

## ВЫПЛАВКА ФЕРРОСИЛИЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В ШИХТЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

*Анотація. Було проаналізовано та узагальнено сучасний стан питання технології виплавки ферросиліцію із залученням у виробництво відновлювальних сумішей замість кокса-горіха. Було наведено результати промислових випробувань виплавки ферросиліцію марки ФСБ5 із використанням відновлюючих сумішей, що містять окрім кокса-горіха антрацит та довгополумене вугілля.*

*Ключові слова: ферросиліцій, кокс-горіх, відновлююча суміш, антрацит, довгополумене вугілля.*

Традиционная технология выплавки ферросилиция всех марок предусматривает использование в шихте кварцита, коксика-орешка и стальной стружки. Многолетняя практика производства ферросилиция в мощных ферросплавных закрытых печах с учетом постоянного исследования и совершенствования технологии, включая подготовку шихтовых материалов, выбор рациональных электрических и газодинамических режимов плавки, позволили к настоящему времени стабилизировать весь комплекс параметров производства ферросилиция, конкурентоспособного на международных рынках.

Вместе с тем постоянный рост цен на коксик-орешек и электроэнергию обуславливают необходимость продолжения активного поиска путей снижения себестоимости ферросилиция. Одним из направлений решения задачи повышения эффективности выплавки ферросилиция, как и других ферросплавов, является использование в шихте восстановительных смесей состоящих из коксика-орешка антрацита самостоятельно или в смеси с другими каменными углями [1].

Постановка задачи вовлечения в технологию производства ферросплавов и, в частности, ферросилиция, антрацита, каменных углей в текущее время приобрела особую актуальность [2].

В ретроспективе актуальность решения этой задачи обсуждалась в ряде монографий [3, 4] и научно-технических статьях. Однако широкого опытно-промышленного освоения и, тем более, постоянного использования антрацита самостоятельно или в смеси с каменными углями различных марок взамен части кокса-орешка, не было. Несомненно, что металлургический кокс соответствует сложившимся требованиям к углеродистому восстановителю для выплавки ферросилиция, а именно: подходящими значениями удельного электросопротивления, пониженной склонностью к графитации при температурах процесса получения ферросилиция, широко развитой пористостью для возможно полного «улавливания» монооксида кремния и др.

Антрациты, как и каменные угля, также имеют ряд присущих им отличительных физических и физико-химических свойств, что позволяет в нынешних условиях рассматривать их как компоненты шихты для выплавки ферросплавов. Одной из преград более широкого использования антрацита при выплавке ферросилиция в смеси с коксиком-орешком является сложившееся у некоторой части исследователей, технологов ферросплавного производства негативное отношение к нетрадиционным видам углеродистых восстановителей. Как правило, это отношение оправдывается сложной зависимостью изменения удельного электросопротивления антрацитов с повышением температуры, склонностью их к графитации, низкой пористостью и др. Вместе с тем, практически не уделяется внимание изучению комплекса свойств различных антрацитов, каменных углей, (например, петрографических характеристик органического вещества ископаемых углей), учет которых позволил бы на научной основе провести выбор наиболее подходящих видов и марок твердых угольных восстановителей.

Следует особо отметить, что термин антрацит охватывает совокупность высокометаморфизованных ископаемых углей различного происхождения (регионально-метаморфизированного, термально-контрактного), образованных влиянием процессов динамометаморфизма [5].

Антрациты Донецкого бассейна отличаются своеобразием не только по петрографическому составу (повышенное содержание витринита до 95%), содержанию серы, но и составу золы (высокое содержание оксидов железа, кальция и магния). Катионы этих метал-

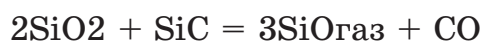
лов, а также Na и K оказывают интенсифицирующее действие на процессы восстановления кремния углеродом. Относительно низкое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе золы, способствует получению ферросилиция с меньшей концентрацией алюминия.

