

УДК 669.18.04:669.89

*к.т.н. Куберский С. В.,
к.т.н. Проценко М. Ю.,
Воронько М. И.,
Белан И. А.
(ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР)*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДУГОВОГО ГЛУБИННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ ПЕСКА В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ РАСПЛАВЫ

Проанализированы параметры, влияющие на извлечение кремния из кремнийсодержащих материалов. Рассчитана теоретическая температура начала восстановления кремния при различном давлении в зоне реакции и выполнено лабораторное опробование метода дугового глубинного восстановления кремния из песка. Установлена принципиальная возможность использования метода дугового глубинного восстановления для прямого раскисления-легирования железоуглеродистых расплавов кремнием.

Ключевые слова: *внепечная обработка, дуговое глубинное восстановление, кремний, комбинированный электрод, рудно-восстановительная смесь, песок, цемент, каменноугольный пек, электрическая дуга, раскисление-легирование.*

В настоящее время на внутреннем и мировом рынках сохраняется большая потребность в конкурентоспособной металлопродукции высокого качества. По данным официального сайта Всемирной организации стали [1], её мировое производство в 2018 году выросло на 4,6 %, составив 1,809 млрд т. Практика мировой металлургии свидетельствует о том, что для получения высококачественной металлопродукции из чёрных металлов необходимо наличие в производственной технологической схеме внепечной обработки металла, использование которой позволяет обеспечить требуемый его химический состав и температуру перед разливкой. Перенос раскисления-легирования, десульфурации, гомогенизации и других технологических операций в ковш позволяет повысить производительность плавильного агрегата и снизить себестоимость продукции. Традиционно при раскислении-легировании чёрных металлов используют дорогостоящие ферросплавы, производство которых является энерго- и ресурсоёмким. Наибольшее распространение для раскисления-легирования стали получили марганцевые и кремнистые

ферросплавы, при производстве которых затраты на шихтовые материалы и электроэнергию составляют 70–80 % от общих затрат, а иногда и больше [2].

Для повышения технико-экономических показателей металлургического производства актуальной является разработка технологий, предусматривающих использование промышленных отходов и вторичных сырьевых материалов для полной или частичной замены традиционной шихты. Одной из таких схем может быть технология дугового глубинного восстановления (ДГВ) раскисляющих, легирующих и рафинирующих элементов непосредственно в жидкий железоуглеродистый расплав. В качестве рудной шихты в технологии ДГВ могут быть использованы относительно бедные по содержанию основного элемента материалы, а также промышленные отходы. Кроме того, метод ДГВ позволяет одновременно решать основные задачи внепечной обработки расплавов — нагрев, раскисление-легирование, рафинирование, гомогенизация [3]. Для обработки расплава по методу ДГВ предусматривается расположение в тигле индукционной печи или ковше графитового контактного элект-

трода (ГЭ) для зажигания дуги и рудно-восстановительного блока (РВБ), изготовленного из материалов, содержащих оксиды восстанавливаемых элементов и твёрдый восстановитель. В более совершенных схемах ДГВ ГЭ был заменён на второй РВБ [4].

РВБ снабжён комбинированным токопроводящим электродом (КЭ), вокруг которого набита рудно-восстановительная смесь (РВС) из рудного сырья (бой огнеупоров, отвальный шлак или шлам и т. д.), стехиометрически рассчитанного восстановителя (алюминий, кремний или углерод) и связки (жидкое стекло или каменноугольный пек). РВБ и ГЭ в случае обработки одним блоком либо два РВБ при двухблоковой технологии подключаются к источнику питания и заглубляются в металлический расплав до момента зажигания и стабильного горения электрической дуги. Тепло, выделяемое в результате горения электрической дуги, интенсивно обогревает расположенную вокруг КЭ РВС. В прогретом до температуры восстановления слое РВС начинают своё развитие реакции восстановления элементов, которые переходят непосредственно в обрабатываемый расплав, осуществляя его раскисление, легирование или рафинирование. Образующиеся при этом оксиды переходят в шлаковую или газовую фазу. В случае образования газообразных продуктов реакции обеспечивается дополнительное перемешивание ванны, что обеспечивает улучшение условий удаления из расплава неметаллических включений, а также его дополнительную гомогенизацию.

Данная технология была успешно реализована для десульфурации чугуна и стали магнием и кальцием, восстанавливаемыми в результате реакций алюминотермии и силикотермии из магнезита, извести и доломита [4, 5]. Кроме того, была разработана технология раскисления-легирования железноуглеродистых расплавов методом ДГВ, позволяющая извлекать марганец из различных марганецсодержащих отходов и бедных руд, а также кремний в случае присутствия в

марганцовистом сырье его оксидов. Достигнутая степень извлечения марганца составила 70–80 %, а кремния — до 27 % [6].

Эффективность разработанных технологий ДГВ обеспечивается за счёт использования более дешёвого сырья, отходов и вторичных материалов, снижения расходов на транспортировку, складирование и хранение, а также непосредственного восстановления необходимых элементов в высокотемпературный металлический расплав, что, наряду с улучшением условий извлечения большинства элементов в присутствии железа, позволяет снизить энергозатраты за счёт использования тепла металлической ванны.

Необходимо отметить, что результаты, полученные при ДГВ марганца, обеспечивают достаточную конкурентоспособность данного метода в сравнении с традиционным раскислением-легированием марганцевыми ферросплавами, а для замены широко используемого в металлургии ферросилиция альтернативными материалами при снижении энергоёмкости процесса необходимы глубокие фундаментальные и прикладные исследования.

Кремний, как и марганец, является важным элементом, входящим в состав практически всех чёрных металлов, применяется как один из основных раскислителей и легирующих элементов чугуна и стали, повышает магнитопроницаемость металла, сопротивление его коррозии и стойкость к окислению. Кремний повышает способность сталей к термическому упрочнению и их износостойкость, увеличивает пределы текучести и упругости, а также особенно важным является при литье деталей из чугуна [7].

Поэтому в работе поставлена задача проанализировать физико-химические параметры процесса восстановления кремния и возможность ДГВ кремния в железноуглеродистый расплав из различных кремнийсодержащих материалов.

Для реализации ДГВ кремния в лабораторных условиях был выбран обычный карьерный песок, богатый диоксидом крем-

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ния и достаточно доступный, что обеспечивает относительно небольшие затраты на его добычу и доставку.

Для организации эффективного процесса ДГВ большое значение имеет температурный режим, который в первую очередь зависит от температуры начала восстановления элементов из соединений, входящих в состав рудного сырья.

С учётом того фактора, что песок в основном состоит из кремнезёма (SiO_2 до 97 %), а наиболее дешёвым и доступным восстановителем является твёрдый углерод, на первом этапе исследований была проведена оценка теоретической температуры начала

углетермического восстановления кремния при стандартных условиях.

Для оценки теоретической температуры начала восстановления из графика, представленного на рисунке 1 [8], было определено ориентировочное значение температуры начала восстановления SiO_2 углеродом как точки пересечения соответствующих линий для $\Delta G_{\text{SiO}_2}^0$ и $\Delta G_{\text{C/CO}}^0$, которая составляет $(T_{\text{н.в.}})_{\text{SiO}_2} = 2083 \text{ K}$.

Основной задачей данного расчёта является определение температурной зависимости $\Delta G_{\text{SiO}_2}^0$ и $\Delta G_{\text{C/CO}}^0$.

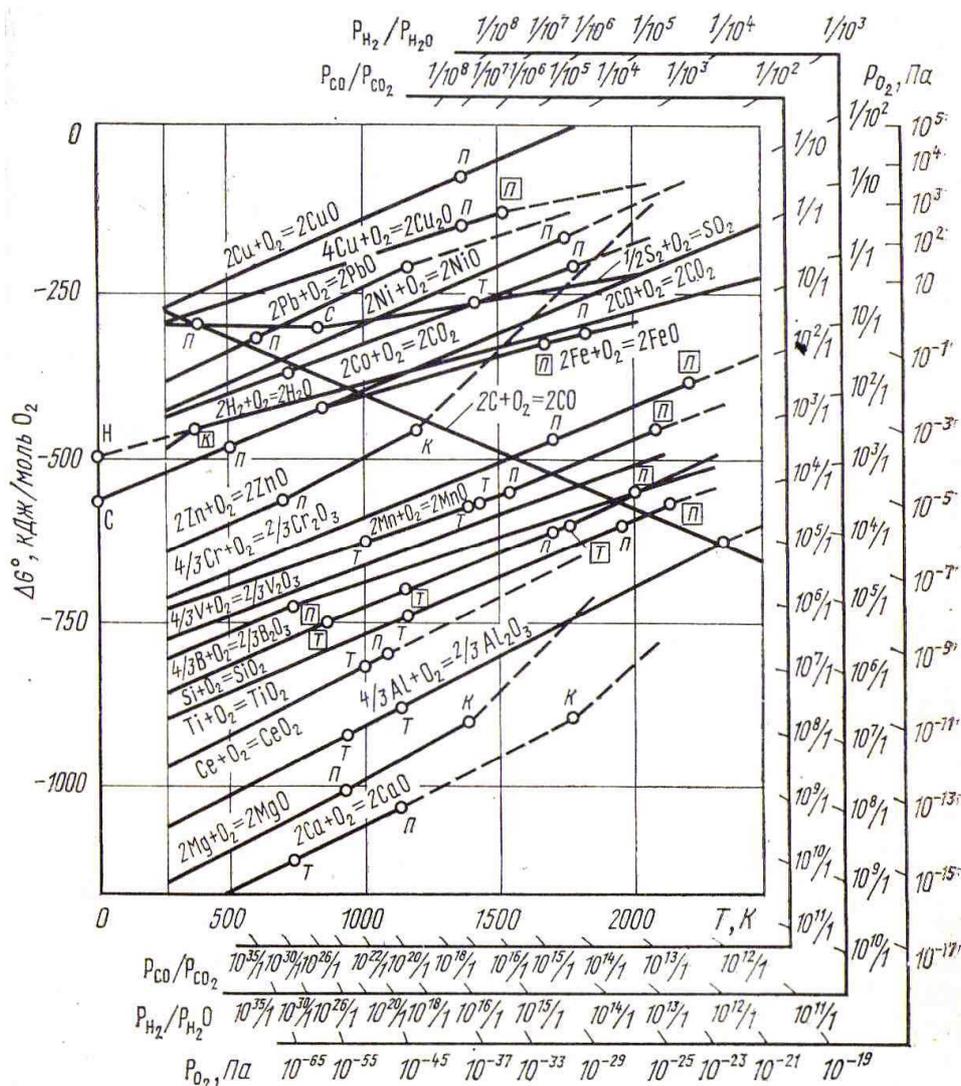
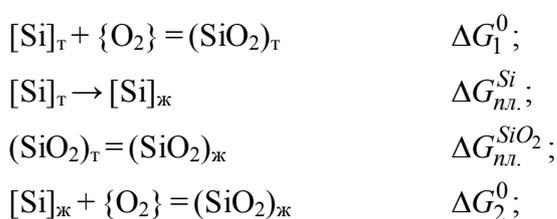


Рисунок 1 Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для реакций образования оксидов металлов

Температуры плавления и кипения Si и SiO₂ составляют $T_{пл.}^{Si} = 1689$ К и $T_{кип.}^{Si} = 2873$ К, $T_{пл.}^{SiO_2} = 1986$ К и $T_{кип.}^{SiO_2} = 3223$ К соответственно. Поэтому при температуре $T_{н.в.} = 2083$ К кремний и SiO₂ находятся в жидком состоянии.

