

УДК 669.16

О БЕСШЛАКОВОМ СПОСОБЕ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОКАЛЬЦИЯ И СИЛИКОБАРИЯ

*И. В. РЯБЧИКОВ¹, д-р техн. наук, профессор, научный консультант;
И. В. БАКИН¹, канд. техн. наук, начальник отдела научно-технического развития, igor.npp.bakin@gmail.com;
Р. Г. УСМАНОВ², технический директор; А. О. РОМАШКО¹, ведущий инженер-металлург
(¹ ООО «Центр исследований и разработок «НПП», Россия, г. Челябинск;
² ООО НПП Технология, Россия, г. Челябинск)*

Аннотация. Рассмотрено состояние производства силикокальция и силикобария углетермическим методом из кусковой и брикетированной шихты. Показано, что применение кусковой шихты приводит к частой корректировке ее состава, неустойчивому технологическому и электрическому режиму плавки, постепенному формированию карбидной настыли в ванне печи и является препятствием для создания непрерывных и малоотходных производств. Применение рудоугольных брикетов позволяет оптимизировать химизм восстановления элементов углеродом, создать благоприятные условия для протекания низкотемпературных химических реакций и снизить энергоемкость технологического процесса. В результате использования рудоугольных брикетов упрощается механизация и автоматизация загрузки шихты в печь, устраняются трудоемкие операции по корректировке состава шихты, облегчается решение проблемы утилизации собственных отходов производства и организации малоотходных производств. Приведены примеры использования брикетированной шихты в полупромышленной печи мощностью 1,6 МВА.

Ключевые слова: силикокальций, силикобарий, углетермический метод, кусковая шихта, карбидная настыль, рудоугольные брикеты, оптимизация восстановления элементов, пылегазовые выделения, утилизация, малоотходное и безотходное производство.

Ссылка для цитирования: Рябчиков И.В., Бакин И.В., Усманов Р.Г., Ромашко А.О. О бесшлаковом способе производства силикокальция и силикобария // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2022. Т. 78. № 8. С. 692-696.

Doi: 10.32339/0135-5910-2022-8-692-696

ABOUT THE SLAG-FREE SILICOCALCIUM AND SILICOBARIUM PRODUCTION METHOD

*I. V. RYABCHIKOV¹, HD (Tech.), Professor, Scientific Consultant; I. V. BAKIN¹, PhD (Tech.),
Head of the Scientific and Technical Development Department, igor.npp.bakin@gmail.com;
R. G. USMANOV², Technical Director; A. O. ROMASHKO¹, Leading Metallurgical Engineer
(¹ Research and Development Center NPP, Russia, Chelyabinsk;
² NPP Technology, Russia, Chelyabinsk)*

Abstract. The state of production of silicocalcium and silicobarium by the carbon-thermal method from lumpy and briquetted charge is considered. It is shown that the use of lumpy charge leads to frequent adjustment of its composition, unstable technological and electrical melting conditions, gradual formation of carbide accretion in the furnace

bath, which is an obstacle to the creation of continuous and low waste productions. The use of ore-coal briquettes makes it possible to optimize the chemistry of the reduction of elements with carbon, create favorable conditions for the occurrence of low-temperature chemical reactions and reduce the energy intensity of the technological process. As a result of the use of ore-coal briquettes, it becomes possible to mechanize the loading of the charge into the furnace, eliminate the labor-intensive operations to adjust the composition of the charge, utilize own production waste and organize the waste-free production. The examples of the use of the briquetted charge in a semi-industrial furnace with a capacity of 1.6 MVA are provided.

Keywords: silicocalcium, silicobarium, carbon-thermal method, carbide accretion, ore-coal briquettes, optimization of element recovery, dust and gas emissions, recycling, non-waste production.

