

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Сибирский государственный индустриальный университет»

На правах рукописи



Аникин Александр Ефимович

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ  
ПРИМЕНЕНИЯ БУРОУГОЛЬНОГО ПОЛУКОКСА  
В ПРОЦЕССАХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И КАРБИДИЗАЦИИ  
ТЕХНОГЕННОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор,  
Заслуженный деятель науки РФ  
Г.В. Галевский

Новокузнецк – 2015

## Оглавление

Введение .....	5
1 Твердые углеродистые материалы в современной металлургии: назначение, виды, свойства, основные области применения .....	13
1.1 Твердые углеродистые материалы – компоненты шихт различного назначения (восстановители, топливо) в металлургии и электротермии неорганических веществ .....	13
1.1.1 Природные углеродистые материалы: бурые угли, каменные угли и антрациты, шунгитовые породы.....	13
1.1.2 Искусственные углеродистые материалы: буроугольный и каменноугольный полукокс, каменноугольный кокс, нефтяной и пековый коксы .....	24
1.2 Требования, предъявляемые к твердым углеродистым восстановителям ....	32
1.3 Оценка технологической и экономической целесообразности применения полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна в качестве восстановителя .....	36
1.4 Выбор металлургических процессов для технологического опробования полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна .....	42
1.4.1 Металлизация мелкозернистого и порошкообразного оксиджелезосодержащего техногенного сырья .....	43
1.4.2 Карбидизация техногенного микрокремнезема.....	44
1.5 Выводы и постановка задач исследования .....	45
2 Исследование физико-химических характеристик используемого углеродного и техногенного сырья.....	48
2.1 Физико-химическая аттестация углеродистых восстановителей .....	48
2.2 Физико-химическая аттестация прокатной окалины и обезвоженного шлама газоочистки .....	54
2.3 Физико-химическая аттестация микрокремнезема .....	61

2.4 Выводы .....	68
3 Разработка научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессе металлизации .....	70
3.1 Брикетирование мелкодисперсных оксиджелезоуглеродных композиций ..	70
3.2 Металлизация оксиджелезосодержащего техногенного сырья .....	75
3.2.1 Современное состояние технологий металлизации оксиджелезосодержащего сырья .....	75
3.2.2 Термодинамический анализ процессов восстановления железа в системе Fe – O – C – H .....	77
3.2.3 Исследование технологических режимов эффективной металлизации оксиджелезосодержащего сырья .....	83
3.3 Технологическое опробование результатов исследований процесса металлизации .....	92
3.4 Разработка технических предложений по промышленному использованию результатов исследований процесса металлизации .....	94
3.5 Выводы .....	96
4 Разработка научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессе карбидизации .....	99
4.1 Брикетирование мелкодисперсных кремнеземууглеродных композиций .....	99
4.2 Карбидизация техногенного микрокремнезема .....	102
4.2.1 Современное состояние технологии производства карбида кремния	102
4.2.2 Термодинамический анализ процессов карбидообразования в системах Si – O – C, Si – O – C – H .....	105
4.2.3 Исследование технологических режимов эффективной карбидизации микрокремнезема .....	112
4.3 Технологическое опробование результатов исследований процесса карбидизации .....	126
4.4 Разработка технических предложений по промышленному использованию результатов исследований процесса карбидизации .....	129
4.5 Выводы .....	131

Заключение .....	134
Список литературы .....	137
Приложение А. Акт о технологическом использовании научно-технической разработки .....	156
Приложение Б. Акт о внедрении результатов НИР в учебный процесс .....	159



## Введение

### *Актуальность темы исследования.*

По данным World Steel Association, мировое производство стали в 2014 г. составило 1,64 млрд. т, чугуна 1,18 млрд. т, каменноугольного кокса 658,4 млн. т. При этом в металлургии и электротермии наблюдается нехватка кокса, производимого из дефицитных спекающихся каменных углей. В связи с этим в настоящее время ведутся поиски альтернативных углеродистых материалов, способных полностью или частично заменить каменноугольный кокс в целом ряде традиционных процессов. Наряду с этим из-за переизбытка энергетических углей на топливном рынке угледобывающие предприятия активно ищут новые направления их сбыта. Поэтому весьма перспективным является замена каменноугольного кокса исходными и переработанными энергетическими углями. Особенно интересны в этом плане бурые угли ввиду их значительных запасов и относительной доступности. Но при использовании неподготовленных бурых углей в качестве восстановителей возникает целый ряд технологических проблем, связанных с выделением летучих веществ. В связи с этим становится очевидной необходимость термической переработки бурого угля при температурах 750-800 °С с получением бурого угольного полукокса (БПК) – продукта, обладающего необходимыми свойствами для эффективного применения в восстановительных процессах, особенно при переработке окучкованного техногенного сырья.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации от 2011 г. – «Рациональное природопользование», «Индустрия наносистем», основными задачами Государственной программы «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы при грантовой поддержке ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» (НИР № ГР 01201151326).

*Цель и задачи.*

Цель – разработка научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессах металлизации и карбидизации оксидсодержащего техногенного сырья.

*Основные задачи:*

1) Исследование физико-химических характеристик используемого углеродистого и оксидсодержащего техногенного сырья: полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, коксовой мелочи ОАО «Кокс», пыли сухого тушения кокса, прокатной окалины, шламов газоочистки кислородно-конвертерного производства ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», микрокремнезема производств кремния ЗАО «Кремний» и ферросилиция марки ФС75 ОАО «Кузнецкие ферросплавы».

2) Исследование параметров брикетирования композиций оксидсодержащее техногенное сырье - буроугольный полукокс с использованием водорастворимого связующего и изучение характеристик получаемых безобжиговых брикетов.

3) Научное обоснование и экспериментальное исследование применения буроугольного полукокса для металлизации и карбидизации техногенного сырья на основе оксидов железа и кремния: термодинамическое моделирование процессов, определение температурно-временных условий эффективной металлизации и карбидизации, физико-химическая аттестация продуктов металлизации и карбидизации.

4) Опробование результатов теоретических и экспериментальных исследований в технологической практике получения металлизированных брикетов и карбида кремния и использование их при подготовке студентов вузов, обучающихся по направлению 150400 – Metallurgy.

*Методология и методы исследования.*

Работа выполнена с привлечением современных методов теоретических и экспериментальных исследований: математического моделирования и термодинамических расчетов с реализацией на ЭВМ, химического и физико-химического анализов (рентгенография, спектроскопия в инфракрасной области, просвечи-

вающая и растровая электронная микроскопия, высокотемпературная импульсная экстракция, низкотемпературная адсорбция). Полученные результаты обрабатывались с использованием стандартного пакета прикладных программ Microsoft Office.

*Научная новизна.*

1) Обоснован по результатам определения физико-химических характеристик выбор сырьевых материалов: углеродистых (буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль) и оксидсодержащих (прокатная окалина, шлам, микрокремнезем).

2) Установлены оптимальные параметры брикетирования (соотношение исходных компонентов, содержание связующего, давление прессования) композиций оксидсодержащее техногенное сырье - буроугольный полукокс с использованием водорастворимого связующего и изучены характеристики получаемых безобжиговых брикетов.

3) Разработаны научные основы металлизации оксиджелезосодержащего сырья, включающие термодинамическое моделирование взаимодействий в системе  $\text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ , температурно-временные условия, аналитические зависимости степени металлизации от вида и реакционной способности восстановителя, температуры, продолжительности, состава газовой фазы. Установлена возможность достижения при применении буроугольного полукокса степени металлизации 97,5 %.

4) Разработаны научные основы карбидизации микрокремнезема, включающие термодинамическое моделирование взаимодействий в системах  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  и  $\text{Si} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ , зависимости структуры и выхода карбида кремния от вида микрокремнезема и восстановителя, температуры и продолжительности. Установлена возможность достижения при применении буроугольного полукокса выхода карбида 97,0 %.

5) Определены химический, фазовый, гранулометрический составы и морфология частиц продуктов металлизации и карбидизации, условия эффективного химического обогащения карбида кремния.

*Практическая значимость работы.*

1) Определены технологические условия брикетирования шихтовых материалов безобжиговым способом.

2) Подтверждены технологические преимущества применения буроугольного полукокса в исследуемых процессах металлизации и карбидизации по сравнению с традиционными углеродистыми материалами, используемыми в составе шихт, подлежащих окускованию.

3) На основании интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований определены технологические режимы получения металлизированных брикетов и микропорошка карбида кремния из шихт прокатная окалина - полукокс и микрокремнезем - полукокс.

4) На основании исследований физико-химических свойств металлизированных брикетов (степени металлизации, содержания пустой породы, серы, фосфора, углерода и др.) установлено их соответствие требованиям к сырьевым материалам для производства стали.

5) На основании исследований физико-химических свойств карбида кремния (химического и фазового состава, уровня дисперсности) установлена возможность его применения для производства футеровочных материалов алюминиевых электролизеров и абразивного инструмента.

*Реализация результатов.*

1) В условиях ООО «Полимет» из брикетированных шихт прокатная окалина - буроугольный полукокс и микрокремнезем производства кремния - буроугольный полукокс получены партии (по 0,5 т) металлизированных брикетов и безразмольного микропорошка карбида кремния с использованием комплекса оборудования на основе камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2,5/15 с дисилицидмолибденовыми нагревателями мощностью 17,5 кВт, определены технико-экономические показатели получения безразмольного микропорошка карбида кремния.

2) Подтверждена в условиях ООО «Полимет» технологическая и экономическая эффективность замены безразмольным микропорошком карбида кремния

его абразивного особо тонкого микропорошка и частично алмазного порошка в составе карбидоалмазного наполнителя абразивного инструмента на основе полиэфирной смолы. Экономическая эффективность от замены составляет 68 тыс. руб./кг абразивного наполнителя.

3) Разработано на основании результатов исследования техническое предложение для ОАО «Амурметалл», включающее комплекс оборудования на основе вращающейся барабанной печи и технологию производства металлизированных брикетов в объеме 3-5 тыс. т/год с использованием собственной прокатной окалины и полукокса, получаемого из бурых углей Свободного месторождения Амурской области.

4) Разработано на основании результатов исследования техническое предложение для ЗАО «Кремний», включающее комплекс оборудования на основе карусельной электропечи и технологию производства безразмольного микропорошка карбида кремния в объеме 10 тыс. т/год с использованием собственного микрокремнезема и полукокса, получаемого из бурых углей Мугунского месторождения Иркутской области.

5) Научные и технологические результаты диссертационного исследования внедрены ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» (СибГИУ) в учебный процесс студентов, обучающихся по направлению 150400 – Металлургия.

Технологическое опробование результатов работы в условиях производства и внедрение их в учебный процесс подтверждается соответствующими актами, приведенными в приложении.

*Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждается:* совместным использованием современных методов теоретического анализа и экспериментального исследования процессов металлизации и карбидизации, опирающихся на качество измерений и статистическую обработку результатов; адекватностью разработанных математических моделей; применением широко распространенных разнообразных и апробированных методов физико-химической аттестации; сопоставлением полученных результатов

с данными других исследователей; высокой эффективностью предложенных технологических решений, подтвержденной результатами промышленного опробования.

*Положения, выносимые на защиту:*

1) Результаты определения физико-химических характеристик сырьевых материалов: углеродистых (буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль) и оксидсодержащих (прокатная окалина, шлам, микрокремнезем).

2) Результаты экспериментальных исследований процессов получения безобжиговых брикетов из оксиджелезосодержащего и кремнеземсодержащего техногенного сырья, буроугольного полукокса и водорастворимого связующего.

3) Результаты термодинамического моделирования процессов металлизации в системе  $\text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$  и карбидизации в системах  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  и  $\text{Si} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ .

4) Результаты экспериментальных исследований процессов металлизации и карбидизации оксидсодержащего техногенного сырья, включающие выявленные закономерности, управляющие факторы, параметры математической модели.

5) Результаты комплексной аттестации металлизированных брикетов и карбида кремния: структуры, фазового, химического, гранулометрического составов и морфологии частиц, исследования изменения состава безразмольного карбида кремния при его химическом обогащении.

6) Технические предложения по организации производства металлизированных брикетов и карбида кремния в условиях действующих металлургических предприятий.

*Личный вклад автора:*

- постановка задач теоретических и экспериментальных исследований;
- физико-химическая аттестация сырьевых материалов: углеродистых (буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль) и оксидсодержащих (прокатная окалина, шлам, микрокремнезем);
- проведение экспериментальных исследований параметров получения безобжиговых брикетов из оксиджелезосодержащего и кремнеземсодержащего тех-

ногенного сырья, буроугольного полукокса и водорастворимого связующего, процессов получения металлизированных брикетов и карбида кремния, физико-химическая аттестация их свойств;

– подготовка технического задания и нормативно-технической документации для получения опытных партий металлизированных брикетов и карбида кремния в условиях ООО «Полимет»;

– разработка технических предложений для ОАО «Амурметалл» и ЗАО «Кремний» по организации производства металлизированных брикетов и карбида кремния;

– обработка полученных результатов, анализ, обобщение, научное обоснование, формулировка выводов и рекомендаций.

*Соответствие диссертации паспорту научной специальности.*

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» по пунктам: 4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. 9. Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья. 10. Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов.

*Апробация работы.*

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Научное наследие И. П. Бардина» (Новокузнецк, 2008 г.); II Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе» (Новокузнецк, 2008 г.); III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 2009 г.); I Международном научно-техническом конгрессе «Энергетика в глобальном мире» (Красноярск, 2010 г.); II Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования» (Кемерово, 2014 г.); XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Метал-

лургия: технологии, управление, инновации, качество» (Новокузнецк, 2014 г.); Инновационном конвенте «Кузбасс: образование, наука, инновации» (Кемерово, 2014 г.); IV Международной научно-практической конференции «Инновации в металлургии и материаловедении» (Екатеринбург, 2015 г.).

*Публикации.*

По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работы, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов кандидатских диссертаций, 10 работ в материалах Всероссийских и Международных конференций, 8 работ в научно-технических журналах и сборниках научных трудов.

*Структура и объем работы.*

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и двух приложений. Изложена на 159 страницах, содержит 29 рисунков, 33 таблицы и список литературы из 169 наименований.

Автор выражает благодарность за помощь в работе сотрудникам ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» и ОАО «Кузнецкий центр Восточного научно-исследовательского углехимического института» к.т.н. В. М. Динельту, д.т.н. Е. П. Волынкиной, к.т.н. В. М. Страхову, вед. инж. А. С. Михайленко.



# **1 Твердые углеродистые материалы в современной металлургии: назначение, виды, свойства, основные области применения**

В современной металлургии твердые углеродистые материалы применяются, главным образом, в качестве компонентов технологических шихт различного назначения (восстановители, топливо), электродов, футеровок, защитных покрытий. Классификация твердых природных и искусственных углеродистых материалов, применяемых или опробованных в составах технологических шихт в металлургии и электротермии неорганических веществ, представлена в виде схемы на рисунке 1.1.

