

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.11

Фролов В.Ф., Беляев С.В., Деев В.Б., Прусов Е.М., Арапов С.Л., Лесив Е.М.

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Аннотация. Представлены результаты исследований возможности применения отходов производства кремния в виде кремниевого шлака вместо ферросилиция при выплавке стали и чугуна. В ходе лабораторных исследований установлен химический и фазовый состав кремниевого шлака, содержащего около 80 % кремния по химическому составу и входящего в состав таких основных фаз, как карбид кремния, кварц и кристобалит, аморфный кремнезем, оксиды кальция, алюминия, включения углерода и элементного кремния. В ходе опытных плавов установлена возможность применения отходов кремниевого производства при выплавке чугуна и стали, при этом коэффициент усвоения кремния в виде кремниевого шлака получился меньше, чем при применении ферросилиция ФС75 на 15 %.

Ключевые слова: переработка отходов кремниевого производства, кремниевый шлак, химический и фазовый состав, выплавка стали и чугуна, коэффициент усвоения кремния в виде кремниевого шлака в расплаве чугуна и стали

Введение

В настоящее время для приготовления силуминов [1] на кремниевых заводах ОК РУСАЛ (АО «Кремний» и ООО «РУСАЛ Кремний Урал») производится 50 тыс. т/год рафинированного кремния, при этом в процессе производства кремния образуется до 6000 т/год отвального шлака. При производстве кремния применяется кварцит с низким содержанием титана (содержание Ti в шлаке менее 0,05 мас. %), который является ограничивающей примесью для производства ферросилиция. Следует отметить, что при производстве ферросилиция также применяется кварцит, но с более высоким содержанием титана (содержание Ti в ферросилиции 0,3 мас. %). Расплавы при производстве кремния из рудоплавильной электропечи переливают в ковш, где производится процесс рафинирования. Основным методом рафинирования является продувка техническим кислородом или сжатым воздухом, которые с заданным расходом вдувают в расплав через систему форсунок в ковше. Окисленные элементы-примеси образуют слой кремниевого шлака на поверхности [2].

При рафинировании расплава в ковше образуется около 13% отвального кремниевого шлака и 5–6% кремния в шлаке. Отвальный кремниевый шлак является побочным продуктом промышленного производства кремния, который в основном образуется при рафинировании кремния в ковшах. Шлаки кремниевого производства значительно отличаются от обычных металлургических шлаков большей плотностью – 2,85–2,9 г/см³, против 2,33 г/см³ у кремния. Шлаки являются тугоплавкими, обладают значительной вязкостью 3–5 Па·с и по степени кислотности равны среднему значению 2,8. Поэтому данный шлак относится к «длинным шлакам», которые являются особо

вязкими. Указанные выше свойства приводят к попаданию кремния как в печной, так и в рафинировочный шлак, и в результате этого значительное количество кремния задерживается в шлаке [3].

В настоящее время разработаны следующие промышленные способы переработки отходов производства кремния [3–6]:

- использование микрокремнезема с высоким содержанием диоксида кремния для возврата в карботермический процесс получения кремния;
- переработка отходов производства кремния для получения строительных материалов: жидкого стекла, силикагеля, модификатора бетона;
- использование техногенного микрокремнезема в качестве сырьевого компонента для получения изделий в огнеупорной промышленности для дальнейшего использования в качестве футеровки в металлургических печах;
- сжигание порошкообразных кремнийсодержащих отходов в азотсодержащей атмосфере, где большая часть кремния превращается в нитрид, оксинитрид и/или карбид, а исходная шихта — в спеченный материал.

Однако данные технологии не получили широкого применения, поэтому кремниевый шлак накапливается на заводском шламохранилище. В то же время кремний является хорошим раскислителем при выплавке стали, который вводится в виде ферросилиция как с низким (10–20 мас. %), так и с высоким (65–75 мас. %) содержанием кремния [7, 8].

Кроме того, при выплавке чугуна кремний влияет на структуру чугуна, усиливая графитизацию последнего. Содержание кремния в чугунах колеблется в широких пределах: от 0,03–0,5 до 5,0 мас. %. Изменяя содержание кремния, так же как и содержание углерода, можно получать чугуны с различными свойствами и структурой: от белого до ферритного (серого) с пластинчатым графитом или высокопрочного с ша-

ровидным графитом). В чугунах с относительно низким содержанием углерода (2,75–3,0 мас. %) по мере увеличения содержания кремния механические свойства повышаются, но с более высоким содержанием углерода (3,3–3,5 мас. %) увеличение содержания кремния ухудшает механические свойства. Для графитизации, модифицирования и получения нужной структуры и механических свойств чугуна необходимый кремний также вводится в виде ферросилиция [9–11].