For citation: Ryabchikov I.V., Bakin I.V., Usmanov R.G., Romashko A.O. About the slag-free silicocalcium and silicobarium production method. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2022, vol. 78, no. 8, pp. 692-696. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2022-8-692-696

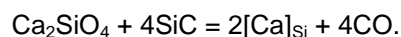
В последние годы сложилась ситуация, при которой широко применяемые в металлургии материалы, такие как силикокальций, силикобарий, РЗМ-содержащие лигатуры, производятся за рубежом. Это повышает риски, связанные как с политическими, так и с логистическими затруднениями при поставках необходимых материалов на предприятия России. В связи с этим исследования, направленные на организацию производства в России сплавов с щелочно- и редкоземельными металлами, весьма актуальны.

Используемые в мировой практике технологии получения сплавов кальция и бария углетермическим методом основаны на применении кусковой шихты. Значительная разница плотности рудной части шихты и углеродистых восстановителей приводит к формированию в ванне печи отдельных зон как с недостатком, так и с избытком углерода, что вызывает частые нарушения устойчивости электрического и технологического режимов плавки. Ведение плавки при таких условиях резко повышает требования к уровню квалификации персонала. При этом корректировка состава шихты связана с трудоемкими, зачастую выполняющимися вручную операциями разовых подач в печь колош с избытком или недостатком углерода [1]. Необходимость периодической корректировки состава шихты по ходу плавки является причиной неустойчивого технологического режима выплавки комплексных сплавов с кальцием и барием из кусковой шихты и препятствием для создания непрерывного и бесшлакового технологического процесса [2].

При выплавке силикокальция одностадийным способом из кусковой шихты для торможения шлакообразования за счет взаимодействия кварцита и извести избыток твердого углерода в шихте обычно составляет 16–20 %. Это приводит к образованию тугоплавкого шлака, содержащего до 10 % SiC и 15 % CaC₂, постепенному формированию карбидной настыви в ванне печи. В результате интенсивного карбидообразования в

ванне печи постепенно формируется «ложная» подина, леточное отверстие вынуждены поднимать выше и через 3–4 месяца выплавку силикокальция прекращают. Для удаления карбидной настыви в печи длительное время производят выплавку ферросилиция ФС45 [3]. Более того, значительный избыток углеродистых материалов в шихте и их большой объем, безусловно, приведут к повышению тока шихтовой проводимости и температуры колошника. Это вызывает спекание шихты на колошнике печи, резко снижает ее газопроницаемость, приводит к местным сильным выделениям газа в виде так называемых «свищей». В результате ухудшаются условия труда рабочих, увеличивается непроизводительный расход сырья и электроэнергии. Кроме того, повышается тепловая нагрузка на охлаждаемые элементы подсводового пространства, что приводит к увеличению времени простоев из-за перегрева оборудования.

Результаты термодинамических и экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что при выплавке силикокальция из кварцита, извести и углеродистых восстановителей сплав образуется за счет высокотемпературного взаимодействия карбида кремния и силиката кальция при 1900–2000 °С по реакции



Вследствие низкой реакционной способности соединений Ca₂SiO₄ и SiC накапливаются в ванне печи, постепенно формируя настывль. Следовательно, при выплавке силикокальция из кусковой шихты одностадийным способом образование настывли является следствием протекания основной химической реакции восстановительного процесса.

Для снижения температуры восстановления кальция и кремния и повышения устойчивости технологического процесса иногда применяют двухстадийный способ выплавки силикокальция [4]. В одной печи получают технический карбид

кальция, а в другой выплавляют силикокальций из шихты, включающей карбид кальция, кварцит и кокс. По сравнению с одностадийным способом вторая стадия осуществляется при относительно низкой температуре и характеризуется более устойчивой технологией выплавки силикокальция. Процесс восстановления кремния и кальция в этом случае можно выразить реакцией



протекающей, согласно расчетам, при температуре 1700–1750 °С.

Существенным недостатком двухстадийного способа является взрывоопасность карбида кальция, что создает серьезные трудности при его транспортировке и хранении.