В работе [8] уравнение, связывающее $\Delta G_{SiO_2}^0$ с температурой, дано только до температуры плавления кремния. Поэтому при расчёте величины $\Delta G_{SiO_2}^0$ необходимо делать поправку на фазовые переходы, имеющие место в рассматриваемой системе:



$$\Delta G_2^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_{пл.}^{Si} - \Delta G_{пл.}^{SiO_2}.$$

Значение ΔG_1^0 в расчёте на 1 моль O₂ составит

$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 &= (-906442 + 17564T) = \\ &= -906442 + 175,64T. \end{aligned}$$

Учитывая поправку на плавление Si и SiO₂, получим

$$\begin{aligned} \Delta G_{пл.}^{Si} &= \Delta H_{пл.}^{Si} - \frac{\Delta H_{пл.}^{Si}}{T_{пл.}^{Si}} T = \\ &= 50670 - \frac{50670}{1686} T = 50670 - 30,05T; \\ \Delta G_{пл.}^{SiO_2} &= \Delta H_{пл.}^{SiO_2} - \frac{\Delta H_{пл.}^{SiO_2}}{T_{пл.}^{SiO_2}} T = \\ &= 12980 - \frac{12980}{1986} T = 12980 - 6,54T. \end{aligned}$$

Тогда для реакции образования SiO₂ из жидкого кремния стандартное изменение энергии Гиббса составит

$$\begin{aligned} \Delta G_2^0 &= (-906442 + 175,64T) - \\ &- (50670 - 30,05T) - (12980 + \\ &+ (-6,54)T) = -970092 + 212,23T. \end{aligned}$$

Для образования CO по реакции $2\langle C \rangle + \{O_2\} = 2\{CO\}$

$$\begin{aligned} \Delta G_{C/CO}^0 &= 2(-110560 - 89,875T) = \\ &= -221120 - 179,75T. \end{aligned}$$

Из полученных уравнений для температурной зависимости ΔG_2^0 и $\Delta G_{C/CO}^0$ находим значение коэффициентов M и N:

$$\begin{aligned} M_1 &= -970092; & M_2 &= -221120; \\ N_1 &= 212,23; & N_2 &= -179,75. \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в формулу для определения теоретической температуры начала восстановления кремния углеродом при давлении 0,1 МПа, получим

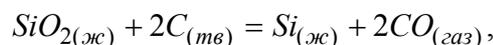
$$\begin{aligned} T_{н.в.}^0 &= \frac{M_2 - M_1}{N_1 - N_2} = \\ &= \frac{-221120 - (-970092)}{212,23 - (-179,75)} = 1911 \text{ К}, \end{aligned}$$

$$\text{или } t_{н.в.}^0 = 1638^\circ \text{C}.$$

Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для суммарной реакции восстановления кремния твёрдым углеродом будет иметь вид

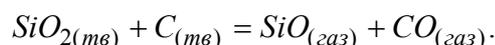
$$\Delta G_T^0 = 748972 - 391,98 \cdot T.$$

Однако восстановление кремнезёма твёрдым углеродом в условиях электрической печи протекает по суммарной реакции [7]



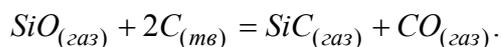
$$\Delta G_0 = 666664 - 365T \text{ Дж/моль } (t = 1554^\circ \text{C}).$$

Согласно исследованиям, восстановление кремнезёма происходит ступенчато. Вначале кремнезём восстанавливается до монооксида по реакции

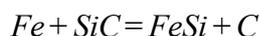


Моноокись кремния при высоких температурах является газообразным веществом и удаляется из зоны реакций вместе с газами. Встречая на своём пути куски кок-

са, моноокись кремния взаимодействует с ним с образованием карборунда:



Большое влияние на ход реакции восстановления кремния оказывает присутствие железа, которое, растворяя кремний, понижает его активность, улучшая термодинамические условия восстановления и сокращая потери кремния. Железо также значительно снижает температуру начала процесса восстановления (от 1530 °С для сплава с 90 % Si до 1225 °С для сплава с 10 % Si). Положительное влияние железа определяется и тем, что оно легко разрушает карбид кремния по реакции



и способствует сдвигу реакции восстановления в сторону образования сплава кремния. Эта реакция начинается от 1500 °С и интенсивно протекает в интервале 1500–1600 °С [7].