Поэтому на предприятиях черной металлургии перспективу представляет разработка технологии производства стали и чугуна с применением отвального кремниевых шлака вместо ферросилиция [12].

Материалы и методы проведения исследований

На рис. 1–3 представлены соответственно рафинированный кремний, отвальный кремниевый шлак и дробленый кремниевый шлак.



Рис. 1. Рафинированный кремний



Рис. 2. Отвальный кремниевый шлак



Рис. 3. Дробленый кремниевый шлак

На первом этапе проводили исследования десяти проб для определения химического и фазового состава кремниевых шлаков. Химический анализ кремниевых шлаков проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра марки Zetium (PANalytical). Результаты химического анализа кремниевых шлаков приведены в табл. 1.

Фазовый состав кремниевых шлаков определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker марки D8. Результаты фазового состава кремниевых шлаков представлены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав кремниевых шлаков, мас. %

Химические элементы	Пробы										Средний состав
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Si	77,60	79,20	80,16	80,14	75,93	74,98	73,88	77,11	78,63	79,85	77,74
Ca	14,81	13,18	12,60	12,84	15,83	17,44	18,44	15,93	14,54	13,31	14,89
Al	6,57	6,45	5,71	5,76	6,59	6,46	6,47	5,87	5,68	5,67	6,12
Ba	0,25	0,20	0,20	0,20	0,21	0,28	0,26	0,27	0,24	0,26	0,24
Fe	0,27	0,36	0,53	0,32	0,28	0,25	0,23	0,27	0,30	0,29	0,30
K	0,07	0,06	0,09	0,05	0,08	0,07	0,04	0,04	0,06	0,09	0,06
Mg	0,06	0,11	0,16	0,11	0,09	0,11	0,05	0,1	0,13	0,13	0,10
Na	0,04	0,02	0,03	0,03	0,08	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,03
S	0,02	0,03	0,06	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
Sr	0,17	0,15	0,14	0,14	0,17	0,19	0,18	0,18	0,16	0,17	0,16
Ti	0,10	0,12	0,14	0,08	0,10	0,06	0,06	0,05	0,06	0,1	0,09
W	0,05	0,10	0,09	0,1	0,27	0,11	0,14	0,1	0,11	0,08	0,12
Y	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Фазовый состав кремниевого шлака, мас. %

Фаза		Пробы										Сред- ний состав
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Silicon	Si	46,66	54,74	43,77	49,89	49,34	42,77	35,18	51,18	45,37	34,19	48,31
Quartz low	SiO ₂	2,07	3,72	6,12	2,75	2,92	0,88	0,63	1,32	0,73	1,33	2,25
Anorthite*	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	23,62	16,44	17,14	11,29	16,57	6,73	4,12	7,72	8,83	2,04	11,45
Cristobalite low	SiO ₂	5,30	5,06	6,37	4,47	4,38	7,48	3,33	2,83	3,30	5,02	4,75
Moissanite 3C	SiC	3,29	3,48	3,20	3,08	5,42	3,79	3,41	4,33	3,10	2,73	3,58
Pseudowollastonite	CaSiO ₃	0,84	1,47	0,49	0,80	0,81	0,80	0,81	0,75	1,30	0,84	0,89
Corundum	Al ₂ O ₃	0,81	0,75	1,57	0,45	0,45	0,49	0,49	0,49	0,81	0,75	0,71
Amorphouse	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +CaO	18,22	15,08	21,35	27,28	20,12	38,36	53,32	31,87	37,37	54,71	31,77

Следует отметить, что полученные результаты исследований химического и фазового состава хорошо согласуются с результатами исследований, проведенных под руководством профессора Н.В. Немчиновой [13, 14]. Отвальный кремниевый шлак имеет высокую вязкость и низкую подвижность в процессе получения и рафинирования кремния. Значительное количество металлического кремния смешивается со шлаком (оксидами), как показано на рис. 4, а. Фаза металлического кремния (светлая область) сплавлена с фазой кремниевого шлака (темная область). Определены основные фазы в области кремния и области шлака (рис. 4, б, в).