## **1.1 Твердые углеродистые материалы – компоненты шихт различного назначения (восстановители, топливо) в металлургии и электротермии неорганических веществ**

### **1.1.1 Природные углеродистые материалы: бурые угли, каменные угли и антрациты, шунгитовые породы**

*Бурые угли.* Уголь – это осадочная порода, твердое горючее ископаемое, образующееся в результате разложения в течение длительного времени растительных остатков без доступа кислорода при высоких температуре и давлении. Бурые угли (марка Б) – это весьма разнообразные по составу и свойствам угли, характеризующиеся низким значением величин показателя отражения витринита ( $R_o < 0,6 \%$ ) и высшей теплотой сгорания, пересчитанной на влажное беззольное состояние ( $Q_s^{af} < 24$  МДж/кг) [1, 2]. Высокая влагоемкость и коллоидная структура бурых углей обуславливает слабую устойчивость их к выветриванию. Это является одним из главных, легко наблюдаемых внешних признаков, отличающих бурые угли от каменных и антрацитов. Угли марки Б в ГОСТ 25543-88 подразделены на три технологические группы – 1Б, 2Б, 3Б. Угли этих групп весьма существенно различаются по влагоемкости, элементному составу и внешним петрографическим признакам.

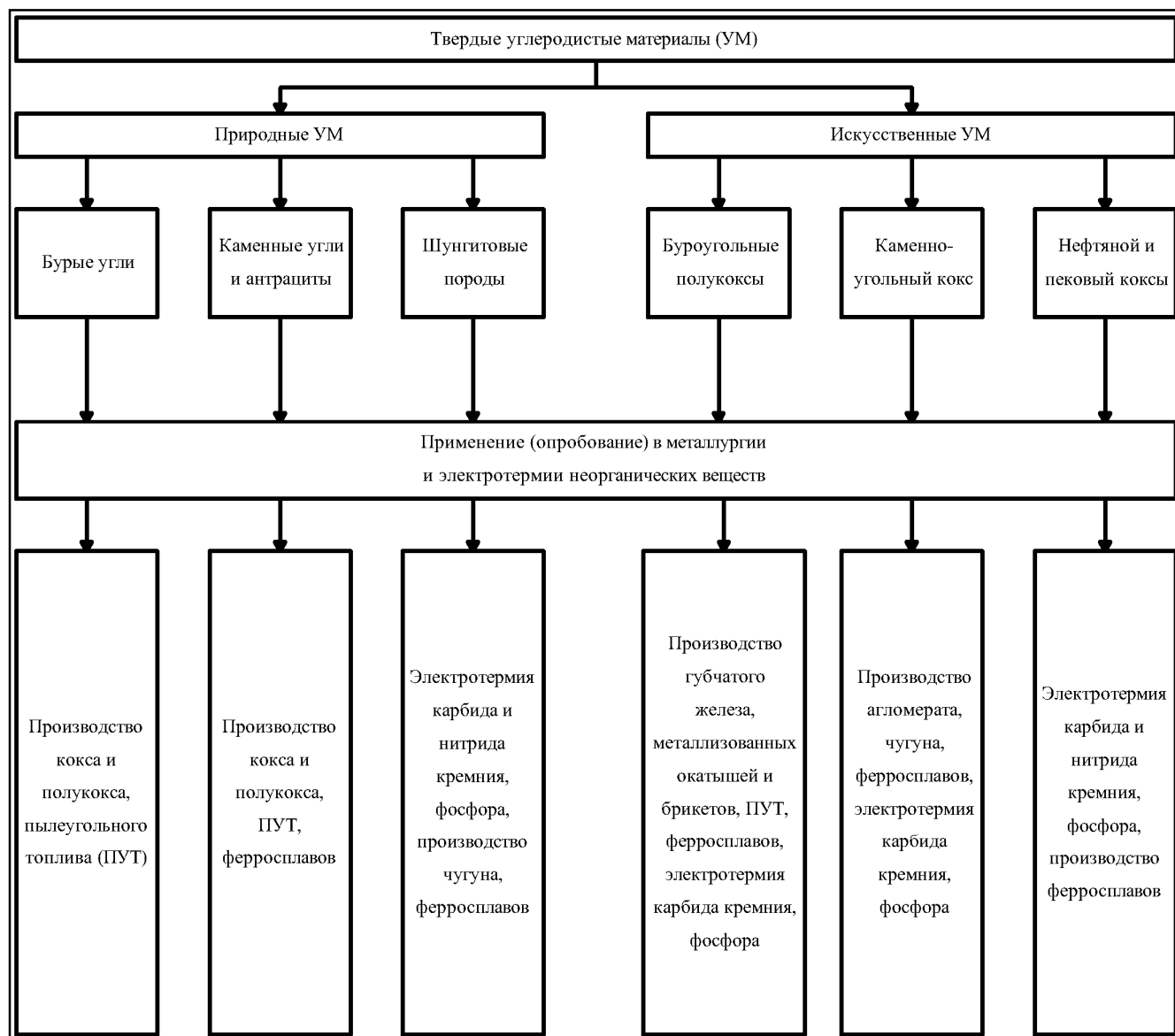


Рисунок 1.1 – Классификация и применение в металлургии и электротермии неорганических веществ твердых природных и искусственных углеродистых материалов

Выделенные группы приблизительно соответствуют следующим трем типам углефикационного ряда: угли бурые землистые, бурые плотные матовые и бурые плотные блестящие. Органическая часть бурого угля состоит в основном из углерода (62-76 %). Содержание водорода в ней значительно (4,5-7,6 %). Влажность бурых углей очень высокая: 8-75 %. Зольность колеблется от 3 до 45 %.

Прогнозные ресурсы бурых углей в России составляют 1319,8 млрд. т (29,7 % от ресурсов углей всех видов), разведанные запасы по категориям А + В + С<sub>1</sub> – 103,11 млрд. т (51,4 % от запасов углей всех видов) [1].

Имеется технологический опыт по использованию бурых углей в металлургии и электротермии неорганических материалов, описанный в работах [3-16].

При производстве 45 %-ного ферросилиция применяли челябинский бурый уголь в соотношении с коксом 3:4 [3, 4]. При этом удельный расход электроэнергии возрос на 3 %. Исследования, проведенные ОАО «Кузнецкий центр ВУХИН» (КЦ ВУХИН), показали, что добавка бурого угля Канско-Ачинского бассейна (КАБ) к коксовому орешку для выплавки ферросилиция может составлять не более 15-20 %. При этом реакционная способность и удельное электросопротивление смеси будут значительно повышенными, а выход летучих веществ не превысит 5-8 % с минимальным выходом смолистых продуктов при нагревании.

Удовлетворительные результаты использования бурого угля Березовского месторождения КАБ получили на ОАО «РУСАЛ Братск» (БрАЗ) и ОАО «РУСАЛ-ИркАЗ» (ИркАЗ) при выплавке кристаллического кремния [3, 5, 6]. На БрАЗе бурый уголь был заменен древесный уголь в восстановительной смеси в сочетании с ленинск-кузнецким полукоксом или углем марки Д. Промышленными испытаниями установлена эффективность его использования при снижении расхода древесного угля до 180-200 кг/т кремния (или без него) и увеличении доли нефтяного кокса (до 600 кг/т). В целом, технологические показатели выплавки кремния не ухудшаются. На ИркАЗе при работе на шихте с использованием бурого угля в количестве 356 кг/т сплава расход древесного угля уменьшился на 5 %, каменного угля на 34 %, древесной щепы на 5,7 % и технологической энергии на 4,5 %; увеличился расход нефтяного кокса на 28,2 %. Как отрицательный фактор отмечено ухудшение качества выплавляемого кремния за счет увеличения в нем кальция в 1,6-2 раза (до 0,6 %). Это связано с составом золы березовского угля, содержащего до 40-50 % СаО. На содержание других примесей в кремнии замена каменного угля бурым влияния не оказала. В работе [7] также предложено использовать в качестве углеродистого восстановителя для выплавки кремния бурые угли КАБ.

В КЦ ВУХИН проведены исследования по использованию бурого угля Майкюбенского бассейна (Казахстан) при выплавке ферросилиция марок ФС45, ФС65 и ФС75 на АО «Аксуский завод ферросплавов» (АЗФ) [3, 4, 6]. Исследова-

ния показали невозможность самостоятельного использования бурого угля в технологии ферросплавного производства. Была определена его оптимальная добавка к применяемому коксу. При выплавке ФС75 в открытой печи мощностью 16,5 МВ·А с использованием до 37 % бурого угля взамен кокса производительность печи возросла на 3,4 %, удельный расход электроэнергии сократился на 1,6 %, состав шлака не изменился. Вместе с тем, содержание алюминия в сплаве увеличилось с 1,85 до 2,22 %. Повышенный выход летучих веществ угля не повлиял на газовый режим работы печи. Наблюдался равномерный выход летучих веществ, отсутствие свищей и спекшихся участков на колошнике. При выплавке ферросилиция марок ФС45 и ФС65 в печах закрытого типа РКЗ-63И1 частично заменяли кокс бурым углем (в среднем 30 % от навески по углероду). Стабильная работа печей наблюдалась только при содержании угля в шихте не более 50 кг. Отмечено снижение расхода кокса на 15-29 % и увеличение содержания алюминия в сплаве на 0,4-0,5 %.

Известен положительный опыт применения брикетов из бурого угля (зольность на сухую массу  $A^d$  10,9 %, выход летучих веществ на сухую беззольную массу  $V^{daf}$  50,5 %, содержание твердого углерода  $C_{fix}$  25,7 %) при выплавке 50 %-ного силикохрома на печи мощностью 16,5 МВ·А [3, 4].

Таким образом, промышленный опыт производства ферросплавов показал реальную возможность использования бурого угля в качестве углеродистого восстановителя. Вместе с тем, при выборе бурого угля следует учитывать его специфические свойства в части минерального состава, склонности к окислению, пониженной механической и термической прочности. Во всех случаях необходимо детальное изучение его физико-химических свойств [3, 6, 8].

Бурый уголь также опробован в ряде процессов черной металлургии [9-16]. Так, известно использование бурого угля в качестве пылеугольного топлива (ПУТ) для вдувания в горн доменной печи в составе смеси, состоящей из 20 % бурого угля и 80 % антрацита [9]. Был достигнут расход ПУТ до 212 кг/т чугуна.

Бурый уголь может использоваться в качестве восстановителя в процессах металлизации железорудного концентрата и оксиджелезосодержащих отходов

[10-16]. В работе [10] приведены результаты опытов применения бурого угля при металлзации магнетитового железорудного концентрата Тамиринского месторождения (Монголия) с содержанием железа общего ( $Fe_{общ.}$ ) 63,4 %, серы (S) 0,006 %, полученного методом мокрой магнитной сепарации. В качестве восстановителя использовался бурый уголь Шарынгольского месторождения (Монголия). В работе [11] приведены результаты исследования возможности применения бурых углей Казахстана для металлзации железорудного сырья (ЖРС) и железосодержащих отходов (ЖСО). Наибольший практический интерес представляют бурые угли Майкюбенского бассейна, а также угли Приозерного месторождения. В работах [12-16] приведены результаты расчетов и исследований металлзации железорудных материалов в трубчатой вращающейся печи и конвейерной печи бурыми углями различных месторождений.

Несмотря на некоторый положительный опыт, бурые угли в исходном состоянии редко применяются в металлургии и электротермии неорганических веществ по целому ряду причин. Во-первых, зачастую металлургические предприятия располагаются на значительном удалении от буроугольных месторождений, а транспортировка бурого угля на расстояние свыше 300 км экономически и технологически нецелесообразна (высокая влажность, пыление, опасность самовозгорания и т.д.) [17]. Во-вторых, исходный бурый уголь имеет высокие влажность (27-38 %) и выход летучих веществ (45-48 %) [18]. Такие показатели влажности и выхода летучих веществ зачастую не соответствуют требованиям, предъявляемым к углеродистым восстановителям для металлургических процессов. В частности, при нагреве из исходного бурого угля начинают выделяться летучие вещества, содержащие большое количество смолистых веществ, которые затрудняют ход процесса и могут привести к выходу из строя газоочистки. В-третьих, бурый уголь имеет пониженную механическую и термическую прочность, что может привести к увеличению выхода мелких классов и соответственно – ухудшению газопроницаемости шихты при использовании в печах шахтного типа [3].

*Каменные угли и антрациты.* К каменным относятся угли со средним показателем отражения витринита ( $R_o = 0,4-2,59$  %) и высшей теплотой сгорания, пе-

речитанной на влажное беззольное состояние ( $Q_s^{af} \geq 24$  МДж/кг) [1, 2]. В России основные угольные бассейны имеют каменноугольный и пермский возраст. Существенно меньшее значение имеют бассейны и месторождения юрского и мелового возраста. В отложениях палеоген-неогенового возраста каменные угли известны только в районах Северо-Востока и о. Сахалин. Одной из наиболее важных технологических характеристик каменных углей является их обогатимость, т.е. возможность получения из них концентратных фракций, лишенных включений сопутствующих углю пород как в свободном состоянии, так и в виде углеродных сростков. Каменный уголь классифицируется на 15 марок: длиннопламенный (Д), длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), газовый жирный отощенный (ГЖО), газовый жирный (ГЖ), жирный (Ж), коксовый жирный (КЖ), коксовый (К), коксовый отощенный (КО), коксовый слабоспекающийся низкотемпературный (КСН), коксовый слабоспекающийся (КС), отощенный спекающийся (ОС), тощий спекающийся (ТС), слабоспекающийся (СС) и тощий (Т). Органическая часть каменного угля состоит в основном из углерода (74-92 %). Содержание водорода в ней довольно значительно (3,2-6,2 %). Влажность каменных углей 1,0-10,5 %. Зольность колеблется от 2 до 53 %.

К антрацитам (А) относятся угли наиболее высоких стадий метаморфизма, вне зависимости от других характеристик, с показателем отражения витринита  $R_o > 2,59$  %. При выходе летучих веществ  $V^{daf} < 8$  % к антрацитам относят также угли с показателем отражения витринита от 2,20 до 2,59 % включительно [1]. Типичные антрациты отличаются от каменных углей металлическим блеском, плотным сложением, более низкой частотой эндогенных трещин и высокой прочностью. Органическая часть антрацитов состоит в основном из углерода (93-97 %). Содержание водорода в ней невелико (1,0-2,5 %). Влажность свежедобытых антрацитов не превышает 5-9 %. Зольность колеблется от 4 до 26 %.

Прогнозные ресурсы каменных углей и антрацитов в России составляют 3130,9 млрд. т (70,3 % от ресурсов углей всех видов), разведанные запасы по категориям А + В + С<sub>1</sub> – 97,47 млрд. т (48,6 % от запасов углей всех видов) [1].