Для выбора антрацита как восстановителя, особенно важно располагать данными о петрографическом составе органического вещества. По данным института «ВНИГРИуголь» петрографический состав донецкого и горловского (Россия) антрацитов существенно различаются, что следует из приведенных ниже данных (в мас. %) [5, 6]:

Антрацит	Витринит, VA	Семивитринит, SV	Интертинит, I
Донецкий	86,3	3,4	8,3
Горловский	51,8	26,7	20,0

Причем витринит антрацитов также существенно отличается от витринита каменных углей. Важным показателем свойств антрацитов является состав органических микрокомпонентов и, в частности, группы графинита, которые бывают мелкозернистыми, мелкокристаллическими и др., что в определенной мере определяет склонность антрацитов к графитации.

Отмечают, что карбид кремния, образовавшийся как промежуточный продукт восстановительного процесса в системе Si-O-C при использовании различных видов углеродистых восстановителей и, следовательно, различного петрографического состава органического вещества, имеет также различную реакционную способность в реакциях его взаимодействия с SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>газ</sub>



что в значительной мере определяет температурно-временные условия процесса получения ферросилиция.

Важнейшей термодинамической характеристикой ископаемых углей является теплота (энтальпия) их образования. По данным [7] численные значения величин теплоты образования в ряду метаморфизма углей позволяет получать информацию о процессах, протекающих при метаморфизме твердых горючих ископаемых и при использовании их в качестве энергоносителей или восстановителей в ферросплавном производстве.

В соответствии с законом Гесса теплота образования угля  $\Delta H_{обр.уг.}^o$  равна теплоте образования продуктов сгорания  $\Delta H_{обр.пр.}^o$  за вычетом теплоты его сгорания  $\Delta H_{сгор.уг.}^o$ , или

$$Q_{обр.уг.} = \sum V_i Q_i^o - Q_S^{daf},$$

где  $V_i$  - стехиометрические коэффициенты для продуктов сгорания угля;  $Q_i^o$  - стандартные теплоты сгорания С, Н, N и S;  $Q_S^{daf}$  - удельная высокая теплота сгорания сухого беззольного топлива (в МДж/кг).

Авторы [6] разработали методику и рассчитали величину  $Q_{обр.уг.}$  для ископаемых углей различной степени метаморфизма Кузбасса.

$$Q_{обр.уг.} = - 10,5C_5 + 0,0045 C_4 - 0,789 C_3 + 69,481 C_2 - 3048,9 C + 53382,$$

$$Нат/Сат = 3,945C_2 - 2,0459 C + 0,0893.$$

Ими было установлено, что с увеличением содержания органического углерода в углях теплота образования их уменьшается, а с ростом атомного отношения Нат/Сат повышается.

Кинетику и механизм восстановления кремния из кварцита Банического месторождения (Украина) исследовали [8] при использовании различных восстановителей в интервале температур 1473-2273 К при мольном соотношении  $SiO_2:C=1:2$ . Результаты изменения скорости процесса восстановления  $SiO_2$  углеродом различных восстановителей при 1823-1973 К аппроксимированы уравнением

$$V = K \cdot C_{SiO_2}^n,$$

где  $V$  - скорость расщепления;  $K$  - константа скорости реакции, (размерность  $ккал \cdot моль^{-1} / (RT)$ ),  $n$  - порядок реакции.

В промышленных опытах выплавки кристаллического кремния в печах Иркутского и Братского алюминиевых заводов использовали стандартную шихту (100 кг кварцита, 21 кг древесного угля, 10 кг нефтекокса, 35 кг каменного угля и 64 кг щепы) и четыре опытные шихты, в которых количество каменного угля поддерживали как и в базовой шихте 35 кг, а нефтекокс частично заменяли ангарским полукоксом. Подтверждено, что все опытные шихты с каменным углем и полукоксом позволили повысить извлечение кремния на 1,0-1,2% и снизить удельный расход электроэнергии на 5,8%. Увеличение доли ангарского полукокса в навеске сверх 13,3 кг при использо-

вании низкосортных кварцитов Антоновского месторождения (Россия) приводило к ухудшению качества выплавляемого кремния. Таким образом, применение каменного угля в составе шихты для выплавки кристаллического кремния до 35 кг на 100 кг кварцита обеспечивает улучшенные показатели производства кристаллического кремния.

