

The ways of quality improvement of briquetted ferrosilicon are considered. It is shown that quality of briquettes of ferrosilicon siftings is connected with the properties of the applied sodium silicate binder material.

А. Г. ГЕОРГАДЗЕ, М. И. ЕЛАШВИЛИ, А. Н. ПЛЕТНЕВ, П. А. НИКИФОРОВ, ООО ТД «СХМ»

УДК 669.21

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА БРИКЕТИРОВАННОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ

При производстве товарных ферросплавов, в частности сплавов ферросилиция, обычно проводится операция их дробления, в результате которой в дробленом материале образуется большое количество мелкодисперсных и пылевидных фракций.

Установлено, что при дроблении ферросилиция разных марок в дробленом материале образуется в зависимости от марки ферросплава от 8 до 22% некондиционных мелкодисперсных фракций. Наибольшее количество мелкодисперсных фракций образуется при дроблении ферросилиция марки ФС75 и технического кремния, характеризующихся сравнительно малой прочностью сплава.

В сталеплавильном производстве наибольший спрос имеет ферросилиций марок ФС45, ФС65 и ФС75. При дроблении указанных марок ферросилиция образуется значительно меньше дисперсных фракций: от 8 до 15%.

Анализ показал, что некоторые металлургические предприятия проводят операцию дробления ферросплавов в специализированном цехе подготовки шихтовых материалов и отправляют в сопряженные плавильные цехи дробленые ферросплавы в исходном виде без отсева их от дисперсных фракций. При использовании таких дробленых ферросплавов плавильные цехи несут существенные материальные потери за счет непроизводительного активного окисления и улета мелкодисперсных фракций с восходящими потоками газов при загрузке их в плавильные агрегаты.

В настоящее время производители ферросплавов проводят обязательную операцию отсева дробленых ферросплавов на фракции, в результате которой мелкодисперсная и пылевидная часть отделяется от основной массы товарного материала в виде отсева дробления.

Для использования в металлургии мелкодисперсных отсева дробления их необходимо пред-

варительно окусковывать или брикетировать. Как показал анализ, процесс окусковывания или брикетирования, по своей сути, не является сложным, но получаемый брикетированный материал не всегда отвечает требованиям металлургических процессов.

Основной проблемой в изготовлении брикетированных ферросплавов из дисперсных фракций является правильный выбор типа связующего материала и технологии упрочнения брикетов.

Анализ литературы показал, что многие типы рекомендуемых связующих материалов не только не обеспечивают требуемые показатели качества брикетов, но придают им нежелательные свойства [1–3]. Так, рекомендуемые для брикетирования в качестве связующего органические материалы, например, сульфитный щелок, фенольные, карбамидные и другие смоляные связующие, не обеспечивают брикетам необходимой термической стойкости и они разрушаются с переходом в дисперсное состояние при загрузке в плавильные агрегаты или разогретые разливочные ковши.

Рекомендуемые для брикетирования неорганические связующие материалы, например строительные цементы, хотя и обеспечивают брикетам высокие прочностные свойства, характеризуются большой длительностью упрочнения и могут вносить в состав брикетов вредные для металлов примеси в виде серы.

Анализ показал, что наиболее часто для брикетирования отсева ферросилиция в качестве неорганического связующего материала рекомендуют применять водные растворы жидкого стекла. Жидкое стекло производится в основном из стекловидных сплавов щелочных силикатов в виде «силикатной глыбы» путем длительного растворения в воде с использованием механических мешалок-активаторов или в автоклавах при повышенных давлениях и температуре.

Различают два вида натриевого жидкого стекла: содовое и сульфатное, которые готовятся соответственно из содовой и сульфатной силикат-глыбы.

Сульфатное жидкое стекло не приемлемо для брикетирования ферросплавов, так как содержит серные соединения и при использовании в металлургии вносят в металл дополнительное количество серы. Содовое жидкое стекло готовится из чистой по сере силикатной глыбы, так как ее исходные компоненты (сода и кремнезем) являются чистыми по сере материалами.