Каменные угли и антрациты значительно чаще, чем бурые угли, применяются в металлургии и электротермии неорганических веществ [6, 9, 12-16, 19-27]. Это обусловлено большим соответствием их свойств требованиям данных производств. Так, имеется опыт использования газовых углей в качестве углеродистого восстановителя для интенсификации процесса дефосфорации флотационного марганцевого концентрата [6]. При обжиге в кольцевой печи карбонатные марганцевые концентраты смешивали со слабоспекающимся газовым углем в соотношении 1:(0,7-1,5). Полученную смесь уплотняли при давлении прессования 650-750 кг/см<sup>2</sup>. Обжиг полученных брикетов вели при 720-940 °С. Отмечалось повышение скорости удаления фосфора в этих условиях.

Восстановительную смесь для выплавки ферросплавов углетермическим восстановлением получали из каменного угля марки Т Краснобродского разреза Кузбасса и металлургического коксика [6]. Уголь класса 42-60 мм добавляли с целью уменьшения реакционной способности смеси, а также содержания серы в сплаве. Соотношение компонентов в восстановительной смеси было следующим, %: уголь марки Т 46-75, коксовый орешек 25-54. Восстановительную смесь опробовали при выплавке углеродистого феррохрома в промышленной печи мощностью 14 МВ·А. Применение данной смеси позволило снизить содержание серы в металле на 5,4-23,2 %, увеличить производительность электропечи, снизить удельные расходы электроэнергии и хромовой руды.

В работе [6] описан опыт использования карбовосстановителя, составленного из углей марки Т Краснобродского разреза Кузбасса (марка ТСШ), рядовых углей Листвянского разреза Кузбасса (марка ТР) и отсевов антрацита Горловского бассейна (марка АСШ). К преимуществам карбовосстановителя по сравнению с заменяемым им коксовым орешком относят: повышенную (в 2 раза) реакционную способность; более высокое (на 6 порядков) электросопротивление; меньшее (в 2,5 раза) содержание серы; повышенное содержание в золе оксидов кремния и железа (соответственно в 2,5 и 1,5 раза). Указанные особенности свойств карбовосстановителя и состава его минеральной части обеспечили в промышленных условиях выплавки высокоуглеродистого феррохрома возможность замены им до

20 % коксового орешка. При этом снизилась себестоимость 1 т сплава и содержание в нем серы. Интересен тот факт, что пористость использованного восстановителя была в  $\sim 2$  раза меньше, чем у заменяемого им коксового орешка (соответственно 21,4 и 44,2 %) и чем требуемая норма пористости углеродистых восстановителей ( $\geq 40$  %).

В работе [19] обоснована возможность приготовления смеси из угля марки Т, полукокса и коксового орешка для улучшения качества восстановителя в ферросплавном производстве. Восстановитель смешивают с железной стружкой, кварцитом или, в зависимости от сорта сплава, с хромовой рудой; в карбидном производстве – с известью, а при получении фосфора – с фосфоритом. Также в данной работе сделан вывод о невозможности работы печей на одном тощем угле при получении кремнистых сплавов.

Опыт использования угля марки Д Шубаркольского разреза (Казахстан) при производстве ферросиликохрома (ФСХ) в условиях ОАО «Серовский завод ферросплавов» (СЗФ) приведен в работе [20]. Испытания были проведены на печи с мощностью трансформатора 22 МВ·А. На первом этапе уголь марки Д подавали на печь после дробления его на щековой дробилке в смеси с ленинск-кузнецким полукоксом и коксовым орешком мокрого тушения. При этом образовывалось большое количество мелочи класса  $\leq 10$  мм (до 25-35 %), что приводило к уменьшению газопроницаемости и спеканию колошника. После подачи угля без дробления работа колошника заметно улучшилась. При этом наблюдалась более высокая посадка электродов; колошник работал по всему периметру ровно, местные перегревы и свищи отсутствовали полностью; улучшились показатели работы печи: производительность увеличилась на 3,4 %, удельный расход кварцита снизился на 5 %, восстановителя (в пересчете на углерод) – на 3,8 %, электроэнергии – на 3 %, возросло извлечение кремния.

Исследования и промышленные испытания, проведенные ОАО «ВУХИН» (ВУХИН) и КЦ ВУХИН совместно с другими специализированными организациями и заводами, показали [20], что наиболее подходящими из тощих углей для использования в качестве углеродистых восстановителей в электротермических



производствах являются угли марки Т Краснобродского и Красногорского разрезов Кузбасса. Данные угли были испытаны на четырех заводах: при выплавке ферросилиция марок ФС25, ФС45, ФС75 (ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (КЗФ), ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ЧЭМК)), силикомарганца (ЧЭМК), углеродистого феррохрома (СЗФ, АЗФ). В производстве ферросилиция и силикомарганца использование тощего угля в шихте ограничено 15-30 % (по углероду) при обязательном участии в шихте активного восстановителя (древесной щепы, полукокса). В шлаковых процессах производства углеродистого феррохрома на открытых печах можно увеличить содержание тощих углей до 50-70 %, а в закрытых печах уменьшить до 30 %. В производстве карбида кальция тощий уголь может быть использован в смеси с коксом до 30-50 %. В производстве фосфора показана возможность использования тощего угля при полной замене им кокса с сохранением технико-экономических показателей.

В цехе кремния БрАЗа используют смесь восстановителей, состоящую из древесного угля, нефтяного кокса, древесной щепы, отходов электродного производства и каменного угля (марок Д или Т) [21].

КЦ ВУХИН и КЗФ предлагают использовать в производстве ферросплавов угли марки СС Кузбасса [21, 22]. Промышленные испытания с использованием данных углей проведены на КЗФ при выплавке ферросилиция марок ФС70Э, ФС70, ФС75 в открытых печах мощностью 20 и 29 МВ·А с заменой до 30-40 % (по углероду) коксового орешка углем. Максимальная производительность, минимальный расход электроэнергии и высокий коэффициент извлечения кремния были достигнуты на вариантах шихтовки «кокс–уголь–щепа». В целом по предприятию при использовании угля марки СС удалось снизить удельный расход электроэнергии на 8 %, производительность печей повысить на 5,5 %, достигнуть замены 30 % (по углероду) коксового орешка углем.

Промышленные плавки кремния с использованием угля марки СС Новосергиевского разреза Кузбасса крупностью 13-25 мм проводили в цехе кремния БрАЗа на печах мощностью 25 МВ·А [21]. Печи работали достаточно стабильно,

металл выходил равномерно. Устойчивая работа печей во время опытов способствовала тому, что все печи работали заметно лучше, чем до и после опытов.

В работе [22] указывается возможность использования угля марки Г в технологии электротермического получения силикоалюминия.

В качестве восстановителя при выплавке силикокальция и карбида кремния возможно применение антрацита [23].

Каменные угли и антрациты также широко применяются в различных процессах черной металлургии. Так, известен способ использования каменных углей и антрацитов в качестве ПУТ для вдувания в горн доменной печи. В работе [9] для приготовления ПУТ использовали смесь высоколетучих битуминозных углей с антрацитом, удельный расход ПУТ при этом составил 200 кг/т чугуна. В работе [24] приведен опыт использования антрацита в качестве сырья для изготовления ПУТ.

В процессе агломерации возможна замена коксовой мелочи антрацитовым штыбом [23, 24]. Антрацит также может использоваться в производстве окатышей [24].

Каменный уголь может применяться в качестве восстановителя в процессах металлизации железорудного сырья и железосодержащих отходов. В работе [11] приведены исследования возможности применения каменных углей марки Д Казахстан для металлизации ЖРС и ЖСО. По результатам исследований наибольший практический интерес представляют уголь марки Д Шубаркольского месторождения. Также не исключается использование углей месторождения Каражыра.

В работе [25] описан опыт применения каменных углей в процессе Redsmelt в качестве восстановителя для получения губчатого железа из ЖРС и ЖСО. Сущность процесса заключается в изготовлении сырых окатышей из ЖРС, ЖСО, каменного угля (или другого восстановителя), связки и воды, и дальнейшем восстановлении окатышей до губчатого железа в печи с вращающимся подом (RHF).

Каменный уголь применяется в процессе жидкофазного восстановления Finex (фирма «POSCO», Южная Корея) [26] в качестве ПУТ, вдуваемого через фурмы в печь в количестве до 250 кг/т чугуна, а также в качестве сырья для гене-

рации восстановительного газа (450-500 кг/т чугуна). Общий расход угля – 700-750 кг/т чугуна.

Каменный некоксующийся уголь применяется в качестве восстановителя для получения губчатого железа из руды во вращающейся печи по технологии FASTMET [27], разработанный фирмами «Kobe Steel Ltd.» (Япония) и «Midrex Technologies Inc» (США). Развитие этой технологии привело к созданию в 1996 г. процесса производства во вращающейся печи передельного чугуна высшего качества из окатышей или брикетов на основе ЖРС и угля (процесс ITmk3).

Фирмой «JFE Steel» (Япония) были проведены исследования процесса Hi-QIP [27]. Отличительной особенностью этого процесса производства высококачественного гранулированного («галечного») железа в печи с вращающимся подом является восстановление смеси ЖРС, угля и флюса на слое угля на поде печи. При нагреве до 1723-1773 К происходит восстановление, плавление с получением отделенных от шлака металлических гранул.

В работах [12-16] приведены результаты расчетов и исследований металлизации железорудных материалов в трубчатой вращающейся печи с помощью каменных углей и антрацитов различных месторождений.

*Шунгитовые породы.* Шунгиты – это осадочные образования, представляющие природную смесь аморфного углерода и силикатных материалов – преимущественно кварца, щелочных алюмосиликатов и железистых силикатов. Наибольшее распространение имеют минерализованные шунгиты – шунгитовые породы, которые представляют собой природную смесь высокодисперсного кремнезема и углерода. Единственные в мире месторождения шунгитовых пород находятся в Карелии, ресурсы оцениваются в 250 млрд. т [28, 29].

Применение шунгитовых пород возможно в следующих металлургических процессах: получение карбида и нитрида кремния; производство литейного чугуна; производство ферросплавов; выплавка кобальта, никеля, фосфора [28, 29].

Так, промышленное использование шунгитов в выплавке литейного чугуна осуществляется на ОАО «Тулачермет», ОАО «Косогорский металлургический завод» (КМЗ) [28]. Установлено, что коэффициент замены кокса шунгитом состав-

ляет в среднем 1 т/т. Доля кремния шунгита, переходящего в чугун, составляет 88,5 %.

Наиболее перспективными для вовлечения в производство ферросплавов, прежде всего ферросилиция, являются шунгитовые породы с высококремнистой основой групп ПА и ША. Породы с повышенным содержанием глинозема могут быть использованы для производства кремнистых сплавов с алюминием и марганцем. Шунгиты были испытаны при выплавке 45 и 75 %-ного ферросилиция, товарного силикомарганца и ферросиликоалюминия. Расчеты [28] показывают, что при выплавке ферросилиция можно полностью заменять коксик и значительную часть кварцита шунгитом, а при выплавке силикомарганца полностью заменять кварцит и 50-60 % металлургического коксика.

Имеется большой опыт применения шунгитов в производстве карбида и нитрида кремния [28, 29]. Так, с использованием шунгитов получают нитевидные кристаллы карбида кремния длиной до 1,5 мкм. В токе азота и аммиака при температуре 1000-1500 °С получили нитрид кремния с размером частиц менее 1 мкм. В агрегате типа «вертикальная шахта» получили непрерывным способом металлургический карбид кремния из углеродвысокозольных пород при температурах 1873-2323 К. Из шунгита с содержанием 30 % углерода в результате термообработки при температурах 1600-1800 °С получали до 100 % карбидной фазы. В вакуумной печи при нагреве до 1600-1800 °С со скоростью 200-300 град/ч при давлении 0,25-1,3 кПа и выдержке 1-2 ч получали карбид кремния из шунгитовых пород.

### **1.1.2 Искусственные углеродистые материалы: буроугольный и каменноугольный полукоксы, каменноугольный кокс, нефтяной и пековый коксы**

*Буроугольные полукоксы.* Буроугольный полукокс – это продукт полукоксования бурых углей. Полукоксование – это нагревание твердых горючих ископаемых до температуры 500-600 °С без доступа воздуха. Полукокс – это пористое, более обуглероженное, по сравнению с исходным углем, синтетическое твердое

топливо с выходом летучих веществ от 9 до 23 % и теплотой сгорания 29,3-34,7 МДж/кг. Он характеризуется высокой реакционной способностью, легко загорается, горит без копоти, имеет высокую температуру горения. В зависимости от исходного угля и условий полукоксования, он может быть в кусковом или порошкообразном виде. Выход полукокса составляет обычно 55-75 % от исходного угля [1].

Известны различные технологические варианты производства полукоксов из низкометаморфизованных углей [1, 4, 30, 31].

На ОАО «Металлургический завод «Сибэлектросталь» (Сибэлектросталь) (г. Красноярск) [1, 4] в конце 60-х гг. применялся энерготехнологический способ полукоксования бурого угля. В Югославии [4] в 60-е гг. применялся способ полукоксования на установке Лурги-Рургаз в реакторе с кипящим слоем. На ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (АНХК), ООО «Завод полукоксования» (г. Ленинск-Кузнецкий), а также в Германии в 60-70-е гг. получил распространение процесс полукоксования в вертикальных шахтных печах системы Лурги с внутренним обогревом. На сланцеперерабатывающем заводе VKG Oil AS (Эстония) [30] совместно с ВУХИНОм в 1997 г. было проведено коксование длиннопламенного угля Новой Зеландии в камерных печах с внешним обогревом. Также опробован и отработан процесс полукоксования углей марок Д, ДГ и СС в газогенераторах. В 2000-х гг. в газогенераторах данного завода были проведены полукоксования углей марки Д Шубаркольского разреза (Казахстан). Известна технология термоокислительного полукоксования на цепных колосниковых решетках (ЦКР). Пиролиз угля осуществляется в окислительном режиме за счет сгорания над слоем топлива выделяющихся летучих веществ. В России данную технологию разрабатывали в МХТИ им. Д. И. Менделеева, затем в ВУХИНе. Процесс внедрен в условиях Казахстана для получения углеродистых материалов из углей марки Д Шубаркольского разреза. В России в промышленном масштабе не применяется. За рубежом данный способ широко используют в Канаде, США, Германии, ЮАР и Индии. Для получения полукокса могут применяться кольцевые печи. Сущность метода заключается в нагревании тонкого слоя свободно ле-

жащей угольной загрузки на движущемся поде. Наибольший опыт накоплен в Германии и США. В бывшем СССР технология коксования в кольцевых печах отработывалась на Нижнетагильском металлургическом комбинате и Московском коксогазовом заводе. В настоящее время эти установки не работают. В Китае [31] в провинции Шаньси эксплуатируются две вертикальные печи типа SJ производительностью около 100 тыс./т год полукокса из углей Шеньму марки Д. Газ для нагрева угля вдувается через фурмы, установленные в стенах печи. Сгорая и частично сжигая выделяющиеся при нагреве летучие компоненты угля, образующиеся внутри печи, газ равномерно нагревает загрузку угля. Данная технология также используется в Казахстане – на борту Шубаркольского разреза в 2006 г. построено шесть печей с общим производством полукокса 300 тыс. т/год.