Приведенные выше и другие особенности петрографического состава органического вещества ископаемых углей, в значительной мере определяют их термодинамические характеристики, физические свойства и, в конечном счете, их свойства как углеродистых восстановителей. В связи с этим решение проблемы вовлечения антрацита, каменных углей в аспекте фундаментальных исследований их природы находится в начальной стадии. Наряду с изучением означенных выше проблемных задач, не менее важными являются теоретические и экспериментальные исследования обоснования грансостава кварцита, коксика и антрацита (длиннопламенного угля), чтобы обеспечить требуемое электрическое сопротивление содержимого ванны печи, достаточную газопроницаемость и высокое извлечение кремния в ферросилиций.

Промышленное освоение технологии выплавки ферросилиция было начато с замены в составе колоши шихты коксика-орешка антрацитом в количестве 30% (102 кг коксика; 42 кг антрацита) и 20% (120 кг коксика и 27 кг антрацита). Антрацит и коксик характеризовались переменным гранулометрическим составом, что следует из приведенных ниже данных (мас.дол, %) [9]:

Таблица

Фракция, мм	+25	20-25	16-20	10-16	6-10	-6
Антрацит	10,1-44,9	8,4-17,3	15,7-27,4	19,1-48,7	1,9-8,9	3,2-7,3
Коксик	-	0,3-1,4	4,4-20,1	55,8-67,1	11,3-26,4	4,2-13,3

Антрацит имел следующий состав: углерод 80,3%, летучие 3,4%, сера 1,8%, зола 14,5%. Из-за вынужденного простоя печи по причине отключения провести плавки с 30% антрацита с составлением баланса не представилось возможным. Поэтому плавки ферроси-

лиция в опытный период велась с 20% антрацита взамен коксика. Результаты опытно-промышленной кампании подтвердили принципиальную возможность частичной замены коксика антрацитом. Для улучшения технологического процесса рекомендовано проведение дальнейших опытов с использованием смеси антрацита с длиннопламенным углем улучшенного грансостава.

Опытно-промышленная кампания выплавки ферросилиция ФС65 с частичной заменой коксика донецким антрацитом марки АМ и длиннопламенным углем марки ДПМ проведена на ПАО «ЗФЗ» в цехе 4 на печи № 34. Составы углеродистых восстановителей и фактическое соотношение твердого углерода, вносимого каждым видом восстановителя, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы коксика, антрацита и длиннопламенного угля и соотношение восстановителей по твердому углероду (в мас.%)

Восстановитель	Ств	Летучие	Сера	Зола	Влага	Использование восстановителя по твердому углероду
Коксик	83,4	2,5	1,6	12,5	17,9	72,3
Антрацит	86,3	4,3	1,8	7,2	4,6	14,9
Длиннопламенный уголь	52,7	42,0	1,0	4,3	14,7	12,8

Грансостав углеродистых восстановителей свидетельствует, что антрацит поступал с меньшей долей фракции +25, хотя количество мелкой фракции минус 6 колебалось от 3,9% до 31%. Относительно много фракции (плюс 25) имелось в длиннопламенном угле.

В период проведения опытно-промышленной кампании технологический процесс характеризовался следующими показателями: устойчивая токовая нагрузка и посадка электродов 2,6-2,8 м; равномерный сход шихты, нормальная работа газовых трактов газоочистки; удовлетворительная жидкоподвижность шлака и нормальный выпуск его из ванны печи; в системе газоочистки и радиальных отстойниках пенистых осадков не наблюдалось.



Основные технико-экономические показатели производства ферросилиция ФС65 в опытную кампанию в сравнении с базовым периодом приведены в табл.2.