Большое количество Si, Fe, Al, Ca и незначительное количество Ti распределены в кремниевом шлаке и представлены в фазах интерметаллических соединений Si-Fe, Si-Fe-Ti, Si-Fe-Al-Ca и O-Al-Si-Ca. Установлено, что основные фазы существуют в виде FeSi₂, TiFeSi₂ и FeAl₃Si₂. Углерод находится в шлаковой области в виде SiC и определено, что данная фаза сосредотачивается в кремниевом шлаке при вторичном рафинировании кремния. Часть Si, Al и Ca окисляется и отделяется от расплава кремния.

Основными фазами в шлаковой области являются Si, SiC, а также сложные оксиды Ca(Al₂Si₂O₈), это согласуется с результатами и показано на рис. 4. SiC является основной формой существования несгоревшего углерода при производстве кремния при карботермическом восстановлении кремнезема. Al₂O₃ и

CaO являются основными оксидами кремниевого шлака, которые объединяются в Ca(Al₂Si₂O₈) и SiO₂.

Получение результатов и их обсуждение

Во время проведения исследований проводили выплавку чугуна марки ЧХЗ согласно ГОСТ 7769-82 на стальном ломе с использованием науглероживателя (синтетический чугун) в индукционной печи марки GW 0,25–250–1 (Китай) емкостью 250 кг по стали. В качестве шихтовых материалов использовали: стальной лом (марка стали Ст3) – 48,3%; возврат чугуна марки ЧХЗ – 44,2%; феррохром – 2,5%; науглероживатель (электродный бой) – 1,6%; шлак кремния, дробленный крупностью 25-30 – 3,4%, химический состав которого представлен в табл. 1. Плавки проводили как с применением ферросилиция, так и со шлаком кремния при прочих одинаковых условиях.

Расход ферросилиция и шлака кремния, кг/т, рассчитывали следующим образом [11]:

$$m_{\text{Si}} = \frac{10(K_{\text{СТ}} - K_0)}{K_{\text{ФС}} \cdot \eta_{\text{У}}}, \quad (1)$$

где $K_{\text{СТ}}$ – содержание кремния в получаемой стали (чугуне), масс. %;

K_0 – среднее содержание кремния в шихте, масс. %;

$K_{\text{ФС}}$ – массовая доля кремния в кремниевом шлаке;

$\eta_{\text{У}}$ – коэффициент усвоения кремния в расплаве.

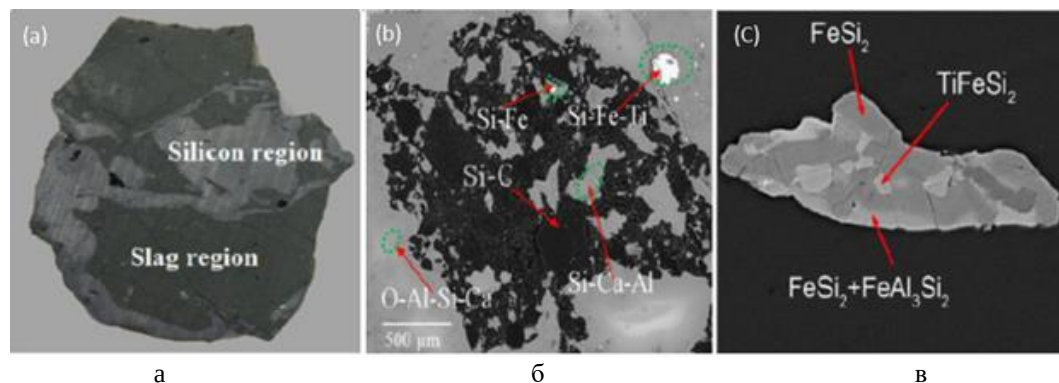


Рис. 4. Морфология шлака:

а – распределение кремния в шлаке; б – фазы в шлаковой области; в – фазы в кремниевой области

Среднее значение коэффициента усвоения кремния в кремниевом шлаке расплавом чугуна было установлено в ходе проведения опытных плавов и принято равным 0,6, что меньше коэффициента усвоения кремния в ферросилиции ФС75 фракции 2–12 мм согласно ГОСТ 1415-9, равного 0,7. С учетом вышеизложенного расход шлака кремния для 250 кг шихты составил 14 кг, а ферросилиция ФС75 – 16 кг.

По окончании плавки проводили отбор проб (рис. 5) для анализа химического состава чугуна с помощью эмиссионного спектрометра «СПАС-05».