В процессе реализации технологии ДГВ РВБ погружается под уровень жидкого шлака и металлического расплава, которые оказывают влияние на давление внутри каверны, где и происходят реакции восстановления, а следовательно, и на температуру восстановления элементов.

В работе [6] было установлено, что для РВБ используемой в исследованиях конструкции при работе на постоянном токе плотностью 2,0 А/мм² и напряжении 50 В максимально возможное теоретическое заглибление их в расплав составляет 300 мм.

Поэтому оценку влияния давления в системе на температуру начала реакции восстановления кремния целесообразно производить для случая заглибления дугового разряда до 300 мм.

Расчётные значения теоретической температуры начала восстановления кремния с учётом заглибления РВБ под слой расплава, полученные с использованием методики, описанной в работе [6], представлены в таблице 1.

Анализируя данные таблицы 1, можно утверждать, что при погружении РВБ в металлический расплав на глубину до 50 мм теоретическая температура восстановления кремния практически не отличается от значений, рассчитанных для случая восстановления при давлении 0,1 МПа. При погружении РВБ на 100–300 мм значение исследованного параметра увеличивается всего на 5–15 °С.

На основании проведённого анализа параметров, влияющих на процесс восстановления кремния, а также выполненных расчётов можно предположить, что процесс ДГВ кремния необходимо вести в присутствии железа при температуре обработки 1500–1640 °С.

При проведении в лабораторных условиях первой опытной плавки для исследования ДГВ кремния из песка сжигали РВБ Ø50 мм. РВС состояла из песка (66,2 %) с содержанием SiO₂ (95,9–97,3 %), восстановителя в виде графита (26,5 %) и жидкого стекла для связки (7,3 %).

Таблица 1

Значения теоретической температуры начала восстановления кремния при различном заглиблении РВБ

Заглибление РВБ, м	Давление в зоне каверны, МПа	$T_{н.в.}^P, K$	$t_{н.в.}^P, °C$	$\Delta t = t_{н.в.}^P - t_{н.в.}^0, °C$
0,05	0,105	1913	1640	2
0,10	0,108	1916	1643	5
0,15	0,111	1919	1646	8
0,20	0,115	1921	1648	10
0,25	0,118	1923	1650	12
0,30	0,122	1926	1653	15

Процесс внепечной обработки 30 кг чугуна проводили в индукционной сталеплавильной тигельной печи ёмкостью 60 кг (ИСТ–0,06) с использованием источника питания ТИР–630. Обработка расплава производилась при его начальной температуре 1487 °С в течение 8,83 мин при средней подводимой мощности 8,8 кВт, а затраты электроэнергии составили 2,078 кВт·ч. До и после обработки чугуна методом ДГВ отбирали пробы металла для их химического анализа. Проведённый химический анализ экспериментальных проб чугуна показал увеличение в нём содержания кремния на 0,15 % при степени его извлечения из песка около 22 %.

Для дальнейших исследований были изготовлены РВБ Ø55 мм и Ø50 мм, имеющие различный состав РВС (табл. 2). В составе РВС использовали песок ($\text{SiO}_2=95,9\%$),

кокс ($\text{C}=88\%$) и связующие в виде жидкого стекла (ж.с.), каменноугольного пека (к.п.) и цемента (ц.). При использовании в составе РВС цемента добавляли ~9 % воды.

Общий вид РВБ с использованием различных связующих до и после их сжигания представлен на рисунках 2 и 3, а основные технологические параметры обработки — в таблице 3.