В настоящее время одним из самых перспективных способов получения БПК считается технология «ТЕРМОКОКС» [32]. Суть технологической концепции состоит в разделении углей с высоким выходом летучих веществ на два продукта – газовое топливо и коксовый остаток (полукокс). В рамках указанной технологии реализуются следующие способы: «ТЕРМОКОКС-С», «ТЕРМОКОКС-КС», «ТЕРМОКОКС-О<sub>2</sub>». Технология «ТЕРМОКОКС-С» предусматривает частичную газификацию углей в слоевых аппаратах. В 1996 г. процесс реализован в г. Красноярске. Технология «ТЕРМОКОКС-КС» заключается в частичной газификации углей с использованием технологии кипящего слоя. В 2007 г. процесс реализован на Березовском разрезе (Красноярский край). Технология «ТЕРМОКОКС-О<sub>2</sub>» предусматривает частичную газификацию угля в слоевых реакторах с использованием кислородного дутья. Таким образом, исходя из географии применения, по технологии «ТЕРМОКОКС» перерабатываются, в первую очередь, бурые угли Березовского месторождения КАБ. Однако данная технология позволяет перерабатывать бурые, а также каменные угли марок Д и Г других месторождений.

Буроугольные полукокс широко применяются в металлургии и электротермии неорганических веществ в качестве топлива и восстановителей. Так, на

ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» (АГК) предлагают использовать БПК из углей КАБ в качестве технологического топлива для производств глинозема [33].

В 1960-70-х гг. БПК, произведенный на опытно-промышленных установках ЭТХ (г. Калинин и г. Красноярск) и ТККУ (г. Свердловск), был успешно опробован в качестве ПУТ в доменном производстве, как компонент шихты для коксования и как восстановитель в металлургии [33].

На ОАО «Кокс» (г. Кемерово) была получена партия (1700 т) кокса из шихты, в которую входило 25 % БПК как отошающей добавки [4]. Опытный кокс отличался от обычного повышенной реакционной способностью и большим электросопротивлением. В работе [34] исследовали возможность добавки БПК из углей Бородинского и Березовского месторождений КАБ в шихту на коксование. Добавка БПК из углей Бородинского разреза приводила к увеличению насыпной массы шихты на 15 %. Кокс, полученный с добавлением БПК, имел повышенную реакционную способность. Опыты проводились на ОАО «Кокс». На ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» (ЗСМК) в шихту добавляли 5 % БПК из углей Березовского месторождения. Полученный кокс имел повышенную реакционную способность, при этом его структурная прочность была выше, чем у обычного кокса.

В работе [35] приведены результаты использования БПК из углей КАБ в процессе прямого получения железа. Опыты проводились в вертикальной трубчатой электропечи. Получены прочные окатыши со степенью металлизации ~ 40 % и окатыши пониженной прочности, металлизированные на 85-90 %.

БПК может применяться в качестве карбюризатора в процессе цементации – науглероживания поверхности стали. В работе [36] приведены результаты использования БПК из углей Ирша-Бородинского разреза КАБ в качестве карбюризатора для цементации четырех марок стали: двух малоуглеродистых (Ст.10, Ст.20) и двух легированных (20Х, 12ХН3А). Карбюризатор, полученный на основе БПК, несколько уступает по своей цементирующей способности древесно-угольному, но превосходит промышленный полукоксый карбюризатор ООО «Завод полукоксования» (г. Ленинск-Кузнецкий).

В работе [5] представлены результаты опытов по использованию БПК из углей Березовского разреза КАБ в процессе агломерации железных руд. Авторами рекомендовано для улучшения показателей аглопроцесса и сохранения качества агломерата на производственном уровне использование БПК крупностью 1-5 мм и замена им коксовой мелочи в количестве 40-50 %.

В работе [34] приведены результаты исследований вдувания БПК из углей Бородинского разреза КАБ в горн доменной печи объемом 2000 м<sup>3</sup>. Исследования были проведены на ЗСМК совместно с ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина» (ЦНИИчермет) и Институтом черной металлургии им. З. И. Некрасова Национальной академии наук Украины (ИЧМ). Отмечалось повышение теоретической температуры горения топлива, увеличение восстановительной способности СО и Н<sub>2</sub>, повышение основности шлака, снижение содержания серы в чугуна, увеличение выпуска чугуна. В целом, опыты показали, что ПУТ из БПК может частично заменить кокс в доменной плавке. Кроме того, авторы [37, 38] называют БПК лучшим топливом для вдувания в горн доменных печей.

Полукокс из бурых углей, полученный в США в кольцевых печах диаметром 5 и 8 м с производительностью последней по БПК 28 т/ч, используют в электротермических производствах ферросплавов и фосфора [30].

Полукокс, полученный из бурых углей на агрегате высокоскоростного пиролиза на заводе «Сибэлектросталь», использовался в качестве мелкозернистого восстановителя в бескоксовой металлургии [37]. Также мелкозернистый БПК может применяться в металлургии для получения различных сортов кокса, агломерата, чугуна. Полукокс, полученный из бурых углей КАБ по технологии термоокислительного полукоксования (газификации) в реакторах шахтного типа с плотным слоем на ЗАО «Карбоника-Ф» (г. Красноярск), может использоваться в качестве технологического топлива при производстве агломератов минерального сырья, в различных металлургических и обжиговых процессах взамен коксовой мелочи и высококалорийных топлив.

БПК, полученный из углей КАБ, применялся в полупромышленном масштабе для металлизации рудоугольных окатышей на конвейерной машине пло-



щадью 10 м<sup>2</sup> на заводе «Сибэлектросталь». Также БПК может применяться для получения жидкого металла (чугуна) непосредственно из ЖРС, минуя доменный передел [13]. БПК, полученный из углей КАБ, применялся для металлизации железорудных окатышей в трубчатой вращающейся печи [12, 14, 16] и в конвейерной печи [14].

БПК из углей КАБ может использоваться для получения рудоугольных окатышей, используемых в ферросплавном производстве. БПК в этом случае используется в качестве высокореакционного восстановителя. БПК из углей Ирша-Бородинского разреза использовался в процессе восстановления марганцево-угольной шихты и плавки из нее низкофосфористого шлака [12]. Процесс восстановления рудо-флюсо-угольных окатышей с помощью БПК в присутствии известняка в количестве 10 % изучался в работе [15].

*Каменноугольный кокс и полукоксы.* Каменноугольный кокс – это продукт коксования каменного угля. Коксованием называется процесс переработки углей (угольных смесей) путем их нагрева без доступа воздуха до 900-1100 °С с получением твердого углеродистого остатка, называемого коксом [2].

Полукоксы из каменных углей в настоящее время широко применяются в качестве восстановителей и топлива в металлургии и электротермии неорганических веществ. Так, полукоксы из угля марки Д Шубаркольского месторождения (Казахстан) в смеси с коксовым орешком ОАО «ЕВРАЗ НТМК» (НТМК) применялся для выплавки высокоуглеродистого феррохрома [20]. Испытания, проведенные на СЗФ, показали, что с увеличением доли спецкокса в шихте увеличилось извлечение хрома, снизилось содержание оксида хрома в шлаке. Полученный высокоуглеродистый феррохром имел пониженное содержание фосфора.

В работах [4, 12, 19, 30] признают полукоксы, произведенный на АНХК (ангарский полукоксы) высококачественным восстановителем для кремнистых сплавов. При испытании полукокса, произведенного на ООО «Завод полукоксования» (ленинск-кузнецкого полукокса), с заменой им до 50 % коксового орешка, было установлено, что при выплавке 75 %-ного ферросилиция имело место расстрой-

ство хода печи: спекание колошника, частые обвалы шихты [19]. Однако при выплавке других марок ферросплавов он используется [30].

Полукокс из углей марки ДГ Колумбии испытывали на ферросплавных заводах России (ЧЭМК), Казахстана (АЗФ) и Норвегии (заводы фирмы «Элкем АС») при производстве соответственно феррохрома, ферросилиция взамен 30-40 % металлургического кокса и в производстве кристаллического кремния с полной заменой им древесного угля. Испытания показали высокую техническую эффективность его применения [39].

Полукокс, полученный из длиннопламенных углей Кузбасса и Шубаркольского месторождения Казахстана по технологии ЗАО «Карбоника-Ф», соответствует лучшим образцам углеродистых восстановителей для электротермических производств [8, 30, 37].

Полукокс, полученный из углей марки Д Шубаркольского месторождения (Казахстан) в газогенераторах сланцеперерабатывающего завода VKG Oil AS (Эстония), отвечает требованиям, предъявляемым к углеродистым восстановителям для электротермических процессов производства ферросплавов [40].

Полукокс, полученный из углей марки Д месторождения Шеньму (Китай) в вертикальных печах типа SJ, находит широкое применение в электротермических производствах: ферросплавов (ферросилиция и ферромарганца), фосфора и карбида кальция [31].

Каменноугольный кокс является неотъемлемым сырьем для доменного процесса, процессов агломерации и производства окатышей. Коксовый орешек является основным восстановителем для электротермических производств. Коксовая мелочь может использоваться в процессах прямого восстановления ЖРС и ЖСО. Так, в 1989 г. фирмами «Искор» (ЮАР) и «Фест-Альпине» (Австрия) была запущена установка по выплавке чугуна по технологии «Корекс». В качестве топлива использовали 15 % коксовой мелочи и 85 % энергетического угля [9]. Коксовая мелочь применяется для получения губчатого железа во вращающейся трубчатой печи, металлизированных окатышей на конвейерной обжиговой машине, чугуна во вращающемся конвертере по способу «Доред-процесс», жидкого металла в ка-

чающейся отражательной регенеративной печи по способу «КШС-процесс» [13]. Кузнецкий кокс и ангарский полукокс использовались в процессе металлизации окатышей в трубчатой печи [12].

*Нефтяной и пековый коксы.* Нефтяной и пековый кокс представляет собой высокоуглеродистый остаток, получаемый из нефтяных остатков в процессе коксования – термической обработки без доступа воздуха при 400-500 °С [2]. Сырьем для производства нефтяного кокса являются тяжелые остатки атмосферной и вакуумной переработки нефти (мазут и гудроны), крекинг-остатки от термического крекинга мазутов и гудронов, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатки производства масел. Для производства кокса наряду с нефтяными остатками используют также высокотемпературный пек каменноугольного происхождения, который коксуют при температуре 1000 °С.

Нефтяной и пековый кокс используется для производства анодной массы, применяемой для выплавки алюминия, в качестве сырья для производства электродов, в производстве ферросплавов, карбида кальция, различных углеродных изделий [2].

Так, слоистый нефтяной кокс использовали как упрочняющий агент в производстве углеродистого восстановителя [6]. Установлено, что оптимальное содержание слоистого нефтяного кокса составляет 1 % и обеспечивает высокую механическую прочность при испытании окатышей на сжатие и истирание, а также увеличение степени восстановления железа из руды. Вместе с тем, при применении пористого нефтяного кокса положительный эффект отсутствовал.

Кокс замедленного коксования нефти в смеси с гидролизным лигнином брикетировали и получали углеродистый восстановитель для электротермического производства кремния [6]. Установлено, что извлечение кремния на уровне  $\geq 73,4$  % обеспечивается при следующих оптимальных условиях: массовое содержание гидролизного лигнина и нефтяного кокса 90:10, крупность нефтяного кокса  $\leq 6$  мм.

Низкоактивный, обладающий высокой электропроводностью нефтяной кокс и высокореакционный ванадий- и никельсодержащий кокс низкотемпературного

термоконтактного крекинга нефти (ТККН) использовали в качестве малозольных восстановителей в электротермии силикоалюминия [20, 22]. Эффективность кокса ТККН подтверждена результатами опытных плавов – производительность печи возросла на 22 %, удельный расход электроэнергии и минеральной части шихты снизился соответственно на 11 и 17 %.

В работе [20] изложен промышленный способ использования нефтяного кокса в производстве ферросилиция. Разработанный на ООО «Братский завод ферросплавов» (БЗФ) способ ведения плавки позволил выплавлять ферросилиций при замене нефтяным коксом 15 % углерода без снижения технико-экономических показателей и с получением ферросилиция ФС75. При замене до 35-40 % углерода нефтяным коксом снижение показателей плавки происходило на 3-5 %, однако экономически это компенсировалось высоким качеством получаемого сплава.

## **1.2 Требования, предъявляемые к твердым углеродистым восстановителям**

Качество твердых углеродистых восстановителей, применяемых в металлургических процессах и электротермии неорганических веществ, регламентируется следующими показателями: влажность, зольность, выход летучих веществ, содержание углерода, серы, фосфора, щелочей, гранулометрический состав, прочность, пористость, эффективная удельная поверхность, реакционная способность, удельное электросопротивление, склонность к графитации, температура размягчения золы [6, 7, 12, 13, 19, 21, 30, 41-44].

Требования к углеродистым восстановителям, предъявляемые в доменном производстве, производстве металлизированных окатышей и губчатого железа, производствах ферросплавов, кремния, карбида кремния, фосфора и карбида кальция, представлены в таблице 1.1.

Анализ приведенных в таблице 1.1 данных показывает, что различные технологические процессы предъявляют различные требования к углеродистым восстановителям.

Таблица 1.1 – Требования к углеродистым восстановителям, предъявляемые в доменном производстве, производстве металлизированных окатышей и губчатого железа, производствах ферросплавов, кремния, карбида кремния, фосфора и карбида кальция

Показатели	Производство							
	доменное	металлизированных окатышей и губчатого железа	ферросплавное		кремния	карбида кремния	фосфорное	карбида кальция
			бесплаковое	шлаковое				
Влажность на рабочую массу, $W_t^r$ , % (менее)	7,0	Не регламент.	20,0	20,0	8,9	3,0	20,0	4,0
Зольность на сухую массу, $A^d$ , % (менее)	13,0	20,0	Не регламент.	Не регламент.	27,0	0,8	Не регламент.	Не регламент.
Выход летучих веществ на сухую массу, $V^d$ , % (менее)	Не регламент.	Не регламент.	5,0	5,0	5,6	10,0	5,0	5,0
Выход летучих веществ на сухую беззольную массу, $V^{daf}$ , % (менее)	1,3	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.
Содержание серы на рабочую массу, $S_t^r$ , % (менее)	Не регламент.	Не регламент.	1,5 (для кремнистых и марганцевых сплавов)	0,4 (для феррохрома)	Не регламент.	1,5	1,5	1,5
Содержание серы на сухую массу, $S^d$ , % (менее)	2,0	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.

Продолжение таблицы 1.1

Показатели	Производство							
	доменное	металлизированных окатышей и губчатого железа	ферросплавное		кремния	карбида кремния	фосфорное	карбида кальция
			бесплаковое	шлаковое				
Содержание щелочей, % (менее)	0,52	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.
Содержание оксидов, кг на 100 кг углерода (менее): кроме оксидов железа и кремния кроме оксидов фосфора и кремния кроме оксида кальция	Не регламент.	Не регламент.	7,0 — —	7,0 — —	Не регламент.	Не регламент.	— 7,2 —	— — 11,0
Содержание оксида фосфора, кг на 100 кг углерода (менее): малофосфористый восстановитель восстановитель общего назначения	Не регламент.	Не регламент.	— 0,1	0,04 0,1	Не регламент.	Не регламент.	0,04 —	— 0,1
Гранулометрический состав, мм	25-40	< 0,1	4-20	4-20	Не регламент.	Не регламент.	3-20	3-20
Массовая доля кусков, %: крупных (менее) мелких (менее)	Не регламент.	Не регламент.	5,0 5,0	5,0 5,0	Не регламент.	— 10,0	3,0 1,0	3,0 1,0
Прочность, %	CSR ≥ 60	Не регламент.	> 60	> 60	Не регламент.	Не регламент.	> 60	> 60
Эффективная удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (более)	Не регламент.	Не регламент.	7,0	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.

Продолжение таблицы 1.1

Показатели	Производство							
	доменное	металлизированных окатышей и губчатого железа	ферросплавное		кремния	карбида кремния	фосфорное	карбида кальция
			бесплаковое	шлаковое				
Реакционная способность по CO <sub>2</sub> , мл/(г·с)	CRI ≤ 30 %	Не регламент.	> 0,8	> 0,4	> 9,5	Не регламент.	> 0,4	> 0,4
Удельное электросопротивление класса 3-6 мм, Ом·см (более)	Не регламент.	Не регламент.	3,0	2,0	Не регламент.	Не регламент.	2,0	2,0
Температура размягчения золы	Не регламент.	На 100 °С выше температуры шихты	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.	Не регламент.

Так, для доменного производства требуется кокс фракции 25-40 мм, а для электротермических производств углеродистый восстановитель должен быть крупностью  $< 20$  мм. Реакционная способность кокса для доменного производства должна быть низкой – на уровне 0,2-0,4 мл/(г·с), а углеродистого восстановителя для электротермических производств, наоборот, высокой – более 0,4 мл/(г·с). Удельное электросопротивление класса 3-6 мм для доменного кокса не регламентируется, а для углеродистого восстановителя в электротермических производствах должно быть более 2-3 Ом·см. В связи с этим, выбор и технологическое опробование углеродистых восстановителей для конкретного процесса представляют самостоятельную научно-прикладную задачу.

### **1.3 Оценка технологической и экономической целесообразности применения полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна в качестве восстановителя**

В настоящее время наблюдается нехватка основного восстановителя, используемого в металлургических процессах, – кокса из дефицитных спекающихся каменных углей. Поэтому ведутся поиски новых перспективных углеродистых материалов, способных полностью или частично заменить его в целом ряде металлургических процессов. Наряду с этим, из-за переизбытка энергетических углей на топливном рынке угледобывающие предприятия активно ищут новые направления их сбыта [45]. Таким образом, весьма перспективным направлением является поиск вариантов замены каменноугольного кокса в ряде металлургических процессов исходными и переработанными энергетическими углями. Особенно интересны в этом плане бурые угли ввиду их значительных запасов и относительной дешевизны. Однако при использовании исходных бурых углей возникает целый ряд проблем, отмеченных в п. 1.1.1. В связи с этим, становится очевидной необходимость предварительной обработки бурого угля перед использованием в металлургических процессах. Одним из направлений подготовки бурого угля к использованию является сушка и дальнейшее брикетирование. Однако этого недостаточно в связи с тем, что выход летучих веществ при этом не уменьша-



ется. Добиться этого можно с помощью глубокой термической переработки бурого угля до температур 750-800 °С. При этом образуется буроугольный полукокс – продукт, обладающий необходимыми свойствами для его применения в металлургических процессах.

В качестве сырья для производства БПК может быть использован любой бурый уголь. Однако одними из наиболее перспективных являются бурые угли КАБ ввиду их значительных запасов (прогнозные ресурсы – 309,9 млрд. т или 23,4% от запасов России), низких зольности (3,4-22,3 %) и содержания серы (0,1-2,2 %) [1].

В составе КАБ по целому ряду причин наиболее перспективными для производства БПК можно считать бурые угли Березовского месторождения (рисунок 1.2).

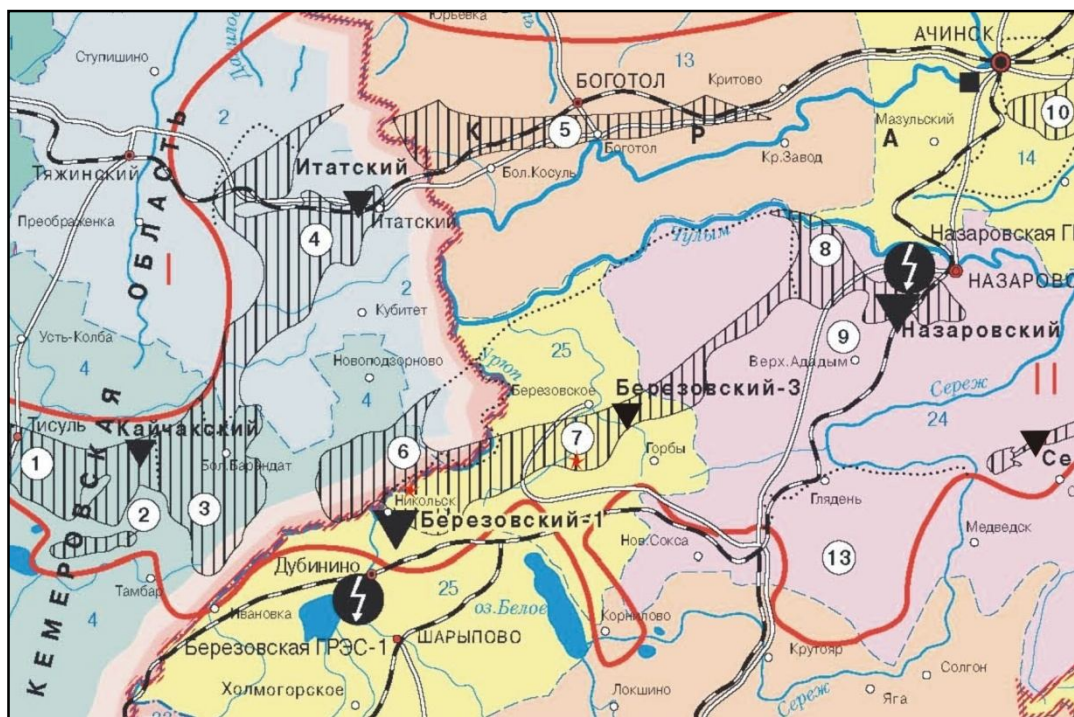


Рисунок 1.2 – Карта Березовского месторождения Канско-Ачинского буроугольного бассейна

Во-первых, Березовское месторождение обладает значительными балансовыми запасами – 2453,2 млн. т. [46]. Разработка осуществляется открытым способом на разрезе «Березовский-1» проектной мощностью 55 млн. т/год, производственной мощностью 13,5 млн. т/год [47]. Толщина разрабатываемого угольного

пласта – до 70 м. Это, в сочетании с благоприятными условиями залегания, обуславливает высокую среднемесячную производительность – до 575 т/чел. и добычу угля 7,5-8,0 млн. т/год [47]. Разрез динамично развивается – за 10 лет добыча угля выросла на 32 %. Во-вторых, Березовское месторождение находится на юго-западе Красноярского края в непосредственной близости к Кемеровской области, а, следовательно, и к центру металлургии Сибири. Кроме того, рядом проходит Транссибирская железнодорожная магистраль, позволяющая организовать доставку сырья для металлургии не только Кузбасса, но и Красноярского края, Урала и др. В-третьих, бурые угли Березовского месторождения обладают благоприятными составом и свойствами: низкие зольность (5,6 %) и содержание серы (0,2-0,7 %), высокая теплота сгорания (16,0 МДж/кг) [46].

Сравнительный анализ свойств БПК из углей Березовского месторождения КАБ (БПК березовский) [5, 30, 34], БПК из углей Таловского месторождения Томской области (БПК таловский) [48], полукокса из каменного угля марки Г Кузбасса (ООО «Завод полукоксования», г. Ленинск-Кузнецкий) (КПК ленинск-кузнецкий) [1, 4, 31] и полукокса из каменного угля марки ДГ Черемховского месторождения Иркутского бассейна (ОАО «Ангарская нефтехимическая компания») (КПК ангарский) [1, 4] представлен в таблице 1.2.

Из таблицы видно, что БПК березовский обладает следующими преимуществами по сравнению с полукоксами из низкометаморфизованных углей других месторождений:

1) Зольность на сухую массу ( $A^d$ ) ниже в 1,5; 1,2 и 3,1 раза по сравнению с БПК таловским, КПК ленинск-кузнецким и КПК ангарским соответственно.

2) Содержание фиксированного углерода ( $C_{\text{fix}}$ ) выше на 4 %, 10 % и 15 % по сравнению с БПК таловским, КПК ленинск-кузнецким и КПК ангарским соответственно.

3) Содержание в золе  $\text{CaO} + \text{MgO}$  выше в 4 и 17 раз по сравнению с КПК ленинск-кузнецким и КПК ангарским соответственно.

4) Пористость (П) выше на 9 % по сравнению с КПК ленинск-кузнецким.

Таблица 1.2 – Свойства полукоксов из низкометаморфизованных углей различных месторождений

Свойства полукоксов	Наименование полукоксов			
	БПК березов- зов- ский	БПК талов- ский	КПК ленинск- кузнец- кий	КПК ангар- ский
1. Влажность на рабочую массу, $W^r$ , %	1,2	–	13,8	17,0
2. Зольность на сухую массу, $A^d$ , %	8,6	13,2	10,0	27,0
3. Выход летучих веществ на сухую беззольную массу, $V^{daf}$ , %	9,5	7,7	17,2	5,6
4. Содержание фиксированного углерода, $C_{fix}$ , %	81,9	79,1	74,5	67,4
5. Химический состав золы, %:				
$SiO_2$	19,0	–	35,1	75,7
$Al_2O_3$	10,5	–	26,8	11,2
$CaO + MgO$	52,0	–	13,4	3,0
$Fe_2O_3$	5,8	–	20,6	7,6
$P_2O_5$	–	–	1,25	0,03
$SO_3$	4,4	–	–	–
$Na_2O + K_2O$	2,8	–	–	–
6. Удельное электросопротивление собственное, $\rho_0$ , Ом·см	–	–	11,649	6,014
7. Удельное электросопротивление в засыпи кусков 3-6 мм, $\rho$ , Ом·см	–	–	$1,6 \cdot 10^6$	75,0
8. Плотность кажущаяся, $\gamma_k$ , г/см <sup>3</sup>	0,924	–	0,869	0,820
9. Плотность истинная, $\gamma_{и}$ , г/см <sup>3</sup>	1,846	–	1,606	1,820
10. Пористость, П, %	49,9	–	45,9	55,0
11. Удельная поверхность, $S$ , м <sup>2</sup> /г	264,0	–	217,5	182,0
12. Элементный состав, %:				
– содержание углерода на сухую беззольную массу, $C^{daf}$	90,85	–	88,83	89,70
– содержание водорода на сухую беззольную массу, $H^{daf}$	1,97	–	2,97	1,63
– содержание азота на сухую беззольную массу, $N^{daf}$	0,89	–	2,76	1,53
– содержание кислорода на сухую беззольную массу, $O^{daf}$	6,16	–	5,24	6,23
– содержание серы на сухую беззольную массу, $S^{daf}$	0,13	–	0,20	0,91
13. Реакционная способность по $CO_2$ при 1000 °С, К, см <sup>3</sup> /(г·с)	6,48	5,4	4,35	9,8

5) Удельная поверхность ( $S$ ) выше на 21 % и 45 % по сравнению с КПК ленинск-кузнецким и КПК ангарским соответственно.

6) Содержание углерода на сухую беззольную массу ( $C^{daf}$ ) выше на 2 % и 1 % по сравнению с КПК ленинск-кузнецким и КПК ангарским соответственно.

7) Реакционная способность по  $CO_2$  при 1000 °С ( $K$ ) выше на 20 % и 49 % по сравнению с БПК таловским и КПК ленинск-кузнецким соответственно.

Кроме технологических свойств, БПК из углей Березовского месторождения КАБ обладает следующими преимуществами в плане производства: БПК таловский получен лишь в лабораторных условиях; КПК ленинск-кузнецкий производится в объеме 60 тыс. т/год [30], чего явно недостаточно для удовлетворения потребности в нем; производство КПК ангарского остановлено в начале 1990-х гг. В то же время, на Березовском разрезе производится около 25 тыс. т/год БПК на одну установку. При этом имеется технологическая возможность увеличения объема производства до 100-125 тыс. т/год и более при проведении модернизации эксплуатирующихся энергетических котлов.

Анализ рынков сбыта КПК ленинск-кузнецкого и БПК березовского позволяет выделить следующие основные сферы их применения.

ООО «Завод полукоксования» производит два вида полукокса: П-2 и П-3, опробованных и применяемых в следующих областях [49]: в качестве восстановителя в металлургических процессах (производство ферросплавов); компонента шихт для коксования, производства карбида кальция и активированного угля; раскислителя стекла; для термической обработки стали; топлива для кузниц; на агломерационных фабриках для спекания железной руды; в качестве выгорающих добавок для производства пористо-пустотного глиняного (строительного) кирпича; для энергетических целей (сжигание в котельных в смеси с рядовым углем).

БПК из углей Березовского месторождения КАБ опробован и применяется в следующих областях: в качестве бездымного высококалорийного топлива [1, 17, 32, 45, 47]; сырья для производства водорода путем газификации [1]; восстановителя в металлургических процессах; в производстве ферросплавов заменяет коксовый орешек; используется в качестве восстановителя для прямого (недоменно-

го) получения железа из руд, для приготовления пылеугольного топлива (ПУТ) для вдувания в горн доменной печи [1, 17, 32, 45, 47]; добавки в шихту для коксования [1, 4]; углеродного сорбента [32]; как высококалорийный компонент смешанных топлив самого различного назначения, например, для обжига цементного клинкера или для спекания глинозема [45].