Рис. 5 Проба чугуна ЧХЗ

Химический состав отлитого чугуна соответствовал марке ЧХЗ согласно ГОСТ 7769–82, а содержание таких основных элементов, как углерод и кремний, составило для плавки с кремниевым шлаком 3,62 и 3,57%, с ферросилицием – 3,52 и 3,68% соответственно.

Выплавка стали марки Ст3 производилась в индукционной печи УПВ-16/5, где применялся тигель из огнеупорного корундо-оксид-цирконий-силикатного материала (марка КЦС, производство АО «ПОЛИКОР»). В качестве шихтовых материалов на плавку использовали: прутки из стали марки Ст3 согласно ГОСТ 380-2005 (табл. 5) в количестве 20 кг, кремниевый шлак химического состава согласно табл. 1 и ферросплава ФС75. При этом расход шлака кремния для 20 кг шихты, определенный по формуле (1), составил 61 г, а ферросплава ФС75 – 53 г.

Раскисление стали кремниевым шлаком проводили при температуре 1625-1630°C. Полученный расплав заливали в изложницу (рис. 6) и проводили отбор проб (рис. 7) для определения химического состава стали на содержание кремния.



Рис. 6. Заливка раскисленной стали в изложницу

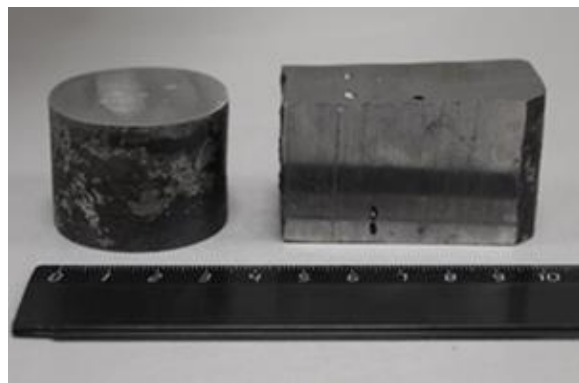


Рис. 7. Проба и вырезка из отливки на анализ

Содержание кремния в расплаве Ст3 до раскисления составило 0,018%, а после раскисления при применении: кремния в кремниевом шлаке – 0,140% и ферросилиция ФС75 – 0,148%. Среднее соотношение сталь/шлак соответствует 200 при раскислении и является близким коэффициентом при раскислении ферросилицием ФС75. Увеличение содержания кремния в экспериментальной плавке составило 0,122%. При этом для снижения риска получения содержания кремния на низкой границе при применении кремниевых шлаков для производства стали и чугуна на металлургических заводах в расчетах расхода кремниевых шлаков необходимо принимать коэффициент усвоения кремния равным 0,6.

Заключение

В ходе проведенных исследований было установлено, что применение кремниевых шлаков позволяет получить такие же по химическому составу чугуны марки ЧХЗ и стали марки Ст3, как и при использовании ферросилиция ФС75, что подтверждает принципиальную возможность применения отходов кремниевых производств при выплавке чугуна и стали вместо ферросилиция. Поэтому поисковые исследования по данному вопросу следует продолжить и установить эффективность применения отходов кремниевых производств от их подготовки, режимов плавки для различных марок чугуна и стали.

Список источников

1. Плавение и литье алюминиевых сплавов: монография / В.И. Напалков, В.Ф. Фролов, В.Н. Баранов [и др.]. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2020. 716 с.
2. Технологический процесс выплавки технического кремния/ Н.В. Немчинова, Н.Н. Зобнин, А.А. Тютрин [и др.] // Молодежный вестник ИрГТУ. 2024. Т. 14. № 2. С. 364-372.
3. Новые технологические решения по переработке отходов кремниевых и алюминиевых производств / В.В. Кондратьев, Н.В. Немчинова, Н.А. Иванов [и др.] // Металлург. 2013. № 5. С. 92-95.

