned raw material can be recommended for the production of calcium-silicon of different brands.

Keywords: calcium-silicon, silicothermal method, carbonothermal method, limestone rock, Vasilevsky field

Стаття надійшла до редакції 12.03.2018 р.
Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий