

УДК 669.183.2:622.7.083.133

**В.П.Пиптюк, В.Ф.Поляков, А.В.Кекух*, В.А.Поляков,
В.А.Кондрашкин, С.В.Греков, В.А.Бурштин**

**РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
РАСКИСЛЕНИЯ МАРТЕНОВСКОЙ СТАЛИ НИЗКОПРОЦЕНТНЫМИ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ БРИКЕТАМИ**

*Институт черной металлургии НАН Украины
ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Проведено опытно–промышленное опробование брикетированного низкопроцентного ферросилиция при раскислении мартеновской стали. Определена возможность получения низкопроцентных кремнийсодержащих брикетов повышенной плотности.

Современное состояние вопроса. Для предварительного раскисления высокоуглеродистых и углеродистых марок стали в мартеновских печах ранее применялись низкопроцентные марки ферросилиция ФС20 или ФС25. В последние годы из–за прекращения выпуска низкопроцентного ферросилиция отечественными ферросплавными предприятиями (по экономическим соображениям) сталеплавильщики вынуждены их заменять высокопроцентными марками ФС45 и ФС65.

Мировой объем производства ферросилиция (в пересчете на чистый кремний) в 2001 г. составил около 2650 тыс. т [1]. На заводах Украины объем производства ферросилиция сосредоточен на ОАО «Запорожский ферросплавный завод» (ЗФЗ) и ОАО «Стахановский ферросплавный завод» (СФЗ). В 2000 г. на ЗФЗ и СФЗ (в пересчете на ФС45) произведено 323 тыс.т ферросилиция [2].

Производство ферросилиция характеризуется образованием различных отходов и выбросов, втрое превышающих собственное производство [3]. Совершенно очевидно, что без утилизации твердых отходов производство ферросилиция невозможно. Поэтому ферросплавные заводы реализуют такие отходы в виде товарного продукт, имеющего как полную, так и частичную реализацию. К реализуемым отходам относят, в частности, отсеvy исходного сырья – кварцит, отсеvy кокса и угля, шлаки производства ферросилиция. Доля отсеvов кварцита от поступающего на переработку составляет 18–25% и реализуется авто– и железнодорожным строительным организациям. Коксовая мелочь (8–13%) реализуется, в основном, агломерационным фабрикам.

Шлаки дробятся на щековой дробилке до крупности 100мм. Химический состав шлака (%) следующий: Si – 23–36, Fe – 7–14, CaO – 8–13, MgO – 0,7–1,3, Al₂O₃ – 15–18, SiC – 7 – 14, SiO₂ – 27 – 36. По данным [4] в состав шлака входят от 30 до 40% корольков ферросилиция, поэтому его используют в качестве добавки, вырабатывающей химическое тепло, при

производстве конвертерной стали. Шлаки используются для производства низкопроцентных марок ферросилиция ФС25 или ФС20, ферросиликохрома, ферросиликомарганца [5], для выплавки литейных чугунов, для раскисления и внепечной обработки стали [6]. Корольки ферросилиция ФС65 обеспечивают осаждающее, а карбида кремния диффузионное раскисление жидкой стали.

К малореализуемым отходам относят пыль от дробления ферросилиция и сухую пыль газоочисток с крупностью частиц менее 1мм, улавливаемую рукавными фильтрами и по химическому составу соответствующую химсоставу высокопроцентного ферросилиция. В связи с высокой дисперсностью такая пыль является пожаровзрывоопасным материалом. Соединяясь с атмосферой (влажностью воздуха) пыль способна образовывать и выделять горючие газы. Поэтому ее использование в качестве ферросилиция вызывает определенные проблемы, связанные с необходимостью ее окускования и пассивирования. Сообщается о разработке технологий и оборудования для брикетирования мелких фракций и использовании брикетов в сталеплавильном и чугунолитейном производствах [7].

По данным [8] разработана и в опытно-промышленном масштабе освоена технология брикетирования отсевов ферросилиция марок ФС25, ФС45, ФС65 с использованием вибрационно-гидравлических прессов типа Рифей. Отсевы сплава ФС25 брикетируют совместно с чугунной стружкой. Прочность брикетов на сжатие составляет 80 кг/см^2 (т.е. их плотность составляет 55% плотности куска ферросилиция соответствующей марки). Сравнительные опытные плавки с использованием брикетов и кускового ферросилиция соответствующей марки подтвердили возможность применения брикетов. При этом цена брикетов ферросилиция может быть снижена на 10 – 15% по сравнению с кусковым ферросилицием.

В то же время сообщается [9], что кажущаяся плотность брикетов ферросилиция из отсевов и циклонной пыли его производства марок ФС45, ФС65 и ФС75 по ГОСТ 1415–93, чугунной стружки и добавок-связующих достигает 60 – 65% плотности кускового ферросплава при прочности на сжатие 80 кг/см^2 . Авторы отмечают, что стоимость таких брикетов на 20 – 25% ниже кускового ферросилиция.

В работе [10] изучена возможность использования ферросилиция фракций 0,5 – 3,2мм путем брикетирования. На ЧЭМК (г.Челябинск, Россия) организовано промышленное производство брикетов массой 150 – 200 г и 86 – 100 г. Обращено внимание на важность подбора связующих и добавок, обеспечивающих прочность и требуемые скорости растворения окускованного ферросилиция в жидкой стали (чугуне). Усвоение кремния из брикета (отсевов ФС65) расплавом чистого железа составило в зависимости от условий лабораторных плавов от 41,4 до 74,45%.

По данным [11] при дроблении ферросилиция в условиях СЗФ образуется до 20% от количества ферросплава мелких (пылевидных)

фракций. Цена такого материала – 75% от стоимости соответствующей марки ферросилиция.

Авторы [12] сообщают об опробовании производства брикетированного ферросилиция из пылевидных отсевов этого ферросплава, образующихся при дроблении, хранении и разгрузочно–погрузочных операциях на участке брикетирования ЦПП «АрселорМиттал Кривой Рог» (АМКР) (в настоящее время, ранее КГГМК «Криворожсталь»), приводят качественные показатели полученных брикетов.

Таким образом, установлено образование значительного количества отходов при производстве ферросилиция (шлаки, отсевы, аспирационные пыли и др.), использование которых целесообразно и возможно в дроблено–кусковом, порошкообразном или брикетированном виде для раскисления стали (шлака) в плавильном агрегате или ковше.

Насыпная плотность шлаков производства ферросилиция и пыли его дробления и аспирации в исходном состоянии не превышает 1,0 и 2,0 г/см³ соответственно. Стоимость таких материалов колеблется в пределах 30 – 75% стоимости соответствующей марки ферросилиция. Плотность брикетированных шлаков и пыли из вышеуказанных материалов не превышает 2,6 г/см³. Производство брикетов возможно не только на предприятиях– производителях, но и в условиях предприятий–потребителей ферросилиция при наличии соответствующего технологического оборудования.

Представленная информация позволяет рекомендовать для опробования низкопроцентные брикетированные отходы производства ферросилиция для предварительного раскисления стали (шлака) в мартеновской печи взамен стандартных высокопроцентных марок ферросилиция ФС45 и ФС65. В настоящее время ферросилиций выпускается по ГОСТ 1415 – 78 (14 марок) и по ДСТУ 4127 – 2002 (10 марок).

По предварительному согласованию с АМКР состав рекомендуемого к опробованию низкопроцентного брикетированного ферросилиция был следующим (%): ФС25 (Si – 23–30; С – 8,0; S – 0,14; P – 0,045; Al – 1,5; Mn – 3,0; Cr – 0,4) и ФС20 (Si – 20–26; С – 5,0; С – 0,20; P – 0,040, Al – 1,5; Mn – 3,0; Cr – 0,4). Химический состав указанного брикетированного ферросилиция отличался от соответствующих его стандартных марок кускового ферросплава по содержанию углерода, серы, алюминия и марганца. Однако эти отличия являлись допустимыми для технологических условий его планируемого применения. Масса брикетов низкопроцентного ферросилиция ФС25 и ФС20 должна находиться в пределах 0,28 – 0,35 кг/шт ($\pm 10\%$). Брикеты размером 60×60×40 мм чечевицеобразной формы должны поставляться в мягкой таре типа «биг–бег» или навалом (в случае больших объемов применения).

Как показано выше, ресурсные возможности для производства брикетированного ферросилиция в виде шлака производства кускового ферро-

силиция марок ФС45, ФС65 и ФС75, а также мелкодисперсной пыли (аспирационные, шламовые и др. накопления) на ЗФЗ и СФЗ оцениваются в сотни тысяч тонн. С учетом объемов производства ферросилиция количество таких отходов ежегодно возрастает приблизительно на 20 – 30 тыс. тонн. Кроме этого, при разгрузочно–погрузочных работах, хранении и подготовке к использованию (дроблении) на ЦПП АМКР и др. предприятиях–потребителях также образуются значительные объемы пыли ферросилиция, требующие эффективной утилизации.

Изложение основных материалов исследований. В связи с вышеизложенным, а также ввиду того, что к настоящему моменту в Украине брикетированный ферросилиций изготавливают в виде высокопроцентных марок (ФС45, ФС65 и ФС75), совместно с одним из потенциальных производителей была разработана технологическая схема (рис.1) производства опытно–промышленной партии низкопроцентного брикетированного ферросилиция марок ФС25 и ФС20. По приведенной схеме была изготовлена опытно–промышленная партия (около 1,6 т) брикетированного ферросилиция марки ФС25. Партия брикетов поставлена для опробования на АМКР. Опытно–промышленное опробование низкопроцентного брикетированного ферросилиция марки ФС25 осуществляли на плавке стали SAE 1074 текущего производства. Выплавку металла производили в мартеновской печи емкостью 600 т по принятой технологии для стали такого сортамента в соответствии с действующей технологической инструкцией.

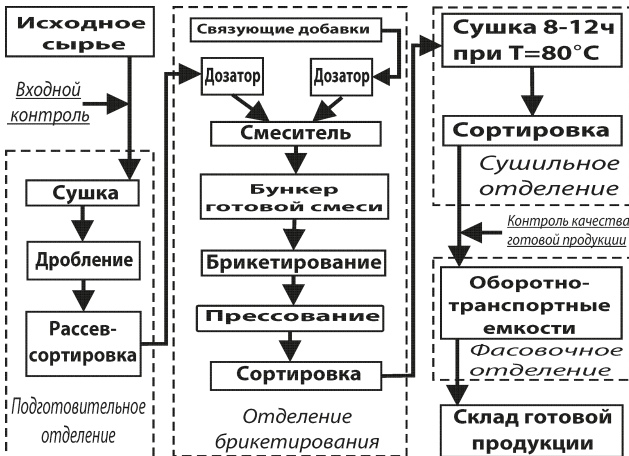


Рис. 1. Технологическая схема производства брикетированного низкопроцентного ферросилиция.

Присадку брикетов в количестве 1595 кг (2,41 кг/т с учетом расхода всех шихтовых материалов, желе-

зистой руды, извести и торфа) осуществляли на этапе предварительного (перед выпуском плавки) раскисления стали в мартеновской печи. Количество вводимого брикетированного ферросилиция определяли в соответствии с прогнозируемым его расходом и с учетом результатов предшествующего анализа пробы металла.

В табл.1 приведены данные о химическом составе брикетированного ферросилиция ФС25 по данным сертификата производителя в сравнении с результатами предварительно проведенного его химического анализа в ИЧМ НАНУ и последующего химического анализа на АМКР. Представленные данные свидетельствуют о расхождении результатов оценки по содержанию его основного компонента – кремния и наличию в составе брикетов SiC. Наличие последнего компонента объясняет его шлаковую основу. Указанный (по данным ИЧМ НАНУ) предел колебаний по кремнию и наличию в составе брикетов SiC свидетельствует о неоднородности их состава в пробах и шихте.

Таблица 1. Химический состав брикетированного ферросилиция ФС25

Данные о составе	Содержание элементов(компонентов), масс. %						
	C	Mn	Si	S	P	Al	(SiC)
Сертификат производителя	8,00	3,00	23–30	0,14	0,045	1,8	–
Анализ ИЧМ НАНУ	8,05–8,91	2,70–2,77	21,5–30,0	0,27–0,29	0,042–0,047	0,7–0,9	10,0–14,0
Анализ АМКР	8,95	2,71	57,70	0,31	0,050	0,9	–

Ниже приведены результаты исследования физических свойств брикетированного ферросилиция ФС25 (табл.2), проведенного в ИЧМ НАНУ.

Таблица 2. Физические свойства брикетированного ферросилиция ФС25

Масса сухого брикета, г	Масса брикета в воде, г	Масса мокрого брикета, г	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плотность, г/см ³	Пористость кажущаяся, %	Насыпная плотность исходного порошка
112,20	62,00	123,50	2,24	2,88	10,07	1,10

Пониженная плотность брикетов опытной партии (2,24 г/см³), по сравнению с плотностью жидкого мартеповского шлака (около 2,70 г/см³), может привести к образованию на его поверхности в мартеповской печи нерасплавляющегося конгломерата и, таким образом, неэффективному их использованию. В связи с этим в процессе опробования было осуществлено принудительное погружение введенных на шлак брикетов с помощью мульдозавалочной машины. В остальном процесс раскисления металла в печи не отличался от стандартного варианта. Контроль качества стали до и после опытного опробования осуществляли отбором и анализом проб металла и шлака. Результаты химического анализа указанных проб приведены в табл. 3.

Результаты оценки качества металла и шлака свидетельствуют о том, что использование брикетированного низкопроцентного ферросилиция ФС25 обеспечило требуемое раскисление и предотвратило угар углерода перед выпуском плавки из мартеновской печи. Выпуск металла опытно–промышленной плавки из печи, его раскисление в ковше и разливку в изложницы проводили по действующей технологии.

Таблица 3. Химический состав проб металла и шлака до и после раскисления стали опытной плавки в печи брикетированным ферросилицием ФС25

Стадия обработки	Содержание элементов, масс. %									
	Металл									
	C	Si	Mn	S	P					
До раскисления	0,75	–	0,16	0,030	0,007					
После раскисления	0,75	–	0,16	0,030	0,007					
	Шлак печной (мартеновский)									
	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	S	P ₂ O ₅	Fe _{общ}	FeO	
До раскисления	50,2	5,59	19,4	5,85	1,56	0,70	1,153	10,47	9,56	
После раскисления	41,1	5,54	20,7	5,11	2,66	0,74	1,439	11,45	10,71	

В табл.4 приведен химический состав готовой стали марки SAE 1074 опытно–промышленной плавки в сравнении с нормативными требованиями.

Таблица 4. Химический состав готовой стали марки SAE 1074 опытно–промышленной плавки

Данные о составе	Содержание элементов, масс. %				
	C	Mn	Si	S	P
Требования ASTM A 5101400	0,7–0,8	0,50–0,80	0,15–0,35	≤0,050	≤0,040
Готовой стали ^{*)}	0,76	0,69	0,24	0,026	0,014
	0,75	0,63	0,25	0,026	0,012

^{*)} два значения соответствуют двум пробам

Данные табл.4 свидетельствуют о полном соответствии маркировочного химического состава стали опытно–промышленной плавки нормативным требованиям. Величина отбраковки опытных слитков не превышала установленных норм, а их качество не отличалось от качества слитков из аналогичной стали текущего производства. Слитки опытно–промышленной плавки в соответствии с действующей технологией были прокатаны на заготовку (квадрат 125 × 125 мм) и далее на катанку (диаметр 7 мм). Величина головной и донной обрезки слитков при прокатке на заготовку и величина отбраковки заготовки находилась в пределах этого показателя для стали аналогичных марок текущего производства. Вели-

чина отбраковки катанки при прокатке заготовки также не превышала установленного уровня для такой металлопродукции из стали идентичных марок и назначения.

Для исследования качества и свойств металла производили отбор и анализ проб на соответствующих переделах. Химическую неоднородность металла в заготовке оценивали в соответствии с ГОСТ 18895 по принятой на АМКР методике: содержание основных элементов определяли в трех точках (в центре заготовки, на $\frac{1}{4}$ диагонали и в углу). Макроструктуру заготовки и механические свойства катанки изучали по стандартным методикам. Результаты исследований свидетельствуют о соответствии химического состава металлопроката опытно-промышленной плавки требованиям НТД и уровня оценочных показателей качества пределам значений для соответствующего металлопроката из стали аналогичной марки текущего производства. Выявленная в ходе опытно-промышленного опробования нетехнологичность применения брикетов низкопроцентного ферросилиция марки ФС25 с плотностью $2,24 \text{ г/см}^3$ при удовлетворительных, в целом, результатах раскисления металла и обеспечении требуемых качества и свойств металлопродукции определили необходимость поиска технических решений для получения таких брикетов с повышенной ($\geq 3,0 \text{ г/см}^3$) плотностью.

Методика исследований. В связи с этим были проведены дополнительные исследования с участием специалистов группы разработки технологий и оборудования для подготовки шихтовых материалов ИЧМ НАНУ. На первом этапе исследований определено, что из ранее использованных исходных материалов с насыпной плотностью $1,1 - 2,0 \text{ г/см}^3$ и эффективных связующих добавок при технически целесообразных давлениях прессования $50 - 100 \text{ МПа}$ получение брикетов ферросилиция с плотностью выше $2,7 \text{ г/см}^3$ невозможно. Результаты исследований подтвердили данные [13]. На втором этапе на лабораторной установке ИЧМ НАНУ проведена серия опытов по подбору и прессованию реальных шлаковых и пылевых отходов производства и подготовки к использованию (дробление и разгрузочно-погрузочные операции) ферросилиция марок ФС65 и ФС45 разных составов, а также ранее использованных в качестве шихты композиций для опробованных в условиях мартеновского цеха АМКР брикетов.

Результаты исследований. В результате исследований определена возможность получения брикетов низкопроцентного ферросилиция с повышенной плотностью за счет использования «балластных» добавок – измельченной стальной или чугушной стружки. Установлено, что применение в качестве «балластных» добавок богатых железорудных концентратов, прокатной окалины и других металлургических сырьевых материалов и отходов требуемого эффекта не обеспечивает. Производство таких брикетов в случае экономической целесообразности может быть налажено, в частности, на имеющемся участке брикетирования ЦПП АМКР

без каких-либо дополнительных капитальных затрат. Согласно данным [8, 9] стоимость брикетов повышенной плотности может составлять от 75 до 85% стоимости стандартного кускового высокопроцентного ферросилиция. В табл.5 приведены результаты исследования физических свойств брикетированного низкопроцентного ферросилиция повышенной плотности, полученного в лабораторных условиях ИЧМ НАНУ с использованием стальной стружки.

Таблица 5. Физические свойства брикетированного низкопроцентного ферросилиция повышенной плотности

Масса сухого брикета, г	Масса брикета в воде, г	Масса мокрого брикета, г	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плотность, г/см ³	Пористость, кажущаяся, %	Насыпная плотность исходного порошка
57,70	43,70	58,30	4,12	4,31	1,04	2,25

В табл.6 приведен химический состав брикетированного низкопроцентного ферросилиция повышенной плотности лабораторного изготовления.

Таблица 6. Химический состав брикетированного ферросилиция повышенной плотности марок ФС25 и ФС20

Марка брикетированного ферросилиция	Содержание элементов, % масс.							
	Si	C	S	P	Al	Mn	Cr	Ti
ФС25	24,5–35,0	< 2	< 0,05	< 0,06	≤ 1,5	< 2,0	≤ 0,3	–
ФС20	16,0–24,0	< 2	< 0,05	< 0,06	≤ 1,0	< 2,0	≤ 0,3	–

Незначительные отличия по составу брикетированного низкопроцентного ферросилиция повышенной плотности от опробованного для раскисления стали в мартеновской печи в условиях АМКР подтверждает возможность его применения.

Заключение.

1. Оценена отечественная сырьевая база и показана возможность использования отходов производства ферросилиция высокопроцентных марок для предварительного раскисления стали.
2. С использованием изготовленной опытной партии низкопроцентного ферросилиция в виде брикетов проведено опытно-промышленное опробование раскисления стали марки SAE 1074 в мартеновской печи. Результаты исследования качества и свойств металла, заготовки и катанки из стали SAE 1074 опытно-промышленной плавки подтвердили их соответствие требованиям НТД и уровень контролируемых показателей в преде-

лах значений для соответствующего металлопроката из стали аналогичных марок текущего производства.