Спрос на БПК из углей Березовского месторождения КАБ может составлять от 5 до 10 млн. т/год [50]. БПК из углей Березовского месторождения КАБ особенно интересен для производителей ферросплавов. В 2012 г. достигнута договоренность о проведении промышленных испытаний по использованию брикетов из БПК на ОАО «Наеждинский металлургический завод» (НМЗ). В конце 2012 г. выполнена поставка 1000 т брикетов из БПК на СЗФ, ООО «СГМК-ферросплавы» и ООО «Металекс». В 2013 г. на ферросплавные заводы поставка брикетов из БПК происходила на постоянной основе. В настоящее время ведутся работы по созданию брикета из БПК для кремниевых заводов ОАО «РУСАЛ» [51]. Планируется заменить дорогостоящие колумбийские угли на БПК при производстве кремния. Эксперименты пройдут на ЗАО «Кремний» в г. Шелехов. Годовая потребность ОАО «РУСАЛ» в углях – около 50 тыс. т. Замена их на БПК позволит сэкономить около 50 млн. руб./год [51]. Заключен договор на поставку БПК в количестве 3 тыс. т/год с ЗАО «НИИ экологических проблем металлургии» для использования в сталеплавильном производстве ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК). Также БПК возможно использовать в металлургических производствах, где уголь применяют в пылевидной фракции. Именно такую технологию практикует АГК. Также потенциальными потребителями БПК могут стать предприятия «Кузбассэнерго» в Кемеровской области [50].

Анализ цен показывает, что бурый уголь марки 2Б Канско-Ачинского бассейна имеет стоимость 450-550 руб./т, каменный уголь марки Г Кузнецкого бассейна – 1200-1400 руб./т, БПК Березовского месторождения КАБ – 2500 руб./т, полукокс ООО «Завод полукоксования» (г. Ленинск-Кузнецкий) марки П-2 (класс 10-100 мм) – 5500 руб./т, марки П-3 (класс 0-10 мм) – 2500 руб./т, коксовый орешек – 5000-6000 руб./т, кокс класса 25-40 мм – 6000-7000 руб./т [52].

Таким образом, проведенный анализ состояния производства, свойств и областей применения полукоксов из отечественных низкометаморфизованных углей различных месторождений позволяет сделать вывод, что наиболее перспективно производство и потребление буроугольного полукокса Березовского месторождения КАБ ввиду его улучшенных свойств по сравнению с полукоксами из низкометаморфизованных углей других месторождений, технологической возможности его крупнотоннажного производства, относительно низкой стоимости, а также значительной потребности в нем многих областей промышленности.

#### **1.4 Выбор металлургических процессов для технологического опробования полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна**

Технология производства полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна обеспечивает получение мелкозернистого продукта класса 0-3 мм. Продукт такой крупности не всегда может использоваться в исходном виде в металлургических процессах, в связи с чем возникает необходимость подготавливать мелкозернистый БПК путем, например, изготовления брикетов нужного размера. С другой стороны, многие железо- и кремнийсодержащие отходы металлургического производства и электротермии неорганических веществ также образуются в высокодисперсном состоянии. Следовательно, наиболее рациональный путь утилизации таких отходов с использованием буроугольного полукокса – создание и переработка комплексных железо- и кремний-углеродистых композиций с помощью брикетирования, окомкования и других способов.

В качестве основных процессов для технологического опробования БПК рассматриваются процессы металлизации порошкообразного оксиджелезосодержащего техногенного сырья и карбидизации техногенного микрокремнезема.

### **1.4.1 Металлизация мелкозернистого и порошкообразного оксиджелезосодержащего техногенного сырья**

В настоящее время известны следующие технологические варианты металлизации различного сырья [13]:

- 1) Получение частично металлизированных материалов для доменных печей.
- 2) Получение металлизированного продукта (губчатого железа) в твердом виде для переплавки в сталеплавильных агрегатах (температура 500-1000 °С).
- 3) Получение металлизированного продукта в пластическом состоянии (получение кричного железа) для различных целей, в том числе как вариант пирометаллургического обогащения труднообогатимых, бедных и комплексных руд (температура 1100-1400 °С).
- 4) Получение жидкого металла (чугуна или полупродукта) для переплава в сталеплавильных печах (температура выше 1200-1400 °С).

Основными твердофазными процессами металлизации являются процессы Midrex, HyL, Danarex, Finmet и др. [26, 53], а основными жидкофазными процессами восстановления железа – Corex, Finex, Ромелт, Ausmelt, HIs melt, TECHNORED и др. [26, 53, 54].

Металлизация оксиджелезосодержащих отходов является важным направлением в металлургии. По данным Всемирной ассоциации производителей стали (World Steel Association) [55], в 2013 г. в мире было произведено 74,718 млн. т железа прямого восстановления, в России – 5,329 млн. т. При этом производство железа прямого восстановления за последние 10 лет выросло в мире на 37 %, в России – на 70 % [55], что говорит о чрезвычайно динамическом развитии данного направления. Особенно актуальной металлизация является для минизаводов в связи с отсутствием в их составе агломерационного производства, позволяющего металлургическим предприятиям полного цикла перерабатывать прокатную окалину, шламы доменного и сталеплавильного производств и другие оксиджелезосодержащие отходы. Актуальность проблемы обусловлена значительным количеством минизаводов в мире – порядка одной тысячи [56], и, соответственно, значительным объемом образования оксиджелезосодержащих отходов. По прогнозам, в

2020 году более 50 % мирового производства стали будет обеспечено именно мини-заводами. На территории бывшего СССР уже построено 7 мини-заводов: в России (Комсомольск-на-Амуре, Калуга, Саратовская, Ростовская и Тюменская области), в Белоруссии (Жлобин) и в Молдавии (Кишинев) [56, 57].

БПК ранее уже опробовался в ряде процессов металлизации. Так, в работе [35] приведены результаты использования БПК из углей КАБ в процессе прямого получения железа в вертикальной трубчатой электропечи. Получены прочные окатыши со степенью металлизации ~ 40 % и окатыши пониженной прочности, металлизированные на 85-90 %. В работе [13] рассмотрено применение БПК для металлизации рудугольных окатышей на конвейерной машине площадью 10 м<sup>2</sup> на заводе «Сибэлектросталь», а также его использование для получения жидкого металла (чугуна) непосредственно из ЖРС, минуя доменный передел. БПК также применялся для металлизации железорудных окатышей в трубчатой вращающейся [12, 14, 16] и в конвейерной печи [14]. В работе [15] изучался процесс восстановления рудо-флюсо-угольных окатышей с помощью БПК в присутствии известняка в количестве 10 %.

#### **1.4.2 Карбидизация техногенного микрокремнезема**

Пылевые отходы производства ферросплавов и кристаллического кремния представляют собой конденсированные аэрозоли и по общепринятой классификации относятся к категории дымов. К настоящему времени сложилась следующая терминология, объединяющая данный вид отходов [58]: Silica powder (кремнеземный порошок), Microsilica (микрокремнезем), Silica fume (кремнеземный пылеунос, силикатный дым). В отечественной практике обычно используется термин «микрокремнезем». Микрокремнезем в настоящее время используется в производстве строительных материалов, в металлургии и электротермии неорганических материалов применяется значительно реже [28, 59].

Результаты опробования микрокремнезема в технологии карбида кремния описаны в работах [60-63].



В работе [60] исследован технологический вариант карбидизации микрокремнезема ферросплавного производства буроугольным полукоксом. В работах [61-63] исследовалась возможность получения карбида кремния из шихты, содержащей микрокремнезем и коксовую пыль. Содержание карбида кремния в продуктах карбидизации составляло 89,77-92,02 %, а уровень дисперсности – 200-900 нм. По мнению авторов работ [61-63], достижение требуемых условий карбидизации становится возможным в проходных печах непрерывного действия (электрокальцинаторы, трубчатые электропечи сопротивления или индукционные, щелевые керновые печи и т.п.). При этом может быть получен микропорошок карбида кремния, востребованный в металлургии и производстве огнеупоров.

### **1.5 Выводы и постановка задач исследования**

1) Проведен анализ использования твердых углеродистых материалов в современной металлургии. Предложена классификация твердых природных и искусственных углеродистых материалов, применяющихся или опробованных в составах технологических шихт различного назначения (восстановители, топливо). Показано, что доминирующей тенденцией является полная или частичная замена каменноугольного кокса на природные ископаемые угли или продукты их полукоксования, что обусловлено постоянным ростом рыночных цен на кокс, увеличивающимся дефицитом коксующихся углей, их недостаточным количеством и высокой стоимостью коксования. Подтвержден всеобъемлющий характер перехода к альтернативным коксу углеродистым материалам, проявляющийся во многих металлургических производствах: доменном, ферросплавном, фосфорном, карбидных, а также при восстановительной переработке техногенного сырья.

2) Проанализированы показатели качества, определяющие технологическую ценность углеродистых восстановителей, востребованных в различных производствах. Показано, что требования, предъявляемые к углеродистым восстановителям различными сферами применения, отличаются существенно, что обуславливает необходимость расширения соответствующей сырьевой базы, введения в об-

ращение новых углеродистых восстановителей, их оптимального выбора на основе физико-химической аттестации и экспериментального опробования.

3) Показана перспективность применения в качестве углеродистого восстановителя буроугольного полукокса – продукта термической переработки бурых углей при температуре 750-800 °С, активно продвигаемого угледобывающими компаниями в металлургию и теплоэнергетику ввиду сложившегося в настоящее время на топливном рынке переизбытка энергетических углей. Установлена на основе сопоставительного анализа свойств полукоксов из отечественных низко-метаморфизованных углей различных месторождений высокая технологическая и экономическая целесообразность применения в восстановительных процессах полукокса из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна ввиду его улучшенных свойств, возможности крупнотоннажного производства, относительно низкой стоимости.

4) Осуществлен и обоснован выбор процессов для эффективного применения буроугольного полукокса в качестве восстановителя в составе компактированных (окускованных) шихт для металлизации техногенного оксиджелезосодержащего сырья (прокатной окалины, шламов газоочистки кислородно-конвертерного производства) и карбидизации кремнезема.

Проведенный анализ и полученные при этом выводы позволяют сформулировать цель работы и поставить следующие, решаемые в работе, основные задачи.

Целью работы является разработка научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессах металлизации и карбидизации оксидсодержащего техногенного сырья.

Для достижения этой цели в настоящей работе ставились и решались следующие основные задачи:

1) Исследование физико-химических характеристик используемого углеродистого и оксидсодержащего техногенного сырья: полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, коксовой мелочи ОАО «Кокс», пыли сухого тушения кокса, прокатной окалины, шламов газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», микрокремнезе-

ма, получаемого при выплавке кристаллического кремния марки Кр1 на ЗАО «Кремний», и микрокремнезема, получаемого при производстве ферросилиция марки ФС75 на ОАО «Кузнецкие ферросплавы».

2) Научное обоснование и экспериментальное исследование применения буроугольного полукокса для металлизации техногенного сырья на основе оксидов железа: термодинамическое моделирование процессов, оптимизация параметров брикетирования высокодисперсной шихты, определение условий эффективной металлизации.

3) Научное обоснование и экспериментальное исследование применения буроугольного полукокса для карбидизации техногенного микрокремнезема: термодинамическое моделирование процессов, оптимизация параметров брикетирования высокодисперсной шихты, определение условий эффективной карбидизации.

4) Аттестация физико-химических свойств продуктов металлизации и карбидизации.

5) Разработка технологических основ производства железосодержащих брикетов и микропорошка карбида кремния с применением буроугольного полукокса.

## **2 Исследование физико-химических характеристик используемого углеродного и техногенного сырья**

Для исследования процессов металлизации оксиджелезосодержащего техногенного сырья и карбидизации техногенного микрокремнезема необходимо провести физико-химическую аттестацию данных материалов, а также используемых углеродистых восстановителей. В качестве объекта исследования выбраны полукокс из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БПК), коксовая мелочь ОАО «Кокс» (КМ), пыль сухого тушения кокса (КП), прокатная окалина, шламы газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» (шлам ККЦ), микрокремнезем, получаемый при выплавке кристаллического кремния марки Кр1 на ЗАО «Кремний» (МК-Кр), и микрокремнезем, получаемый при производстве ферросилиция марки ФС75 на ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (МК-ФС). Эти материалы исследовались и ранее рядом авторов, но приведенные данные либо противоречивы, либо недостаточно полны.

### **2.1 Физико-химическая аттестация углеродистых восстановителей**

БПК произведен по технологии «ТЕРМОКОКС-КС» в кипящем слое и поставлен ООО «Сибтермо» (г. Красноярск). Температура полукоксования – 750 °С.

КМ (кл. < 10 мм) образуется в результате отсева валового кокса по фракциям на виброгрохотах [64]. Выход коксовой мелочи составляет 7-8 %. Мировое производство кокса в 2012 г. составило около 650 млн. т/год [65], что соответствует образованию 45-52 млн. т коксовой мелочи. В России в 2013 г. произведено 26 млн. т кокса [66] и примерно 1,8-2,1 млн. т коксовой мелочи. Коксовая мелочь практически полностью направляется в агломерационное производство в топливную часть аглошихты.

КП (кл. < 1 мм) образуется в процессе сухого тушения кокса [67]. Циркуляционный газ выдувает из коксовой засыпи, в основном, из зоны камеры, прилегающей к газоотводящим косым ходам, часть мелкого коксика и пыль. Эта пыль и

коксовая мелочь (около 1 %) уносится в газовый тракт. Далее она осаждается в пылеосадительном бункере (перед котлом) и в циклонах (перед дымососом) [68]. В среднем, на одном коксохимическом предприятии образуется 9-10 тыс. т/год КП [67]. КП используется в качестве отошающей добавки в шихте на коксование и в качестве топлива в аглошихте.

Выбор именно этих материалов обусловлен тем фактом, что КМ и КП наиболее часто используются в качестве углеродистых восстановителей. Однако данные материалы являются высокодефицитными даже в условиях металлургических комбинатов полного цикла. Так, недостаток КМ в условиях агломерационного производства ЗСМК в период с 1992 по 2012 гг. составлял от 2,39 до 22,16 % (от 9705 до 96228 т/год) [69]. В то же время, БПК является крайне перспективным углеродистым восстановителем ввиду его свойств и возможности его крупнотоннажного производства. Так, на Березовском разрезе КАБ производится около 25 тыс. т/год БПК на одну установку. При этом имеется технологическая возможность увеличения объема производства до 100-125 тыс. т/год и более при проведении модернизации эксплуатирующихся энергетических котлов.

Ранее исследования свойств БПК, КМ и КП проводились авторами [3-8, 19-22, 30-32, 34-36, 38-40, 43, 67, 69].

При проведении анализа физико-химических свойств вышеуказанных материалов определялись следующие характеристики: гранулометрический состав, средний размер частиц, содержание фиксированного углерода, элементный состав, низшая теплота сгорания, температура воспламенения, реакционная способность по  $\text{CO}_2$ , насыпная плотность, кажущаяся плотность, действительная плотность, пористость, общий объем пор, удельная поверхность, химический состав золы, температура плавления золы, собственное удельное электросопротивление и удельное электросопротивление в засыпи кусков 3-6 мм. Также проводился технический анализ. Результаты физико-химической аттестации описаны в работах [70-78].

