

В.В. Перескока, Л.В. Камкина, Р.В. Анкудинов, Я.В. Стомба,  
Н.А. Колбин

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ  
«МЕТАЛЛ-ШЛАК-ГАЗ» ПРИ ПОЛУЧЕНИИ  
НИЗКОКРЕМНИСТОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ**

*Аннотация. Исследованы вторичные материалы (хвосты обогащения и вскрышная порода) как перспективные материалы для получения низкокремнистого ферросилиция. С использованием программ для термодинамического моделирование обосновано поведение элементов и их соединений в восстановительных условиях для получения данного продукта.*

*Ключевые слова: низкокремнистый ферросилиций, распределение элементов, термодинамика, фазовое равновесие.*

**Введение.** Интерес к вторичному сырью и проблеме ресурсосбережения приводит к активному исследованию отвалов и хранилищ техногенных материалов, разработке технологий их подготовки и переработки. Для этого необходимы комплексный анализ вторичных материалов, возможность их подготовки и использования, теоретическая оценка предполагаемого способа переработки.

**Постановка задачи исследования.** На долю черной металлургии приходится около 3,6 млрд.т. твердых отходов промышленного производства, а на протяжении последних десяти-двадцати лет активно проводятся исследования техногенных месторождений Криворожского бассейна, т.к. в его отвалах содержится, по разным оценкам, от 10 до 13 млрд. т. вскрышных пород, а в хвосто-хранилищах – от 4 до 6 млрд.т. отходов обогащения бедных железных руд [1]. По результатам работы авторов [2], вовлечение в переработку вторичных железосодержащих хвостов и вскрышных пород дает возможность получения дополнительного высоко-качественного гематитового концентрата и железо-кремний-содержащего полупродукта для металлургической промышленности.

---

© Перескока В.В., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В., Стомба Я.В., Колбин Н.А., 2013

Исследования проведенные в работах [1-4] показали, что лежащие железосодержащие хвосты, как горно - обогатительного так и металлургического производства являются высококачественным минеральным сырьем.

**Целью** исследования является теоретическое обоснование возможности получения заданного продукта – низкокремнистого ферросилиция с использованием в качестве кремнийсодержащего компонента – вскрышной породы, железосодержащего – магнетитового концентрата хвостов обогащения и коксика в качестве восстановителя.

### Основная часть

Для разработки технологии использования техногенных материалов необходимы данные об их химическом, минералогическом и гранулометрическом составе. Гранулометрический и химический составы отходов обогащения железных руд, полученных на горно-обогатительных комбинатах по данным [4], представлены в табл.1 - 2.

Таблица 1

Гранулометрический состав хвостов обогащения руд [4]

Класс, мм	1-3	0,8- 1	0,6- 0,8	0,4- 0,6	0,3- 0,4	0,2- 0,3	0,14- 0,2	0,1- 0,14	0,07 -0,14	0,07
Выход, %	1,0 - 7,0	0,7 - 17,0	0,6- 17, 0	2,7- 18, 0	1,6- 18,0	7,0- 16, 0	5,0- 24,0	4,5- 16,0	4,0- 16,0	28,0- 83,0

Таблица 2

Химический состав отходов обогащения железных руд, % [4]

Fe <sub>общ.</sub>	9,8 – 15,2	MnO	0,03 – 0,2
FeO	1,22 – 12,6	P	0,007 – 0,177
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,49 – 14,69	S	0,022 – 0,184
SiO <sub>2</sub>	62,76 – 74,65	TiO <sub>2</sub>	0,05 – 0,057
CaO	0,7 – 3,67	CO <sub>2</sub>	3,15 – 7,89
MgO	2,47 – 5,54	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0,3 – 1,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81 – 2,8	п.п.п.	2,42 – 11,3

Насыпная плотность вскрышной породы составляет 3,5 - 3,7 г/см<sup>3</sup>, содержание Fe<sub>общ.</sub> составляет 50-55% и кремнезема 15-25% (табл. 3).