Следует отметить, что химизм совместного восстановления металлов углеродом и технико-экономические показатели углетермической технологии в значительной степени зависят от способа подготовки шихты к плавке [2, 3]. Например, при замене кусковой шихты рудугольными брикетами появляется возможность перераспределить в шихте углеродистый восстановитель так, чтобы создать избыток углерода в одной части шихты и недостаток в другой. Это позволяет ускорить процесс восстановления одних металлов и тормозить восстановление других, а также поддерживать определенный недостаток углерода в шихте, предотвращая образование карбидной настывли в печи.

Таким образом, применение рудугольных брикетов при выплавке рассматриваемых сплавов позволяет оптимизировать химизм процесса восстановления металлов, создавать благоприятные условия для протекания целевых низкотемпературных химических реакций, аналогичных реакциям при двухстадийном способе. Это существенно снижает энергоемкость выплавки силикокальция.

Для изготовления рудугольных брикетов перспективным углеродистым восстановителем может быть низкочольный газовый уголь, использование которого обеспечивает требуемую механическую и термическую прочность брикетов. Роль высокотемпературного связующего в этом случае выполняет угольная масса, которая при температуре выше 700 °С образует в брикете коксовый каркас. При этом стабилизация содержания углерода в шихте достигается вследствие выделения летучих газового угля и предотвращения окисления углерода на колошнике печи.

В рудугольном брикете электросопротивление значительно возрастает за счет увеличе-

ния количества контактных сопротивлений, встречающихся на пути тока. Поэтому выплавка сплава с использованием брикетированной шихты позволяет снизить токи шихтовой проводимости, увеличить глубину погружения электродов в шихту и повысить устойчивость технологического процесса.

С учетом относительно высокой скорости химических реакций, протекающих в рудугольном брикете, выплавку силикокальция и силикобария следует проводить в электропечах с повышенной плотностью энергии на подине. По данным исследований, для переработки брикетированной шихты плотность активной энергии на площади активного схода шихты должна составлять не менее 600 кВт/м².

Важным преимуществом использования брикетированной шихты является возможность утилизации собственных отходов производства (конденсатов возгонов, отсевов шихтоподготовки и т. д.) и организации замкнутого по материальным потокам, практически безотходного производства [5].

Ниже приведены результаты опытных плавки силикокальция и силикобария, подтверждающие перспективность их получения с использованием частично или полностью брикетированной шихты.

Опытные плавки силикокальция проводили в трехфазной электродуговой печи мощностью 1,6 МВА при напряжении и силе тока 72 В и 6–8 кА соответственно. В качестве шихты использовали брикетированную смесь известняка с газовым углем и кварцит крупностью 20–40 мм при отношении $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2 = 0,9$ и $C_{\text{ф}}/C_{\text{т}} = 0,93$, где $C_{\text{ф}}$ — фактическое, $C_{\text{т}}$ — теоретическое количество углерода.

При выплавке силикокальция шихта на колошнике не спекалась, газы из печи выходили по всей поверхности колошника без «свищей», характерных для выплавки силикокальция из кусковой шихты одностадийным способом [3]. При выпуске сплава (24–26 % Ca; 3–5 % Fe; 0,4–0,5 % C; остальное — Si) выхода шлака не наблюдали.

Характерной особенностью технологии выплавки силикокальция из рудугольных брикетов является относительно низкая температура колошника. Это объясняется благоприятными условиями образования карбида кальция при избытке углерода в брикете и последующего его разрушения оксидами кремния (SiO_2 , SiO). Наряду с этим, снижение температуры верхних слоев шихты возможно также за счет эндотермических реакций разложения известняка и пиролиза газового угля. Снижение температуры

шихты на колошнике печи увеличивает фильтрующую способность верхних слоев шихты, способствует повышению извлечения металлов из сырья. При этом открывается возможность механизации и автоматизации загрузки шихты в печь и получения силикокальция в закрытых сводом электродуговых печах. Кратковременность опытных плавов (2 сут) не позволяет определить основные технико-экономические показатели выплавки силикокальция по предложенному способу. Вместе с тем полученные данные свидетельствуют о возможности снижения энергоемкости выплавки силикокальция и перспективности использования рудоугольных брикетов.