Определение гранулометрического состава проводилось по ГОСТ 2093-82 (Переиздание 2001 г.). Определение среднего размера частиц проводилось по

ГОСТ 2093-82 (Переиздание 2001 г.). Определение содержания фиксированного углерода проводилось по ГОСТ 2408.4-98. Перерасчет элементного состава с аналитической массы на сухую беззольную проводился по ГОСТ Р 53355-2009. При этом содержание углерода и водорода определялось по ГОСТ 2408.4-98, азота – по ГОСТ 28743-93 (Издание 2005 г. с изм. № 1 от февраля 2000 г.), общей серы – по ГОСТ 2059-95 (Переиздание 2008 г. с изм. № 1 от июля 2001 г.). Определение высшей и расчет низшей теплоты сгорания проводились по ГОСТ 147-95. Определение температуры воспламенения проводилось по ГОСТ 12.1.044-89 (Издание 2006 г. с изм. № 1 от января 2001 г.). Определение реакционной способности по  $\text{CO}_2$  проводилось по ГОСТ 10089-89. Определение насыпной плотности проводилось по ГОСТ 25927-95. Определения кажущейся и действительной плотности проводились по ГОСТ 2160-92 (Издание 2002 г.). Пористость вычислялась согласно ГОСТ 10220-82 (Издание 1996 г. с изм. № 1 от января 1989 г. и № 2 от июля 1996 г.). Определение общего объема пор проводилось по ГОСТ 10220-82 (Издание 1996 г. с изм. № 1 от января 1989 г. и № 2 от июля 1996 г.) объемным методом. Определение удельной поверхности проводилось по ГОСТ 13144-79 (Переиздание 1999 г. с изм. № 1 от января 1991 г.). Определение химического состава золы проводилось по ГОСТ 10538-87 (Издание 2003 г. с изм. № 1 от января 1993 г.). Определение температуры плавления золы проводилось по ГОСТ 2057-94. Определение собственного удельного электросопротивления проводилось по ГОСТ 4668-75 (Издание 1992 г. с изм. № 1 от марта 1982 г., № 2 от января 1987 г. и № 3 от июля 1992 г.). Технический анализ проводился по ГОСТ Р 53357-2009. Показатели технического анализа – аналитическая влага, зольность и выход летучих веществ. Аналитическую влагу определяли по ГОСТ Р 52917-2008. Зольность определяли по ГОСТ 11022-95 (Издание 2006 г. с изм. № 1 от февраля 2002 г.). Выход летучих веществ определяли по ГОСТ 6382-2001 (Переиздание 2008 г. с поправкой от августа 2003 г.).

Свойства БПК, КМ, КП и, для сравнения, полукокса из каменного угля марки Г Кузбасса (ООО «Завод полукоксования», г. Ленинск-Кузнецкий) (КПК) [4, 5, 68, 69] представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства буроугольного полукокса, коксовой мелочи, коксовой пыли и каменноугольного полукокса

Свойства углеродистых восстановителей	Наименование углеродистых восстановителей			
	БПК	КПК	КМ	КП
Гранулометрический состав по классам, %:				
> 3,0 мм	0,5	–	47,0	0,3
3,0-1,5 мм	14,9	–	13,7	3,6
1,5-1,0 мм	23,0	–	7,1	4,8
1,0-0,5 мм	16,5	–	17,4	20,0
< 0,5 мм	45,1	–	14,8	71,3
Средний размер частиц, $d_{cp}$ , мм	0,88	–	3,62	0,48
Технический анализ, %:				
– влажность на рабочую массу, $W^r$	5,2	13,8	2,0	0,5
– зольность на сухую массу, $A^d$	9,2	10,0	12,1	14,1
– выход летучих веществ на сухую беззольную массу, $V^{daf}$	9,5	17,2	2,1	1,6
– содержание серы на сухую массу, $S^d$	0,20	0,18	0,56	0,41
– содержание фосфора на сухую массу, $P^d$	0,007	0,031	0,050	0,053
Содержание фиксированного углерода, $C_{fix}$ , %	82,1	74,5	85,8	84,5
Элементный состав, %:				
– содержание углерода на сухую беззольную массу, $C^{daf}$	94,05	88,83	97,50	97,47
– содержание водорода на сухую беззольную массу, $H^{daf}$	1,20	2,97	0,57	0,44
– содержание азота на сухую беззольную массу, $N^{daf}$	1,32	2,76	1,13	1,47
– содержание кислорода на сухую беззольную массу, $O^{daf}$	3,20	5,24	0,16	0,15
– содержание серы на сухую беззольную массу, $S^{daf}$	0,23	0,20	0,64	0,47
Низшая теплота сгорания, $Q_n^r$ , МДж/кг	28,0	28,1	28,5	28,2
Температура воспламенения, $t_b$ , °C	350	400	630	600
Реакционная способность по $CO_2$ при 1000 °C, $K$ , см <sup>3</sup> /(г·с)	3,72	4,35	1,08	0,33
Насыпная плотность, $Z$ , г/см <sup>3</sup>	0,5	0,6	0,6	0,7
Плотность кажущаяся, $d_a^d$ , г/см <sup>3</sup>	0,92	0,87	1,06	1,06
Плотность действительная, $d_g^d$ , г/см <sup>3</sup>	2,02	1,61	1,90	1,93
Пористость, $P_r$ , %	49,9	45,9	44,1	45,1
Общий объем пор, $V_p$ , см <sup>3</sup> /г	0,54	0,53	0,42	0,43
Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	264	218	28	20
Химический состав золы по оксидам, %:				
SiO <sub>2</sub>	19,0	35,1	54,5	44,5

Свойства углеродистых восстановителей	Наименование углеродистых восстановителей			
	БПК	КПК	КМ	КП
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10,5	26,8	22,3	27,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,8	20,6	14,2	6,3
$\text{CaO}$	46,6	9,1	4,4	6,5
$\text{MgO}$	5,4	4,3	2,4	2,1
$\text{SO}_3$	4,4	–	–	4,1
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2,8	–	–	2,3
$\text{P}_2\text{O}_5$	–	1,3	0,8	–
Температура плавления золы, °С:				
– температура деформации, $t_A$	1200	–	1410	1080
– температура полусферы, $t_B$	1500	–	1440	1300
– температура растекания, $t_C$	1580	–	1490	1370
Удельное электросопротивление собственное, $\rho$ , Ом·см	25,0	11,6	0,02	0,01

Из таблицы 2.1 видно, что БПК обладает следующими преимуществами по сравнению с другими углеродистыми восстановителями:

- 1) Средний размер частиц ( $d_{cp}$ ) меньше по сравнению с КМ.
- 2) Зольность на сухую массу ( $A^d$ ) ниже по сравнению с КПК, КМ и КП.
- 3) Содержание серы на сухую массу ( $S^d$ ) ниже по сравнению с КМ и КП.
- 4) Содержание фосфора на сухую массу ( $P^d$ ) ниже по сравнению с КПК, КМ и КП.
- 5) Содержание фиксированного углерода ( $C_{fix}$ ) выше по сравнению с КПК.
- 6) Реакционная способность по  $\text{CO}_2$  при 1000 °С (К) выше по сравнению с КМ и КП.
- 7) Пористость ( $P_r$ ) выше по сравнению с КПК, КМ и КП.
- 8) Общий объем пор ( $V_n$ ) выше по сравнению с КПК, КМ и КП.
- 9) Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) выше по сравнению с КПК, КМ и КП;
- 10) Содержание в золе  $\text{CaO} + \text{MgO}$  выше по сравнению с КПК, КМ и КП.
- 11) Удельное электросопротивление ( $\rho$ ) выше по сравнению с КПК, КМ и КП.

Также следует отметить, что повышенные выход летучих веществ и реакционная способность КПК обусловлена низкими температурами его производства – 500-600 °С [4, 30].



Сравнение свойств БПК, КМ, КП и КПК в относительных показателях приведено в таблице 2.2. За 1,0 принято наименьшее значение показателя.

Таблица 2.2 – Сравнительный анализ свойств буроугольного полукокса, коксовой мелочи, коксовой пыли и каменноугольного полукокса

Свойства углеродистых восстановителей	Наименование углеродистых восстановителей			
	БПК	КПК	КМ	КП
Гранулометрический состав по классам:				
> 3,0 мм	1,7	–	156,7	1,0
3,0-1,5 мм	4,1	–	3,8	1,0
1,5-1,0 мм	4,8	–	1,5	1,0
1,0-0,5 мм	1,0	–	1,1	1,2
< 0,5 мм	3,0	–	1,0	4,8
Средний размер частиц, $d_{cp}$	1,8	–	7,5	1,0
Технический анализ:				
– влажность на рабочую массу, $W^r$	10,4	27,6	4,0	1,0
– зольность на сухую массу, $A^d$	1,0	1,1	1,3	1,5
– выход летучих веществ на сухую беззольную массу, $V^{daf}$	5,9	10,8	1,3	1,0
– содержание серы на сухую массу, $S^d$	1,1	1,0	3,1	2,3
– содержание фосфора на сухую массу, $P^d$	1,0	4,4	7,1	7,6
Содержание фиксированного углерода, $C_{fix}$	1,1	1,0	1,2	1,1
Элементный состав:				
– содержание углерода на сухую беззольную массу, $C^{daf}$	1,1	1,0	1,1	1,1
– содержание водорода на сухую беззольную массу, $H^{daf}$	2,7	6,8	1,3	1,0
– содержание азота на сухую беззольную массу, $N^{daf}$	1,2	2,4	1,0	1,3
– содержание кислорода на сухую беззольную массу, $O^{daf}$	21,3	34,9	1,1	1,0
– содержание серы на сухую беззольную массу, $S^{daf}$	1,2	1,0	3,2	2,4
Низшая теплота сгорания, $Q_n^r$	1,0	1,0	1,0	1,0
Температура воспламенения, $t_b$	1,0	1,1	1,8	1,7
Реакционная способность по $CO_2$ при 1000 °С, К	11,3	13,2	3,3	1,0
Насыпная плотность, Z	1,0	1,2	1,2	1,4
Плотность кажущаяся, $d_a^d$	1,1	1,0	1,2	1,2
Плотность действительная, $d_r^d$	1,3	1,0	1,2	1,2
Пористость, $P_r$	1,1	1,0	1,0	1,0

Свойства углеродистых восстановителей	Наименование углеродистых восстановителей			
	БПК	КПК	КМ	КП
Общий объем пор, $V_p$	1,3	1,3	1,0	1,0
Удельная поверхность, $S_{уд}$	13,2	10,9	1,4	1,0
Химический состав золы по оксидам:				
SiO <sub>2</sub>	1,0	1,8	2,9	2,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	2,6	2,1	2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	3,6	2,4	1,1
CaO	10,6	2,1	1,0	1,5
MgO	2,6	2,0	1,1	1,0
SO <sub>3</sub>	1,1	–	–	1,0
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1,2	–	–	1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	1, 5	1,0	–
Температура плавления золы:				
– температура деформации, $t_A$	1,1	–	1,3	1,0
– температура полусферы, $t_B$	1,2	–	1,1	1,0
– температура растекания, $t_C$	1,2	–	1,1	1,0
Удельное электросопротивление собственное, $\rho$	1838,2	856,5	1,4	1,0

Таким образом, проведенный анализ свойств указанных углеродистых восстановителей позволяет сделать вывод, что наиболее перспективно использование буроугольного полукокса Березовского месторождения КАБ ввиду его доступности и улучшенных свойств по сравнению с коксовой мелочью и коксовой пылью.

## **2.2 Физико-химическая аттестация прокатной окалины и обезвоженного шлама газоочистки**

В качестве оксиджелезосодержащего техногенного сырья для проведения процесса металлизации использовались прокатная окалина и обезвоженный шлам газоочистки кислородно-конвертерного производства.

Прокатная окалина образуется в результате вторичного окисления поверхностного слоя металла при нагреве перед прокаткой. При нагреве 1 т стали образуется примерно 25-30 кг окалины (2,5-3,0 %) [79]. По данным World Steel Association [55], в 2013 г. стального проката в мире было произведено 1568,751 млн. т, в России – 47,855 млн. т. Таким образом, в мире за 2013 г. образовалось примерно 39,2-47,1 млн. т прокатной окалины, в России – 1,2-1,4 млн. т. По данным [80], на площадке строительного проката ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» за год образуется при-

мерно 200 тыс. т прокатной окалины. По данным [56], в среднем на одном металлургическом минизаводе производится 1,0-1,5 млн. т стального проката, следовательно, образуется примерно 25-45 тыс. т прокатной окалины.

В настоящее время стандартной является следующая схема технологического обращения с прокатной окалиной [81].

1) Окалина первичных отстойников. Окалина является продуктом окисления наружного слоя раскаленного металла. Как правило, технологическая линия прокатных станов представляет собой цепь последовательно соединенных звеньев: нагревательная печь (колодец) – черновая группа клетей – чистовая группа клетей – оборудование для порезки проката – холодильник. Все звенья технологически связаны рольгангами. По всей технологической цепочке предусмотрены специальные подстановые тоннели, куда поступает использованная после охлаждения оборудования стана вода. Сюда же попадает и отделенная от прокатываемого металла окалина. Отделение окалины производится по всей технологической линии. После нагрева в печи или колодце слиток поступает на приемный рольганг, где предусмотрен отбойник окалины. Окалина удаляется также гидросбивом, паровзрывным способом, окалиноломателями. Вся отделенная окалина поступает в подстановой тоннель и транспортируется водой в первичный отстойник окалины, расположенный в цехе и представляющий собой железобетонный колодец прямоугольной формы с двумя рукавами — подводящим и отводящим. В отстойнике осаждаются наиболее крупные частицы окалины размером до 2,5 мм при среднем диаметре частиц 0,5-0,7 мм. Частицы окалины имеют пластинчатую форму. При истинной плотности 4,6-4,9 г/см<sup>3</sup> насыпная плотность составляет 1,57-1,37 г/см<sup>3</sup>. При большом поступлении смазочных материалов в отстойники в окалине обнаруживаются нефтепродукты, что отрицательно влияет на дальнейшую ее утилизацию. В этой окалине содержится до 1,74-3,8 % масел. Из первичного отстойника окалина отгружается грейферным краном в вагоны.

2) Окалина вторичных отстойников. После первичных отстойников вода с мелкими частицами окалины (менее 0,1 мм) поступает на промежуточную насосную станцию, а от нее под давлением подается на вторичные отстойники. Как

правило, это многосекционные горизонтальные отстойники. На отстойнике предусмотрена система маслоудаления. Окалина вторичных отстойников содержит повышенное количество нефтепродуктов и воды, что затрудняет ее подготовку и утилизацию. По этой причине этот материал утилизируется в среднем всего на 75,1 %. Окалина из отстойника отбирается грейферным краном. Часть более крупной окалины отбирается из карманов секций и складывается на специальную площадку для подсушивания. По мере поступления вагонов она отгружается потребителям. Содержание нефтепродуктов в этой окалине составляет 1,8 %. Другая часть более мелкой окалины с содержанием нефтепродуктов до 15 % складывается в бетонном бункере и периодически вывозится в отвал.

Наиболее широкое применение окалина нашла в агломерационном производстве в качестве железосодержащего компонента аглошихты.