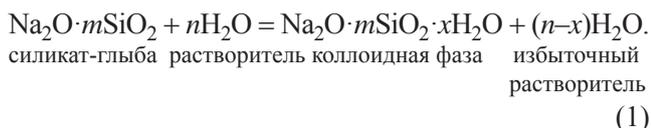
Опыт промышленного использования брикетированных ферросплавов при выплавке стали и чугуна показал, что служебные качества брикетов из отсевов ферросилиция прямо связаны со свойствами применяемого жидкостекляного связующего материала.

При исследовании процесса брикетирования ферросплавов на основе жидкого стекла установлено, что на качество брикетов влияют вид жидкостекляного связующего, его параметры по плотности и силикатному модулю, а также условия сушки брикетов после их прессования.

Подробно исследовали содовое жидкое стекло в процессах брикетирования.

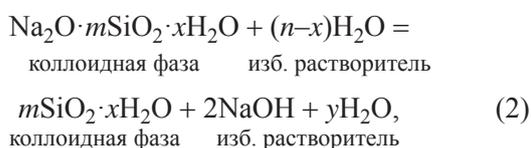
По данным М. А. Матвеева [4], водный раствор жидкого стекла, получаемый при растворении стеклообразного силиката натрия, содержит диспергированные до коллоидного состояния частицы силикат-глыбы, ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$), которые связывают часть воды из раствора в своей структуре по реакции:

нагрев до 100 °С



Согласно представлениям Р. Айлера [5], коллоидная фаза щелочного силиката в разбавленных водных растворах находится в виде мицелл с двойным электрически заряженным слоем, ядром которых является кремнезем, окруженный ионами натрия (или калия в калиевом жидком стекле).

Катионы щелочного элемента в водном растворе щелочного силиката частично гидратируются с образованием свободной щелочи, которая предопределяет щелочную характеристику раствора: водородный показатель (рН) ЖС с модулем 2,5–2,8 ед. обычно составляет более 11 ед. Согласно представлениям Р. Айлера, гидролиз силиката натрия протекает следующим образом:



где $y = n-x-1$.

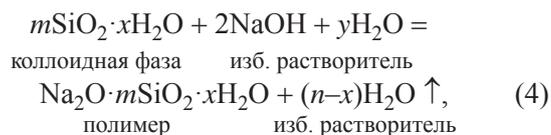
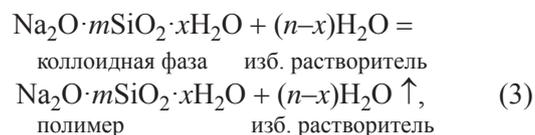
При этом, как видно из реакции (2), в водном растворе образуется определенное количество свободной едкой щелочи (NaOH).

В реальных растворах при диспергировании стеклообразного силиката натрия протекают оба процесса, преобладающее развитие одного из которых определяется химическим составом щелочного силиката (силикатным модулем) и степенью разбавления раствора, т. е. плотностью. В высокомодульных щелочных силикатах и с малым содержанием растворителя преобладает образование коллоида по реакции (1), а в низкомолекулярных силикатах и с избытком растворителя – по реакции (2).

Практика показывает, что клеящие свойства исходного ЖС, полученного с недостатком растворителя, выше, чем у ЖС, полученного с избытком растворителя при одинаковом силикатном модуле. Такая же зависимость наблюдается с изменением модуля исходного ЖС при одинаковой его плотности: чем больше модуль ЖС, тем выше его исходные клеящие свойства.

При воздушной сушке или тепловой обработке растворитель (избыточная вода) испаряется из ЖС и плотность связующего раствора увеличивается. При этом количество твердой фазы в удельном объеме связующего повышается вплоть до момента, когда в нем произойдет полимеризация щелочно-силикатной твердой фазы. Этот процесс определяется как концентрационная полимеризация гидратированной твердой фазы. Поэтому при воздушной сушке преобладающее упрочнение жидкостекляных композиций происходит за счет концентрационной полимеризации гидратированного щелочного силиката с переходом его из жидкого в твердофазное агрегатное состояние.

Этот процесс можно охарактеризовать протеканием следующих реакций применительно к исходным связующим растворам, получаемым соответственно по реакциям (1) и (2):



где $y = n-x-1$.