Использование рудоугольных брикетов позволило также оптимизировать процесс получения силикобария. Ранее, при освоении промышленной технологии [6] выплавки силикобария ФС60Ба30 с использованием баритокварцовой руды, кварцита, кокса и стальной стружки в печи мощностью 16,5 МВА извлечение кремния и бария в сплав составляло 76,7 и 68,7 % соответственно. При этом кратность шлака, по данным авторов работы [6], достигала 0,11–0,12. Шлак от выплавки силикобария содержит токсичные соединения (BaO, BaS). Эти шлаки необходимо переплавлять для получения щебня либо хранить в специальных контейнерах. Наряду с этим, баритокварцевые руды содержат цинк, свинец и другие тяжелые цветные металлы, наличие которых в силикобарии существенно снижает его потребительские свойства.

В соответствии с действующим в России законодательством все современные предприятия должны быть малоотходными и безотходными [7]. В связи с этим разработка бесшлаковой и малоотходной технологии производства силикокальция и силикобария представляет важную задачу. Для определения технико-экономических показателей выплавки силикобария с использованием брикетированной шихты проведены опытные плавки в трехфазной электродуговой печи мощностью 1,6 МВА при напряжении и силе тока 69,5 В и 7–8 кА соответственно. В качестве шихтовых материалов использовали баритовый концентрат (ГОСТ 4682–84 [8]), кварцевый песок и газовый уголь. Газовый уголь измельчали в дезинтеграторе и в смеси с баритовым концентратом и кварцевым песком с добавлением сульфитно-спиртовой барды брикетировали при отношении $BaSO_4/SiO_2 = 0,45$ и $C_{\phi}/C_T = 0,93$.

После выплавки ферросилиция и начала загрузки опытной шихты наблюдали увеличение глубины погружения электродов с 400–500 до 600–700 мм. Шихта на колошнике не спекалась,

сход ее был равномерным с небольшими обвалами. Выплавку силикобария осуществляли полностью бесшлаковым технологическим процессом. Сплав из печи выпускали в чугунную изложницу через 2 ч 40 мин. Летку открывали без электропрожига. Продолжительность выпуска сплава 5–6 мин. После выхода металла из выпускного отверстия выбивался газовый факел, выхода шлака не наблюдали. Продолжительность опытных плавов (15 сут) свидетельствует об устойчивом технологическом режиме плавки.

Ниже приведены технико-экономические показатели выплавки силикобария из брикетированной шихты:

Число балансовых плавов	113
Средняя масса плавки, кг	142
Активная мощность печи, кВт	700
Суточная производительность, баз. т (30 % Ва)	1,4
Средневзвешенное содержание элементов:	
Ва	32,1
Si	57,6
Fe	4,3
Расход на 1 баз. т сплава, кг:	
баритовый концентрат	700
кварцевый песок	1350
газовый уголь	860
сульфитно-спиртовая барда	230
Расход электроэнергии на 1 баз. т, МВт·ч	
Извлечение в сплав, %:	
Ва	93,5
Si	79,0

Относительно низкое извлечение кремния при выплавке силикобария бесшлаковым процессом можно объяснить значительными выделениями оксида кремния за счет благоприятных условий образования SiO, необходимого для полного разрушения карбидов и сульфидов бария.

Из основных показателей, характеризующих экономическую эффективность и экологичность выплавки силикобария из брикетированной шихты, необходимо отметить стабильность технологического процесса, отсутствие шлака и высокое извлечение бария в сплав. Непрерывность технологического процесса и относительно стабильное пылегазовыделение обеспечивают проведение технических мероприятий по улучшению состояния воздушной среды производственного помещения и по очистке выбросов в окружающую среду.