Химический состав вскрышных пород, %

№ п/п	Fe <sub>общ.</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	P
1.	50,10	71,07	0,45	0,67	0,55	0,64	26,04	0,011	0,027
2.	56,87	80,74	0,45	0,41	0,58	2,01	13,83	0,045	0,049
3.	52,41	74,11	0,68	0,54	0,52	0,57	22,52	0,017	0,026

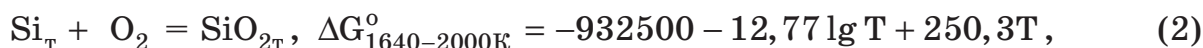
Результаты исследований химического, фазового и гранулометрического состава хвостов обогащения и вскрышных пород показали, что они состоят из зерен рудных и нерудных минералов и их сростков. Основной железосодержащий минерал в них - гематит, а нерудные минералы железистых кварцитов представлены кварцем и силикатами железа. Такой состав отходов позволяет сделать допущение о возможности их применения в металлургическом переделе в качестве железо- и кремнийсодержащих составляющих шихтовых материалов.

#### Термодинамический анализ системы «Fe-Si-O-C»

При использовании в шихте для сплавов кремния железной руды или железистых кварцитов опережают развитие процесса плавления шихты, а не восстановление. Действующая технология выплавки ферросилиция предусматривает использование в шихте кварцита, кокса и металлического железа (стружки). Целесообразно введение в шихту губчатого железа, получаемым прямым восстановлением [9]. Общее окускование измельченных материалов шихты для выплавки ферросилиция может менять кинетические условия протекания реакций общего восстановления окислов железа и кремния и соотношение звеньев в известных схемах механизма реакций восстановления.

В системе «Si – O» известные химические соединения SiO<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и SiO. При нормальных условиях стабильным являются SiO<sub>2</sub> и SiO. Зависимости изменения энергии Гиббса реакций образования SiO<sub>2</sub> при взаимодействия кремния в разном агрегатном состоянии с кислородом от температуры описывается выражением (Дж/моль) [11]:

$$\text{Si}_T + \text{O}_2 = \text{SiO}_{2T}, \Delta G_{298-1640\text{K}}^0 = -883500 - 12,56 \lg T + 219,7T, \quad (1)$$



Схематично процесс получения ферросилиция может быть описан реакцией



где  $a_{\text{Si}}$  - активность кремния в насыщенном углеродом растворе Fe-Si- $C_{\text{нас}}$ . Изменение энергии Гиббса последней реакции при постоянной температуре и давлении определяется активностью кремния в сплаве, которая, в свою очередь является функцией концентрации кремния в ферросилиции.

Для анализа фазовых превращений в системе «Fe-Si-O-C» учитывают такие реакции:

восстановление  $\text{SiO}_2$  углеродом до  $\text{SiO}_{\text{газ}}$ :



восстановление  $\text{SiO}_2$  карбидом кремния до  $\text{SiO}_{\text{газ}}$ :



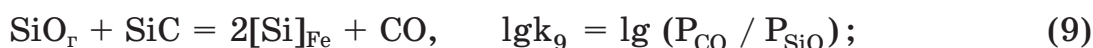
восстановление  $\text{SiO}_2$  углеродом до SiC:



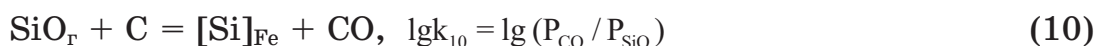
взаимодействие  $\text{SiO}_2$  и C  $[\text{Si}]_{\text{Fe}}$  с образованием  $\text{SiO}_T$ :



взаимодействие  $\text{SiO}_T$  с  $\text{SiC}_T$  с получением Si, растворенного в железе:



восстановление Si с  $\text{SiO}_T$  углеродом с получением кремния, растворенного в железе:



Известно, что оксиды железа легко восстанавливаются как углеродом и его монооксидом, так и окисью кремния, кремнием и его карбидом. Восстановление оксидов железа и его силикатов завершается при  $T \ll 1500 \text{ K}$ , что свидетельствует о их нестойкости. Практически невозможно и взаимодействие железа с  $\text{SiO}_2$ . При температурах производства стойкие только растворы кремния в железе и силициды  $\text{FeSi}$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ . Силициды железа легкоплавкие и в жидком состоянии полностью взаиморастворимы. Физико-химические свойства

таких расплавов меняются сравнительно монотонно и зависят только от концентрации кремния и температуры. Во всем диапазоне концентраций их можно характеризовать активностью кремния.