Следовательно, при воздушной сушке из ЖС-композиций удаляется избыточный растворитель-вода, а часть ее сохраняется (связывается и иммобилизуется) в щелочносиликатном полимере теоретически одинакового состава. Однако соотноше-

ние удаленной и связанной воды в полимере изменяется и зависит как от модуля, так и от плотности исходного ЖС при прочих равных условиях упрочняющей обработки.

Для подтверждения этого проведены эксперименты с ЖС-композицией на основе пылевидного кварца при использовании ЖС с разными наиболее применяемыми значениями модуля и плотности.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что после завершения упрочнения жидкостекольных брикетов при воздушной сушке удаление воды из них прекращается, о чем свидетельствует прекращение изменения их массы при заданной температуре. Однако часть воды в упрочненном материале остается, об этом говорят результаты определения остаточной влаги при прокаливании образцов.

Установлено, что чем выше модуль исходного ЖС, тем больше из него удаляется воды при одинаковом времени сушки и тем меньше остаточная влажность высушенного материала. Принимая, что сразу после завершения воздушной сушки упрочнение смесей происходит за счет образования гидратированного полимера, сохраняющего некоторое количество химически связанной влаги, можно предположить, что он, как и любой свежесформованный высокомолекулярный полимер после завершения концентрационной полимеризации, способен к обратимости, т. е. к пептизации при добавлении в качестве растворителя воды. Таким образом, упрочненные брикеты из ферросплавов на жидком стекле имеют склонность к обратимости, т. е. к разупрочнению при длительном хранении во влажной атмосфере или при соприкосновении их с водой.

Что касается упрочнения брикетов из ферросилиция и их поведения в условиях влажной атмосферы или соприкосновения с водой, то он значительно отличается от вышеизложенных процессов упрочнения жидкостекольных ферросплавных брикетов.

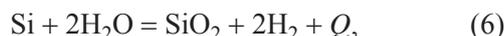
Установлено, что при брикетировании ферросилиция упрочнение брикетов происходит за счет физико-химического взаимодействия силикатов нат-

рия жидкого стекла с кремнием ферросилиция. При этом выделяется значительное количество физического тепла, которое также способствует упрочнению брикетов за счет испарения влаги из уплотненных брикетов.

Однако основное упрочнение ферросилициевых брикетов происходит в результате химического взаимодействия кремния из ферросилиция со щелочью жидкостекольного связующего.

Жидкое стекло – это коллоидный водный раствор, в котором обычно присутствует значительное количество свободной щелочи, при смешивании с ферросилицием она вступает в химическое взаимодействие со щелочью.

Схема взаимодействия ферросилиция с жидким стеклом представляет собой ступенчатую реакцию:



Таким образом, из приведенных реакций видно, что кремний из ферросилиция при взаимодействии с жидким стеклом выделяет значительное количество физического тепла, которое при сушке брикетов способствует интенсивному удалению из них не только избыточной воды из жидкостекольного связующего, но и химически связанной влаги.

С одной стороны, удаление влаги из брикетов при их сушке посредством химического взаимодействия кремния из ферросилиция со щелочью жидкого стекла является положительным процессом, так как позволяет полностью удалять влагу из ферросплава и предотвращать попадания влаги в жидкий металл при раскислении его брикетами, но, с другой – из-за протекания указанных выше реакций доля кремния в исходном ферросилиции снижается за счет его окисления при взаимодействии с водой.

При этом в случае избытка неизрасходованной щелочи в жидкостекольном связующем брикетов создается опасность взаимодействия их с окружающей влагой. Таким образом, важным является

Т а б л и ц а 1

Параметры	Плотность ЖС, кг/м ³								
	1220			1260			1300		
Модуль ЖС, ед.	2,2	2,6	3,0	2,2	2,6	3,0	2,2	2,6	3,0
Время достижения постоянства массы, мин	65	61	57	60	57	53	56	50	48
Количество удаленной воды при воздушной сушке, %	33,93	34,04	34,17	30,16	30,28	30,41	26,4	26,54	26,62
Количество удаленной воды при прокалке (остаточная влажность), %	0,98	0,86	0,74	1,04	0,93	0,80	1,1	0,98	0,86
Общее количество удаленной воды, %	34,91	34,89	34,91	31,2	31,21	31,21	27,50	27,52	27,48

правильный выбор характеристик исходного жидкостеклового связующего.