При анализе данных табл.2 следует учитывать, что за базовый период приняты данные работы этой же печи № 34 (цеха № 4) в более ранний период. Поэтому несколько меньшая фактическая мощность печи и соответственно производительность не является предметом обсуждения, тем более, что фактическая производительность печи на 1000 кВт составила 3,14 т (опытный период) и 3,12 т (базовый период), т.е. практически была одинакова. Удельный расход электроэнергии в опытный период составил 7643 кВт.ч/т и в базовый 7685,1 кВт.ч/т. Недостаточное фактическое количество суммарного углерода в опытный период 783,3 кг/т против 822,7 кг/т (базовый период) обусловлено большим угаром длиннопламенного угля на колошнике печи, что потребовало корректировки навески смеси восстановителей.

Таблица 2

Технико-экономические показатели выплавки ферросилиция марки ФС65 в опытный (ОП) и базовый (БП) периоды

Наименование показателей	Единица измерения	Значение показателя	
		БП	ОП
Продолжительность периода	сут.	20,9	19,76
Фактическая мощность печи	кВт	17645,1	17201,42
Фактическая производительность	т/сут	55	51,2
Фактическая производительность	т/1000 кВт	3,12	3,14
Удельные расходы материала:	кг/баз.т		
кварцит		1655,2	1653,3
коквик		822,7	559
антрацит		-	111,1
длиннопламенный уголь		-	156,2
Всего восстановителя		822,7	826,3
Всего восстановителя по		653,0	644,8

Ств			
стальная стружка		369,8	352,0
окалина		11,6	49,8
отходы		35,2	35,2
электродная масса		30,9	32,3
Удельный расход электро- энергии	кВт.ч/баз.т	7685,1	7644,6
Извлечение кремния	%	86,8	86,8
Всей шихты в факт.сутки	т	169,73	160,75
Удельный расход шихты	т/1000 кВт	9,62	9,34

По разработанной технологии за 9 месяцев (февраль-октябрь 2001г.) использовано 2133 т антрацита и выплавлено 31434 т ферросилиция марки ФС65, по всем показателям удовлетворяющего нормам межгосударственного стандарта ГОСТ 1415-93.

Таким образом, промышленная кампания выплавки ферросилиция ФС65 подтвердила возможность использования в шихте антрацита и длиннопламенного угля взамен части коксика. С учетом меньшей стоимости антрацита и длиннопламенного угля, примерно на 30% в сравнении с коксиком, применение более дешевой смеси углеродистых восстановителей позволило снизить себестоимость ферросилиция.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.Зубов В.Л., ОвчарукА.Н., Гасик М.И. Физико-химические свойства, структурные характеристики углеродистых восстановителей и их применение при выплавке ферросилиция. Днепропетровск. – ГНПП «Системные технологии». – 2001. – 144с.
- 2.Развитие технологии выплавки ферросилиция на ОАО «Кузнецкие ферросплавы»/С.Ф.Павлов, И.М.Кашлев, В.Н.Толстогузов, К.И.Кравцов, А.В.Астахов// «Сучасні проблеми металургії» Том 6. Прогресивні енерго- і ресурсозберігаючі технології та обладнання в електротермії ферросплавів. Днепропетровск, «Системные технологии». 2003. – С.215-220.
3. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов: Пер. с нем.- М.: Metallurgia. – 1976. – 480с.
- 4.Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. М.: Metallurgia. – 1976. – 272с.



5. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование./Справочник. М.: Недра. – 1994. – 254с.
- 6.Бычев Р.М., Петрова Г.И., Бычев М.И. Теплота образования углей// Химия твердого топлива. - 2001. №5. – С.34-41.
7. Толстогузов Н.В. О режиме углерода при плавке ферросилиция в мощных рудно-термических печах//Изв. высш. учебн. заведений. Черная металлургия. – 1992. - №4. –С.19-21.
8. Ратманов А.В. Интенсификация процесса выплавки кремния при использовании продуктов термической обработки каменных углей. Автореферат канд. диссертации. Иркутск. – ИПИ. – 1990. – 19с.
- 9.Промышленное освоение технологи выплавки ферросилиция с заменой в шихте коксика антрацитом и длиннопламенным углем/В.Л.Зубов, В.Д.Белан, Ю.А.Голов, А.Л.Фишман, Г.И.Быков, М.И.Гасик, А.Н.Овчарук// Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002.- №1. – С.21-25.