#### **Обсуждение основных результатов исследования.**

В электрических печах выплавляют ферросилиций разных марок с содержанием кремния 18 – 50 и 60 – 95%. Выплавляют ферросилиций из шихты рудной, в состав которой входят кварциты, которые содержат больше 95%  $\text{SiO}_2$ , меньше 0,02%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и как можно меньшее количество шлакообразующих примесей (глинозема). В качестве восстановителя при выплавке 45- и 75%-го ферросилиция применяют металлургический коксик кусками размером 10 – 25 мм [8], который должен удовлетворять следующим требованиям: содержание серы <2,0 %, золы <10,5 %; влаги <10 %.

Так как после переработки вскрышных пород, железистых кварцитов и других отходов производств получаем концентрат с высоким содержанием кремния и железа, целесообразно изучить возможность их использования для получения ферросилиция. Авторы работы [10] использовали для получения ферросилиция хвосты обогащения железистых кварцитов Ново-Криворожского горно-обогатительного комбината. Применение хвостов обогащения железистых кварцитов при выплавке ферросилиция позволяет, благодаря отсутствию в шихте стальной стружки, получать в сплаве в два-три раза меньше вредных для сплава примесей (марганца, хрома, титана, меди и др.), что очень важно для повышения качества электротехнических и других сталей.

Проведена оценка возможности получения низкокремнистого ферросилиция на основании расчета материального баланса плавки и программ термодинамического моделирования «Оракул» и HSC Chemistry 5.11. При исследовании использовали вскрышную породу и магнетитовый концентрат хвостов обогащения Криворожского бассейна, химический состав указан в таблице 4.

Проанализирована возможность образования карбидов и силицидов в железо-углеродистых системах. В системах  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{C} - \text{C}$ ,  $\text{SiO} - \text{Fe}_3\text{C} - \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{C} - \text{FeO} - \text{C}$  вероятность начала образования силицидов железа меняется в следующей последовательности  $\text{Fe}_3\text{Si} > \text{Fe}_5\text{Si}_3 > \text{FeSi} > \text{Si}$  (рис.1-2). Найденная закономерность объясняется

увеличением в силициде частиц более легковосстановимого Fe по сравнению с Si.

Таблица 4

Химический состав исходных материалов, %

Соединения	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	P	S
Концентрат хвостов обогащения	58.11	28.22	8.94	-	0.68	1.68	-	-	-
Вскрышная порода	48.7	2.2	46.1	0.47	-	0.15	0.075	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.066	0.016

Проведена оценка получения низкокремнистого ферросилиция с использованием вскрышных пород и концентрата из хвостов обогащения на основе расчета материального баланса по методики [12]. Показано, что для получения 1т сплава, состава 10% Si; 1,2% C, 82% Fe; 0,15% P; 0,2 % Al; 3% Mn, необходимо 568,9 кг вскрышной породы, 1137,8 кг концентрата хвостов обогащения и 578,25кг восстановителя – коксика.

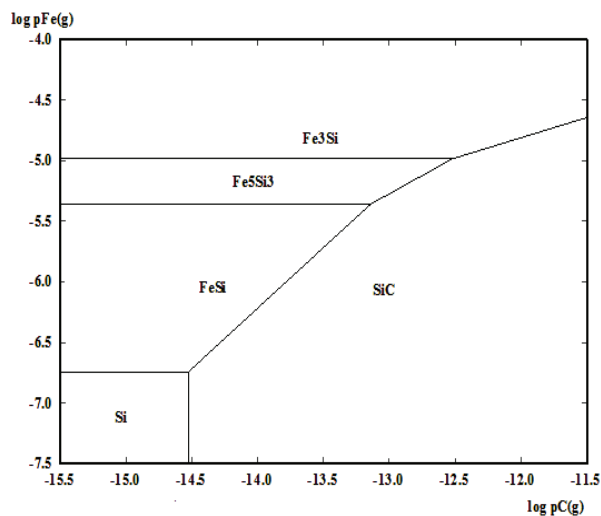


Рисунок 1 – Диаграмма фазовой стабильности соединений системы Si – Fe - C при температуре 1500°С