Таблица 2
Основные параметры опытных РВБ

№ РВБ	Ø РВБ, мм	Вид связки	Состав РВС, %		
			песок	кокс	связка
1	55	ж.с.	65,5	27,5	7,00
2	50	ж.с.	65,5	27,5	7,00
3	55	ц.	45,01	22,02	23,84
4	55	к.п.	60,40	12,60	27,00

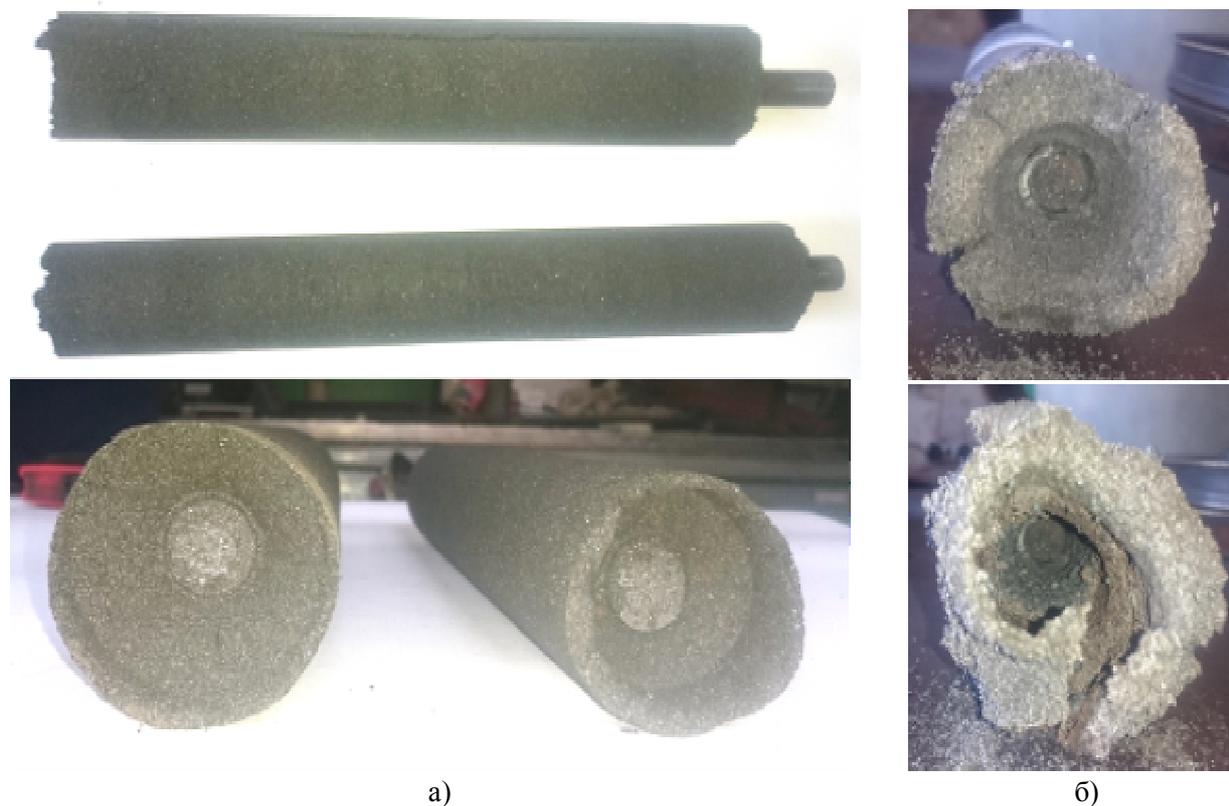


Рисунок 2 Общий вид РВБ с использованием жидкого стекла до (а) и после их сжигания (б)



Рисунок 3 Общий вид РВБ с использованием цемента (а) и каменноугольного пека (б) до и после их сжигания

Таблица 3

Технологические параметры обработки металла методом ДГВ

№ РВБ	Масса металла, кг	Начальная температура металла, °С	Время обработки, мин	Подводимая мощность, кВт	Затраты электроэнергии, кВт·ч	Масса сгоревшей РВС, кг	Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/кг	Прирост кремния в металле, %	Степень извлечения кремния, %
1	35,0	1530	4,02	14,8	0,710	0,314	2,261	0,100	34
2	34,8	1541	5,35	15,0	0,924	0,215	4,298	0,080	28
3	40,0	1501	1,72	15,9	0,594	0,720	0,825	0,022	6
4	39,9	1507	3,35	13,4	0,802	0,032	25,063	0,020	82