3. Ввиду низкой плотности использованных для опытно-промышленного опробования брикетов низкопроцентного ферросилиция ($2,24 \text{ г/см}^3$) и выявленной при этом невозможности их использования, в ИЧМ НАНУ проведены дополнительные исследования по разработке технологии получения таких брикетов с повышенной ($\geq 3 \text{ г/см}^3$) плотностью. Определена возможность производства брикетов в условиях ЦПП АМКР без дополнительных капитальных затрат.

4. Показана целесообразность использования низкопроцентного ферросилиция в виде брикетов для предварительного раскисления мартеновской стали в печи перед выпуском плавки взамен стандартного кускового ферросилиция ФС65 или ФС45 с учетом прогнозируемой более низкой (на 15–25%) их стоимости по сравнению со стандартными высокопроцентными его марками.

1. *Metall Bull Mon.* 1999. Nov. Suppl. p. 20 // «Электрометаллургия», 2001. – №3. – С. 48.
2. *Зубов В.Л., Гасик М.И.* Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704с.
3. *Павлов С.Ф., Снитко Ю.П., Плюхин С.Б.* Отходы и выбросы при производстве ферросилиция. // Электрометаллургия. – 2001. – №4. – С.22 – 28.
4. *К вопросу* использования отвальных шлаков ферросилиция / В.И.Николаев, И.И.Волкова, В.А.Саранкин и др. // Тезисы докладов на конференции. Днепропетровск, ДМетИ, 1975. – С.159 – 160.
5. *Использование* шлаков ферросилиция и феррохрома для выплавки хромистых ферросплавов / А.Ю.Вундер, Я.И.Островский, В.И.Кулинич и др. // Сталь. – 1981. – №1. – С.49 – 51.
6. *Использование* шлаков производства ферросилиция / А.А.Грабеклис, Н.Н.Власов, Н.П.Меликаев и др // Бюллетень ЦНИИИ и ТЭИ. – 1972. – №14(682). – С. 30 – 31.
7. *Оборудование* для брикетирования отходов в производстве ферросплавов / Гернер В.И., Обрезков В.В., Магидсон И.М. и др. // Сталь. – 2000. – №3. – С.36–39.
8. *Брикетирование* отсевов ферросилиция с использованием вибрационно-гидравлических прессов типа Рифей / А.С.Дубровин, В.А.Сырых, Г.И.Залдат и др.// Межд. научно-техн. конф. «Уральская металлургия на рубеже тысячелетий», Челябинск (1999): Тез. докладов. – Челябинск. – 1999. – С. 95.
9. *Брикетированный* ферросилиций – получение и использование / А.А.Парфенов, В.Н.Смакота, А.Ю.Махов и др. // Генезис, теория и технология литых матриалов. Материалы международной научно-технической конференции (г. Владимир). – 20 – 24 мая 2002 г. – г. Владимир: Изд. Владимирского государственного университета, 2002. – С. 214 – 215.

10. Федоренко Н.В., Дубровин А.С., Хяккинен В.И. Рациональное использование порошкообразных и дисперсных отходов ферросплавного производства. // Межд. научно-техн. конф. «Уральская металлургия на рубеже тысячелетий», Челябинск (1999): Тез. докладов. – Челябинск. – 1999. — С. 88.
11. Солошенко В.П., Ермо В.И., Лихачев А.Г. Совершенствование производства ферросилиция на ОАО «Стахановский завод ферросплавов» // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – №2. – С. 27 – 30.
12. Технологические основы производства брикетов из отходов ферросплавов на КГГМК «Криворожсталь» / В.А.Носков, Б.Н.Маймур, И.М.Коваленко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2003. – №2. – С.122 – 125.
13. Моделирование технологий брикетирования отходов ферросплавного производства. Сообщение 1. / Б.Р.Маймур, В.А.Носков, В.И.Петренко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2007. – №4. – С. 112 – 117.

*Статья рекомендована к печати
д.т.н., проф. Д.Н. Тогобицкой*