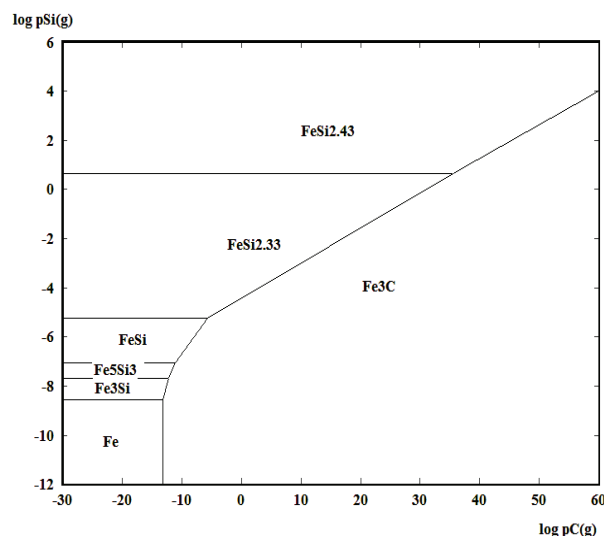


Рисунок 2 – Диаграмма фазовой стабильности соединений системы Si – Fe - C при температуре 1500°С

Проведены расчеты равновесия системы «металл-шлак-газ». В табл. 5-6 приведены расчетные равновесные значения активности компонентов.

Таблица 5

Равновесное значение активностей элементов металлической системы

$\lg a_i$ T, К	Fe	Al	Si	Mn	Mg	Ca	P	S	C	O
1300	-0.25	-4.51	-1.97	-3.84	-5.52	-8.59	0.315	-3.12	1.194	-5.44
1400	-0.25	-3.53	-1.77	-3.81	-4.31	-6.96	0.197	-4.00	1.029	-5.28
1500	-0.25	-3.12	-1.60	-3.80	-3.40	-5.75	0.079	-4.77	0.874	-5.12
1600	-0.24	-2.99	-1.46	-3.79	-2.68	-4.80	-0.02	-5.45	0.739	-4.98
1700	-0.24	-2.92	-1.32	-3.78	-2.07	-4.06	-0.12	-6.04	0.621	-4.86

С использованием программы HSC Chemistry 5.11 установлены возможные соединения в равновесном состоянии.

Таблица 6

Равновесное значение активностей соединений шлаковой системы

$\lg a_i$ T, К	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1300	-4.91	-2.64	-1.92	-4.66	-0.82	-2.62	-27.6
1400	-4.99	-2.83	-2.78	-5.06	-0.42	-1.83	-27.6
1500	-5.05	-3.89	-3.53	-5.40	-0.23	-1.35	-27.5
1600	-5.11	-5.31	-4.21	-5.71	-0.14	-1.07	-27.5
1700	-5.16	-6.70	-4.83	-6.0	-0.11	-0.93	-27.5

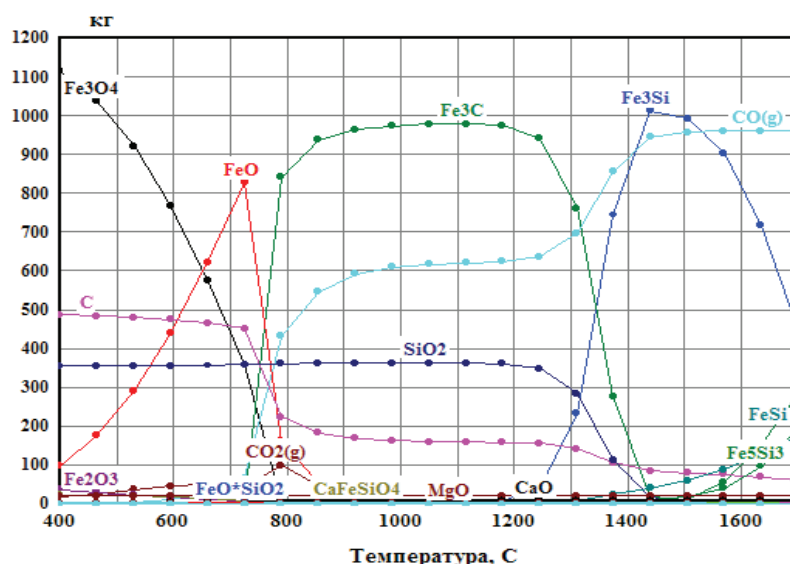


Рисунок 3 – Равновесное распределение компонентов системы «металл-шлак-газ» при получении низкокремнистого ферросилиция

При исследовании процессов совместного восстановления вскрышной породы и магнетитового концентрата «хвостов» обогаще-



ния в интервале температур 1000 - 1800°C выделены области температур, соответствующие поэтапному развитию процесса получения ферросилиция. Первые частицы сплава образуются при 1200°C и при дальнейшем увеличении температуры идет перераспределение элементов железа и кремния в соединениях  $Fe_3Si$  –  $FeSi$ -  $Fe_5Si_3$ , в шлаковую фазу переходят образованные при процессе восстановления сложные соединения ( $CaFeSiO_4$ ,  $FeSiO_3$ ).