Результаты проведённых экспериментов свидетельствуют о возможности извлекать кремний из песка методом ДГВ. При сжигании РВБ № 1, 2 получены близкие значения степени извлечения кремния, составившие 34 % и 28 % соответственно. Однако необходимо отметить, что при использовании РВБ Ø55 мм получена большая скорость насыщения расплава кремнием (0,025 %/мин против 0,015 %/мин для блока Ø50 мм), а расход электроэнергии почти в 2 раза меньше, несмотря на близкие значения мощности, подводимой на дугу в процессе реализации процесса ДГВ. Полученный результат свидетельствует о том, что при большем диаметре блоков подводимая энергия расходуется более эффективно, что обеспечивает меньший её удельный расход и повышение скорости насыщения расплава кремнием. При использовании РВБ Ø55 мм при одинаковой длине сгоревшей его части в процессе восстановления участвует на 25 % больший

объём РВС. Кроме того, ещё одним объяснением повышенного удельного расхода электроэнергии при сжигании РВБ 2 является на 25 % меньшая скорость охлаждения металла, а это, в свою очередь, свидетельствует о том, что часть подводимой мощности, необходимой для восстановления кремния, расходовалась на его нагрев.

Анализ огарка РВБ № 3 после сжигания показал, что процесс расходования составляющих его элементов происходил несинхронно (рис. 3а). Кроме того, было обнаружено отсутствие «каверны» в торцевой части блока. Отсутствие «каверны» не обеспечивало нормального процесса горения электрической дуги, которая часто прерывалась вследствие короткого замыкания. Поэтому РВС не получала достаточного количества тепла, необходимого для протекания реакций восстановления. Это подтверждается относительно низкими значениями удельных затрат электроэнер-

гии (0,825 кВт·ч/кг) и степени извлечения кремния (6 %). На основании полученных данных можно предположить, что РВС просто оплавлялась и стекала в шлаковую фазу, что послужило результатом малой степени извлечения кремния и небольшого увеличения его содержания в расплаве.

Полученная максимальная степень извлечения кремния из песка для РВБ № 4 объясняется тем, что в процессе обработки израсходовано очень малое количество РВС (0,032 кг), а удельные затраты электроэнергии на процесс составили ~25 кВт·ч/кг, что более чем в 5 раз превышает этот показатель в сравнении с другими РВБ. На наш взгляд, низкая эффективность извлечения кремния обусловлена излишней конструктивной прочностью РВС в результате добавления в её состав большого количества пека при формовке. Поэтому РВС расходовалась крайне медленно, что и вызвало повышение удельных затрат электроэнергии.

В результате проведённых экспериментов была установлена принципиальная возможность использования метода ДГВ для прямого раскисления-легирования железоуглеродистых расплавов кремнием, восстанавливаемым из песка. Однако опробованные конструкция и технологические параметры обработки не в полной мере обеспечивают выполнение основного требования к процессу ДГВ — синхронного расходования РВС и КЭ. Поэтому в ходе дальнейших исследований предполагается проанализировать влияние температурного и энергетического режима процесса ДГВ кремния из песка на эффективность внепечной обработки и оценить её себестоимость. При этом особое внимание необходимо уделить начальной температуре обрабатываемого расплава, конструкции РВБ и составу РВС.