4. Математическая обработка результатов эксперимента по переработке рафинировочного шлака кремниевое производство / А.А. Тютрин, Н.В. Немчинова, В.В. Хоанг [и др.] // Теория и технология металлургического производства. 2022. № 4 (43). С. 15-22.
5. Определение оптимальных параметров окомкования шихты для выплавки кремния на основе техногенного сырья / Н.В. Немчинова, М.С. Леонова, А.А. Тютрин [и др.] // Металлург. 2019. № 2. С. 6-11.
6. Евсеев Н.В., Тютрин А.А., Пастухов М.П. Гранулирование пылевых отходов кремниевое производство для возврата в технологический процесс // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2019. 23(4). С. 805–815.
7. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 657 с.
8. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1985. 346 с.
9. Производство стальных отливок: учебник для вузов / Л.Я. Козлов, В.М. Колокольников, К.Н. Вдовин [и др.]. М.: МИСиС, 2005. 351 с.
10. Производство чугуновых отливок: учебник / В.М. Колокольников, В.Д. Белов, К.Н. Вдовин [и др.]. Магнитогорск: МГТУ, 2011. 405 с.
11. Производство отливок из стали и чугуна: учебное пособие / А.И. Батышев, Э.Б. Тэн, К.А. Батышев [и др.]. М.: МГОУ, 2012. 354 с.
12. Романенко А.Г. Металлургические шлаки. М.: Металлургия, 1997. 197 с.
13. Немчинова Н.В., Хоанг В.В., Апончук И.И. Изучение химического состава рафинировочных шлаков кремниевое производство для поиска путей их рациональной переработки // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2021. Т. 25. № 2 (157). С. 252-263.
14. Немчинова Н.В., Бузикова Т.А. Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевое производство // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2017. № 1. С. 31-39.

Сведения об авторах

Фролов Виктор Федорович – кандидат технических наук, руководитель проекта, ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», Красноярск, Россия. E-mail: Viktor.Frolov2@rusal.com.

Беляев Сергей Владимирович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Литейное производство», ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия. E-mail: 244812@mail.ru.

Деев Владислав Борисович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Управления проектными командами, ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, Россия; профессор кафедры ОМД, ФГАОУ ВО НИТУ МИСиС, г. Москва, Россия. E-mail: deev.vb@mail.ru.

Прусов Евгений Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология функциональных и конструкционных материалов», ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, Россия. E-mail: eprusov@mail.ru.

Арапов Станислав Леонтьевич – кандидат технических наук, главный металлург «Ремонтно-механическая база» филиала ООО «ИСО», Ачинск, Россия. E-mail: arapovsl@yandex.ru.

Лесив Елена Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Литейное производство», ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR THE USE OF SILICON PRODUCTION WASTE IN FERROUS METALLURGY

Frolov Victor F. – Candidate of Technical Sciences, Project Manager, RUSAL Engineering and Technology Center LLC, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: Viktor.Frolov2@rusal.com.

Belyaev Sergey V. – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Foundry Production, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: 244812@mail.ru.

Deev Vladislav B. – Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher of Project Team Management, Vladimir State University named Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletovs, Vladimir, Russia;

Professor of the Department of Metal Forming, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia. E-mail: deev.vb@mail.ru.

Prusov Evgeniy S. – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department "Technology of functional and structural materials"; Vladimir State University named Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletovs, Vladimir, Russia. E-mail: eprusov@mail.ru.

Arapov Stanislav L. – Candidate of Technical Sciences, Chief Metallurgist; "Repair and mechanical base" of the ISO LLC branch, Achinsk, Russia arapovsl@yandex.ru.

Lesiv Elena M. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Foundry Production; Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

Annotation. The results of research on the possibility of using silicon production waste in the form of silicon slag instead of ferrosilicon in the smelting of steel and cast iron are presented. Laboratory studies have established the chemical and phase composition of silicon slag, which contains about 80% silicon by chemical composition and is part of such basic phases as silicon carbide, quartz and cristobalite, amorphous silica, calcium oxides, aluminum, carbon inclusions and elemental silicon. During experimental smelting, the possibility of using silicon production waste in the smelting of cast iron and steel was established, while the absorption coefficient of silicon in the form of silicon slag was 15% lower than when using ferrosilicon FS75.

Keywords: recycling of silicon production waste, silicon slag, chemical and phase composition, steel and cast iron smelting, silicon absorption coefficient in the form of silicon slag in molten cast iron and steel

Ссылка на статью:

Развитие технологий применения отходов производства кремния в черной металлургии / Фролов В.Ф., Беляев С.В., Деев В.Б., Прусов Е.С., Арапов С.Л., Лесив Е.М. // Теория и технология металлургического производства. 2025. №2(53). С. 4-9.
Frolov V.F., Belyaev S.V., Deev V.B., Prusov E.S., Arapov S.L., Lesiv E.M. Development of technologies for the use of silicon production waste in ferrous metallurgy. *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2025, vol. 53, no. 2, pp. 4-9.