**Выводы:** Анализ химического, фазового и гранулометрического состава хвостов обогащения и вскрышных пород показал, что основным железосодержащим минералом является гематит, нерудные минералы представлены кварцем и силикатами железа. Значительное содержание железа в хвостах обогащения позволяет получить концентрат с массовой долей железа – от 66,51 до 67,46%, а содержащийся во вскрышной породе  $SiO_2$  в пределах 15-45% представляет интерес для возврата в производство в качестве кремнийсодержащего компонента шихты при получения ферросилиция.

Анализ поведения элементов и соединений выбранных вторичных материалов на основании рассчитанных равновесных значений активностей и равновесного распределения компонентов при восстановлении углеродом в интервале температур 1200 - 1800°C, подтверждает целесообразность использования вскрышной породы и хвостов обогащения в качестве заменителей кварцита и железной стружки при получении низкокремнистого ферросилиция. При этом показано, что полученный сплав содержит минимальное количество примесей, но следует отметить при этом несколько увеличенный расход коксика.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко С.В. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов горно-обогатительных комбинатов Украины //С.В. Бондаренко, В.В. Моисеенко, Г.Н.Бондаренко// Вопросы химии и химической технологии.- 2003.- Вып.№5. - С. 29-32.
2. Долгова Т.І. До вирішення проблеми переробки лежалих хвостів хвостосховищ Кривбасу // Т.І. Долгова, Н.А. Сметана // Науковий вісник НГУ.- № 7-8.- 2010. – С.92-96.
3. Євтехов В.Д. Розробка технології збагачення залізовміщуючих відходів Валявкінського техногенного родовища // В.Д. Євтехов, К.В. Ніколаєнко, В.В. Філенко, І.О. Білеко // Вісник КТУ, Технічні науки. - вип. 25. – 2010.



4. Бондаренко Г.Н. Использование отходов горно-обогатительных комбинатов Кривбасса для получения железорудных концентратов и строительных материалов // Г.Н. Бондаренко, Т.Н. Галич, Л.П. Скородумова // Комплексное использование руд черных металлов. Тематический отраслевой сборник.-1975.- С.80-83.
5. Євтехов В.Д. Техногенні поклади Кривбасу як комплексна мінеральна сировина / Техногенно - екологічна безпека регіонів як умова сталого розвитку України // В.Д. Євтехов, І.А. Федорова// Матеріали другої науково-практичної конференції Львів: Товариство “Знання” України.- 2002.- С. 29-30.
6. Евтехов Е.В. Влияние условий складирования хвостов на качество техногенных железных руд Криворожского бассейна // Е.В. Евтехов // Геолого-мінералог. Вісник КТУ. - 2004. - №1(11). - С. 31-39.
7. Барышников В.Г. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. Т. 2. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос// В.Г. Барышников, А.М.Горелов, Г.И.Папков и др.. — Москва: Экономика, 1986. — 344 с.
8. Евтехов В.Д. Минералого-технологическое обоснование повторной переработки тонкозернистых отходов обогащения гематитовых руд Криворожского бассейна / В.Д. Евтехов, С.Э. Киринос, Т.В. Беспояско // Геолого-мінералогічний вісник. – 2006. – № 1 (15). С. 61-65.
9. Гасик М. И. Теория и технология производства ферросплавов: Учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев, Б. И. Емлин. – М: Металлургия, 1988. – 784 с.
10. Чайченко А.А. Особенности восстановления оксидов железа при выплавке ферросилиция на брикетах из железистых кварцитов и газового угля / А.А. Чайченко и др. // Сталь. – 1974. – №12 – С. 1099 – 1103.
11. Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция / М.И. Гасик, В.Л. Зубов - Днепропетровск: Системные технологии, 2002. - 704 с.
12. Еднерал Ф.П., Филиппов А.Ф. Расчеты по электрометаллургии стали и ферросплавов. – М.: – Metallurgizdat. – 1963. – 230 с.