Библиографический список

1. *Официальный сайт Всемирной организации стали [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.worldsteel.org>.*
2. Проценко, М. Ю. Сравнение эффективности легирования металла ферросплавами и методом дугового глубинного восстановления [Текст] / М. Ю. Проценко, С. В. Куберский, В. С. Эссельбах // Сб. науч. трудов ДонГТУ. — Алчевск : ДонГТУ, 2011. — Вып. № 35. — С. 211–220.
3. *Электродуговая и электромагнитная обработка расплавов [Текст] : монография / А. Н. Смирнов и др. — Алчевск : ДонГТУ, 2013. — 320 с.*
4. Куберский, С. В. Анализ параметров метода дугового глубинного восстановления при одновременной обработке расплава двумя рудно-восстановительными блоками [Текст] / С. В. Куберский // Сб. науч. трудов ДонГТУ. — Алчевск : ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», 2017. — Вып. № 7 (50). — С. 79–85.
5. Низяев, К. Г. Десульфурация чугуна в ковше магнием, восстановленным под уровнем жидкого металла в зоне электрической дуги [Текст] / К. Г. Низяев, Б. М. Бойченко, А. Н. Стоянов [и др.] // *V Międzynarodowa Sesja Naukowa «Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej»*, Czestochowa. Seria Metalurgia. — 2004. — Czesc I. № 39. — Str. 49–52.
6. Проценко, М. Ю. Разработка ресурсосберегающей технологии дугового глубинного восстановления марганца из шлака силикомарганца в железоуглеродистые расплавы [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.16.02 / Проценко Михаил Юрьевич ; ДонГТУ. — Лисичанск, 2017. — 191 с.
7. Рысс, М. А. Производство ферросплавов [Текст] / М. А. Рысс. — М. : Металлургия, 1985. — 346 с.
8. Казачков, Е. А. Расчёты по теории металлургических процессов [Текст] : учеб. пособ. для вузов / Е. А. Казачков. — М. : Металлургия, 1988. — 288 с.

© Куберский С. В.
 © Проценко М. Ю.
 © Воронько М. И.
 © Белан И. А.

*Рекомендована к печати к.т.н., доц. каф. МЧМ ДонГТУ Должиковым В. В.,
начальником ЦЛ филиала № 12 ЗАО «ВНЕШТОРГСЕРВИС» АМК Сбитневым С. А.*

Статья поступила в редакцию 11.06.19.

к.т.н. Куберський С. В., к.т.н. Проценко М. Ю., Воронько М. І., Белан І. О. (ДонГТУ,
м. Алчевськ, ЛНР)

**ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ДУГОВОГО ГЛИБИННОГО ВІДНОВЛЕННЯ
ДЛЯ ВИТЯГАННЯ КРЕМНІЮ З ПІСКУ В ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВІ РОЗПЛАВИ**

Проаналізовано параметри, що впливають на витягання кремнію з кремнійвмісних матеріалів. Розраховано теоретичну температуру початку відновлення кремнію при різному тиску в зоні реакції і виконано лабораторне випробування методу дугового глибинного відновлення кремнію з піску. Встановлено принципову можливість використання методу дугового глибинного відновлення для прямого розкислення-легування залізовуглецевих розплавів кремнієм.

Ключові слова: *позапічна обробка, дугове глибинне відновлення, кремній, комбінований електрод, рудно-відновлювальна суміш, пісок, цемент, кам'яновугільний пек, електрична дуга, розкислення-легування.*

**PhD in Engineering Kuberskiy S. V., PhD in Engineering Protsenko M. Yu., Voron'ko M. I.,
Belan I. A.** (DonSTU, Alchevsk, LPR)

**USING THE METHOD OF ARC DEPTH REDUCTION TO EXTRACT SILICON FROM
SAND INTO IRON-CARBON MELTS**

The parameters affecting the extraction of silicon from silicon-containing materials are analyzed. The theoretical temperature of starting of silicon reduction at different pressure in the reaction zone is calculated and laboratory testing of the method of arc depth silicon reduction from sand is performed. There has been determined the principal possibility of using the method of arc depth reduction for direct deoxidation-alloying of iron-carbon melts with silicon.

Key words: *secondary steel-making, arc depth reduction, silicon, combination electrode, ore-reduction mixture, sand, cement, coal-tar pitch, electric arc, deoxidation-alloying.*