Таким образом, выплавку силикобария из брикетированной шихты бесшлаковым процессом можно квалифицировать как малоотходное производство. Для организации безотходного производства необходима очистка и утилизация пылегазовых выбросов [9]. Для десульфурации газов с низким содержанием SO₂ используют

мокрые способы с получением товарной продукции, чаще всего гипса. Наиболее распространены установки с использованием пульпы извести или известняка, а также методы с применением раствора NaOH и получением сульфата натрия, применяемого в бумажной промышленности, или сульфата натрия для производства моющих средств и красителей [9].

Выводы

1. Использование рудоугольных брикетов позволяет интенсифицировать процесс совме-

стного восстановления элементов, осуществить низкотемпературные химические реакции и снизить энергоемкость технологического процесса.

2. Показана возможность создания бесшлаковых и малоотходных технологий получения сплавов кальция и бария из частично или полностью брикетированной шихты. Непрерывность технологического процесса и стабильное пылегазовыделение облегчает очистку и утилизацию пылегазовых выбросов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Воробьев В.П. Электротермия восстановительных процессов. — Екатеринбург: УРО РАН, 2009. — 269 с.
- Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. — Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2013. — 295 с.
- Рысс М.А. Производство ферросплавов. — М.: Metallurgiya, 1985. — 346 с.
- Дуррер Р., Фолькерт Г. Metallurgiya ferrossplavov. — М.: Metallurgiya, 1976, — 480 с.
- А.с. 931776 СССР, МКИ С22В 21/02. Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов / Д.В. Ильинков, С.А. Артеменко, Ю.И. Брусаков, В.П. Румянцев, Б.О. Вайсман, И.А. Бережной, А.И. Шкарупа // Заявл. 08.09.1980; опубл. 30.05.1982. Бюл. № 20.
- Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов с щелочноземельными металлами. — М.: Metallurgiya, 1998. — 163 с.
- Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. — М.: Финансы и статистика, 2000. — 672 с.
- ГОСТ 4682–84. Концентрат баритовый. Технические условия. — М., 1990. — 34 с.
- Кофман В.Я. Снижение выбросов сернистых соединений в цветной металлургии Японии // Цветные металлы. 1986. № 8. С. 38–41.

Поступила 3 июня 2022 г.

REFERENCES

1. Vorob'ev V.P. *Elektrotermiya vosstanovitel'nykh protsessov* [Electrothermy of reduction processes]. Ekaterinburg: URO RAN, 2009, 269 p. (In Russ.).
2. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremnistye ferrossplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye* [Silicon ferroalloys and new generation modifiers. Production and application]. Chelyabinsk: Izd-vo Chelyab. gos. un-ta, 2013, 295 p. (In Russ.).
3. Ryss M.A. *Proizvodstvo ferrossplavov* [Ferroalloys production]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 346 p. (In Russ.).
4. Durrer R., Fol'kert G. *Metallurgiya ferrossplavov* [Ferroalloy metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 480 p. (In Russ.).
5. Il'inkov D.V., Artemenko S.A., Brusakov Yu.I., Rumyantsev V.P., Vaisman B.O., Berezhnoi I.A., Shkarupa A.I. *Sposob polucheniya alyuminievo-kremnievykh splavov* [Method for producing aluminum-silicon alloys]. A.S. SSSR no. 931776. IPC C22B 21/02. *Byulleten' izobretenii*, 1982, no. 20. (In Russ.).
6. Zhuchkov V.I., Lukin S.V. *Tekhnologiya ferrossplavov s shchelochnozemel'nyimi metallami* [Technology of ferroalloys with alkali earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1998, 163 p. (In Russ.).
7. Protasov V.F. *Ekologiya, zdorov'e i okhrana okruzhayushchei sredy v Rossii* [Ecology, health and environmental protection in Russia]. Moscow: Finansy i statistika, 2000, 672 p. (In Russ.).
8. GOST 4682–84. Barite concentrate. Specifications. Moscow, 1990, 34 p. (In Russ.).
9. Kofman V.Ya. Reduction of emissions of sulfur compounds in non-ferrous metallurgy in Japan. *Tsvetnye metally*, 1986, no. 8, pp. 38–41. (In Russ.).

Received June 3, 2022