Можно принять, что для брикетирования ферросилиция необходимо применять жидкое стекло с высокими значениями силикатного модуля и как можно меньшей плотностью.

При исследовании установлено, что вторичное взаимодействие брикетов с водой резко снижается при использовании жидкостеклового связующего с модулем выше 3,8–4,0 ед.

Известно [6] применение в литейном производстве так называемого высококремнеземистого жидкого стекла (ВКЖС), модуль которого составляет от 4,5 до 6 ед. Получение такого связующего материала из силикат-глыбы в промышленности представляет значительные трудности из-за высокой температуры плавления исходного состава силикат-натриевой смеси.

Поэтому для производства ферросилициевых брикетов применили стандартное жидкое стекло (ТУ 13078–2002) с исходным модулем 2,8 ед., которое предварительно модифицировали добавками аморфного кремнезема для получения высококремнеземного состава связующего (ВКЖС).

Полученные ферросилициевые брикеты с использованием связующего ВКЖС испытали на гидростойкость и величину окисления кремния при брикетировании и длительном хранении во влажной атмосфере.

В табл. 2 приведены результаты испытания брикетов, изготовленных из отсевов ферросилиция трех марок: ФС45, ФС65 и ФС75 с использовани-

ем ВКЖС с силикатным модулем 4,5 ед. и плотностью 1270 кг/м³.

Проводили следующие замеры. Содержание активного кремния: в исходном отсеве ферросилиция, после брикетирования и сушки при выдержке на воздухе в течение 1 ч, после замачивания в воде и вторичной сушки в камерном сушиле в течение 1 ч при температуре 90 °С. Также определяли потери при прокаливании (ППП) после вторичной сушки и обработки брикетов в нагревательной печи при температуре 800 °С в течение 30 мин.

Т а б л и ц а 2

Марка ФС	Содержание активного кремния, %			ППП, %
	в отсеве	в брикетах после одной сушки	в брикетах после двух сушек	
ФС 45	47	47	47	0,15
ФС 65	68	67	67	0,23
ФС75	78	75	73	0,31

Как видно из таблицы, незначительные потери кремния наблюдаются при брикетировании ФС75. В сравнении с исходным отсевом значения PPP фактически имели те же значения, что и приведенные в таблице. Это показывает, что при использовании в качестве связующего материала ВКЖС качество брикетов из отсевов не уступает исходным параметрам товарного ферросилиция.

Более подробные сведения приведены на сайте www.cxm.ru, тел. + 7 343 3383444.

Литература

1. Р а в и ч Б. М. Брикетирование руд. М.: Недра, 1982.
2. Рациональное использование некондиционных и дисперсных фракций сплавов кремния (брикеты, окатыши) / Н. В. Федоренко, А. С. Дубровин, В. И. Хакинен. Производство стали и ферросплавов: Юбил. сб. науч. тр. НИИМ. Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 1998. С 152–165.
3. А б р а м о в и ч С. М., Ч е р е п а н о в К. А., М а с л о в с к а я З. А. Применение для раскисления стали отходов производства высококремнистого ферросилиция / Изв. вузов. Черная металлургия. 1997. № 2. С. 70–73.
4. М а т в е е в М. А. Растворимость стеклообразных силикатов натрия. М.: Промстройиздат, 1957.
5. А й л е р Р. К. Химия кремнезема. Т.1. М.: Мир, 1982.
6. Б о р т н и к о в М. М., Н и к и ф о р о в С. А., А н т и п о в С. М. Модифицирование жидкого стекла кремнеземом // Охрана труда и прогрессивные процессы в литейном производстве, порошковой металлургии и машиностроении: Тез. докл. Межресп. науч.-практ. конф. Чебоксары: ЧГУ, 1990. С. 122–123.