Шламы кислородно-конвертерного производства образуются при мокрой газоочистке конвертерных газов. Шламы относятся к богатым ( $Fe_{\text{общ}}$  от 55 до 67 %) или относительно богатым железом ( $Fe_{\text{общ}}$  от 40 до 55 %) [82]. При мокрой газоочистке образуется 10-30 кг шламов на 1 т выплавляемой стали (1-3 %) [83]. По данным World Steel Association [55], в 2013 г. в мире в кислородных конвертерах было произведено 1185,959 млн. т стали, в России – 46,058 млн. т. Таким образом, в мире за 2013 г. образовалось примерно 11,9-35,6 млн. т шламов ККЦ, в России – 0,5-1,4 млн. т.

В настоящее время стандартной является следующая схема технологического обращения со шламами ККЦ [84, 85]. Шлам образуется в результате разбрызгивания сверху потока технической воды на подающиеся в скруббер снизу конвертерные газы, содержащие высокодисперсную пыль. Утилизация суспензии шлама проводится следующим образом. Шлам передается на комплекс обезвоживания, состоящий из радиального отстойника, вакуум-фильтров и сушильного барабана [84]. В радиальном отстойнике происходит сгущение шламовой пульпы с 200 до 600 г/л, в вакуум-фильтре суспензия шлама фильтруется до влажности 32-36 %, в сушильном барабане шламовая паста сушится при температуре 110-120 °С до влажности 8-10 %. Обезвоженный шлак отгружается потребителю, а осветлен-

ная вода доочищается на магнитно-водных сепарационных установках и возвращается в оборотный цикл газоочистки.

Наиболее широкое применение обезвоженный шлам нашел в агломерационном производстве в качестве железосодержащего компонента аглошихты. Удельный расход шлама может достигать 200 кг/т агломерата [85]. Однако существенным недостатком данной технологии является тот факт, что в получаемом агломерате повышается содержание цинка и свинца, что недопустимо вследствие значительного влияния указанных примесей на кладку доменных печей. В связи с этим, предлагается ряд альтернативных технологий, таких, как схема с термообработкой шлама в барабанной вращающейся печи [85], схема с обработкой шлама азотнокислым отработанным травильным раствором на станции нейтрализации [85], а также комбинированная двухстадийная схема с твердофазной металлизацией и удалением цинка из шлама и дальнейшее жидкофазное восстановление частично металлизированного полупродукта [86]. Но некоторые металлургические комбинаты, в частности, ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», часть шлама сбрасывают в шламохранилища. Так, по данным автора [87], в шламохранилище ЗСМК накоплено около 2,7 млн. т железа в составе железосодержащих шламов.

Следует отметить, что шламы газоочистки разных кислородно-конвертерных цехов значительно различаются по свойствам ввиду того, что используются различные технологии плавки, а также существует три технологии отвода и очистки отходящих конвертерных газов [88]:

1) Системы, работающие с подсосом воздуха через зазор между конвертером и котлом-охладителем и полным дожиганием в последнем оксида углерода, т.е. с коэффициентом расхода воздуха  $\alpha > 1$ .

2) Системы, работающие без доступа воздуха в газовый тракт и без дожигания оксида углерода, т.е. при  $\alpha < 0,15$ .

3) Системы, работающие с частичным дожиганием оксида углерода в котле-охладителе конвертерных газов, т.е. при  $1 > \alpha > 0$ .

При выборе между шламами ККЦ-1 и ККЦ-2 ОАО «ЕВРАЗ-ЗСМК» остановились на шламе ККЦ-1 ввиду большего содержания в нем общего железа.

Актуальность выбора прокатной окалины обусловлена тем фактом, что в современной мировой металлургии все большую роль начинают играть мини-заводы – металлургические заводы с незамкнутым циклом: плавильный агрегат – установка разлива металла – агрегаты обработки металла давлением [56]. В мире уже действует более 1000 мини-заводов. По прогнозам, в 2020 году более 50 % мирового производства стали будет обеспечено именно мини-заводами. На территории бывшего СССР уже построено 7 мини-заводов: в России (Комсомольск-на-Амуре, Калуга, Саратовская, Ростовская и Тюменская области), в Белоруссии (Жлобин) и в Молдавии (Кишинев) [56, 57].

Из определения видно, что металлургические мини-заводы, в отличие от комбинатов полного цикла, имеющих в своем составе аглодоменное производство, не имеют такой широкой возможности использовать без соответствующей подготовки собственные оксиджелезосодержащие отходы, такие, например, как прокатная окалина. Следовательно, необходимо предусматривать их специальную подготовку перед использованием, например, в электродуговой печи. Эта подготовка должна включать в себя какой-либо вариант окускования, например, брикетирование, и металлизацию.

Шлам выбран для опробования восстановительных свойств нового углеродистого восстановителя – БПК, и сравнения их со свойствами других углеродистых восстановителей.

Ранее исследования свойств прокатной окалины и шламов газоочистки проводились авторами [79-89].

При проведении анализа физико-химических свойств вышеуказанных материалов определялись следующие характеристики: химический, гранулометрический и фазовый составы, а также плотность. Результаты физико-химической аттестации описаны в работах [72-74].

Определение химического состава проводилось по ГОСТ Р 52939-2008. Массовая доля железа общего определялась по ГОСТ 23581.18-81 (Издание 1987 г. с изм. № 1 от мая 1987 г.), массовая доля оксида железа (II) – по ГОСТ 23581.3-79 (Издание 1986 г. с изм. № 1 от июля 1982 г. и № 2 от января

1986 г.), железа металлического – по ГОСТ 23581.11-79 (Издание 1986 г. с изм. № 1 от января 1986 г.), мышьяка – по ГОСТ 23581.8-79 (Издание 1986 г. с изм. № 1 от января 1984 г. и № 2 от января 1986 г.), фосфора – по ГОСТ 23581.19-91, серы – по ГОСТ 23581.20-81 (Издание 1987 г. с изм. № 1 от мая 1987 г.), меди – по ГОСТ 23581.6-79 (Издание 1986 г. с изм. № 1 от января 1984 г. и № 2 от января 1986 г.). Результаты определения химического состава прокатной окалины и шлама приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав прокатной окалины и шлама

Химический состав, %	Окалина	Шлам
Fe <sub>общ.</sub>	73,30	41,18
Fe <sub>привед.</sub>	–	54,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,86	53,67
FeO	75,50	4,69
SiO <sub>2</sub>	2,24	1,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,12
CaO	0,24	20,59
MgO	0,24	0,36
K <sub>2</sub> O	–	0,13
Na <sub>2</sub> O	–	0,10
TiO <sub>2</sub>	–	0,04
Mn	–	0,74
MnO	0,66	–
P	0,019	0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,016
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	0,04
S <sub>общ.</sub>	0,036	0,21
SO <sub>3</sub>	–	0,07
S <sub>сульфид.</sub>	–	0,18
BaO	–	< 0,01
Ni	–	0,012
Cu	–	0,03
Zn	–	0,28
Pb	–	0,09
As	–	0,0025
C <sub>общ.</sub>	–	4,32
C <sub>тв.</sub>	–	0,82
П.п.п.	–	16,57

Из таблицы видно, что прокатная окалина имеет большее содержание железа общего (73,3 %), чем шлам ККЦ-1 (41,18 %). Следует отметить, что содержание

железа общего в шламе ККЦ-2 составляет около 35 %. В распределении железа по оксидам наблюдается следующая картина: в прокатной окалине на долю FeO приходится 75,5 %, а на долю Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20,86 %; в шламе, наоборот, на долю FeO приходится 4,69 %, а на долю Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 53,67 %.

Таким образом, прокатная окалина является менее окисленной, чем шлам. Также следует отметить низкое содержание в прокатной окалине (менее 3 %) соединений, не содержащих железо. В шламе, напротив, содержание CaO доходит до 20,59 %. Кроме того, в прокатной окалине на порядок ниже содержание серы и фосфора – 0,036 % и 0,019 % соответственно против 0,21 % и 0,15 % в шламе. Однако в шламе содержатся элементы и соединения, являющиеся легирующими при производстве стали. Это соединения марганца, никеля, ванадия, хрома. Также в шламе содержится до 4,32 % общего углерода, в том числе до 0,82 % твердого углерода. Таким образом, и прокатная окалина, и шлам представляют интерес как оксиджелезосодержащее сырье для процесса металлизации.

Определение гранулометрического состава проводилось по ГОСТ 27562-87. Полученные результаты приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Гранулометрический состав прокатной окалины и шлама

Содержание класса крупности, %	Окалина	Шлам
> 2,5 мм	24,7	7,4
1,6-2,5 мм	18,3	3,6
1,0-1,6 мм	20,3	3,8
0,63-1,0 мм	6,1	5,6
0,315-0,63 мм	12,3	8,5
0,16-0,315 мм	11,5	6,9
0,10-0,16 мм	3,7	4,0
0,063-0,10 мм	1,5	4,8
0,05-0,063 мм	1,4	1,9
0,032-0,05 мм	0,2	9,0
0,016-0,032 мм	–	22,3
0,008-0,016 мм	–	10,3
< 0,008 мм	–	11,9
Итого	100,0	100,0

Из таблицы видно, что шлам является более высокодисперсным материалом, чем прокатная окалина.



Фазовый состав определялся методом рентгеновского анализа на дифрактометре рентгеновском ДРОН-2. По результатам анализа шлама получили следующие результаты: преобладающим минералом является магнетит, присутствуют гематит, вюстит, кальцит, полевошпат. Полученные данные хорошо согласуются с данными химического анализа.

Определение плотности проводилось по ГОСТ 25732-88. Истинная плотность прокатной окалины составила от 4,6 до 4,9 г/см<sup>3</sup>. Истинная плотность конвертерных шламов – от 3,5 до 5,0 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, плотность прокатной окалины и шлама ККЦ сопоставима.

Проведенный анализ свойств указанного оксиджелезосодержащего сырья позволяет сделать вывод о целесообразности его использования в процессе металлизации. При этом более предпочтительно использование прокатной окалины ввиду большего содержания в ней общего железа.

### **2.3 Физико-химическая аттестация микрокремнезема**

Производство кремния в России осуществляется на двух предприятиях: ЗАО «Кремний» (г. Шелехов) и ООО «СУАЛ-Кремний-Урал» (г. Каменск-Уральский) [90]. ЗАО «Кремний» производит рафинированный кремний. Производственные мощности – 42 тыс. т/год [91], годовое производство – 32-34 тыс. т [90]. ООО «СУАЛ-Кремний-Урал» производит металлургический кремний. Производственные мощности – 27 тыс. т/год [92], годовое производство – 23-25 тыс. т [90].

Основные производители ферросилиция в России: ОАО «Кузнецкие ферросплавы», ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат», ОАО «Серовский завод ферросплавов», ООО «Братский завод ферросплавов» [93]. В 2013 г. на КЗФ произведено 575,9 тыс. т ферросилиция и 43,0 тыс. т микрокремнезема [94], на БЗФ – 94,0 тыс. т ферросилиция [95]. Годовое производство ферросилиция на ЧЭМК составляет 200-210 тыс. т [96], на СЗФ – 10-15 тыс. т [97]. Марочный состав выплавляемых ферросплавов: КЗФ – ФС45, ФС65, ФС75 [98]; ЧЭМК – ФС20,

ФС25, ФС45, ФС50, ФС65, ФС70, ФС75, ФС90 [99]; СЗФ – ФС45, ФС65 [100]; БЗФ – ФС65, ФС75 [101].

Удельное количество выбросов, образующихся при производстве кремния и ферросплавов, приведено в таблице 2.5 [28].

Таблица 2.5 – Удельное количество выбросов, образующихся при производстве кремния и ферросплавов

Получаемый материал	Тип печи	Удельные выбросы пыли, кг/т	
		с газами	с газовойдушной смесью через вытяжную шахту
Кремний кристаллический	Открытая	–	425-470
ФС90	Открытая	–	340-480
ФС75	Открытая	–	170
ФС65	Закрытая	–	40-55
ФС45	Закрытая	15,0-30,0	3,4-6,0
ФС20	Закрытая	4,5-6,5	2,4

Таким образом, исходя из удельного образования пыли, можно рассчитать, что в России в среднем в год получается 24-27 тыс. т МК-Кр и 70-75 тыс. т МК-ФС.

Микрокремнезем газоочисток кремниевого и ферросплавного производств характеризуется низкой насыпной плотностью 160-200 кг/м<sup>3</sup>, которая при вибрации в течение 30 с увеличивается до 250-300 кг/м<sup>3</sup> [28]. Указанные свойства микрокремнезема затрудняет его транспортировку, в связи с этим, в ряде работ предложены различные способы его уплотнения, перевода в пульпу, метод добавления грубодисперсных материалов. Например, при добавлении 50 % песка насыпная плотность микрокремнезема увеличивается до 0,52 г/см<sup>3</sup>, после вибрационного уплотнения смеси в течение 30 мин. она составляет уже 0,78-0,82 г/см<sup>3</sup>. Последний способ увеличения насыпной плотности предназначен для микрокремнезема, используемого в строительной индустрии.

Существуют два основных метода уплотнения микрокремнезема: сухое и мокрое [28]. «Сухое уплотнение» заключается в перемешивании микрокремнезема механическими мешалками разного типа или сжатым воздухом. При перемешивании сжатым воздухом образуются сферические частицы диаметром 0,5-1,0 мм. По технологии «мокрого уплотнения» производят, например, модифика-

тор бетонов – порошкообразный продукт плотностью 0,75-0,80 т/м<sup>3</sup>. Шлам с газоочистки сбрасывается в баки-мешалки, доводится до 40 % концентрации и перекачивается один раз в сутки в бак-реактор установки мокрого уплотнения. В баке-реакторе производится смешение шлама, сухой пыли и суперпластификатора, затем готовая суспензия перекачивается в расходные баки и впрыскивается в сушило форсунками. Газ по сечению сушила распределяется решеткой, где находятся полиамидные шарики диаметром 5-6 мм, которые под действием газа образуют «кипящий слой». Суспензия, попадая на поверхность шариков, прилипает к ним и перемещается вместе с шариками до полного высыхания. При соударении шариков сухая суспензия скалывается и увлекается потоком топочных газов в газосборник, перекрытый мелкой металлической сеткой, которая пропускает частицы пыли и задерживает фторопластовые шарики. Высушенный продукт потоком газа выносится в батарейный циклон, где происходит улавливание сухого продукта, готовый продукт разгружается в накопительный бункер.

В России микрокремнезем как товарный сертифицированный продукт выпускают два предприятия: КЗФ и ЧЭМК [102], производящие неуплотненный (МК), уплотненный (МКУ) и микрокремнезем в виде суспензии (МКС).

Анализ литературных данных выявил такие характеристики микрокремнезема, образующегося при производстве кремния и ферросилиция, как значительное содержание кремнезема, относительно высокое содержание примесей, высокая дисперсность, доступность. При этом значительное количество работ, обобщенных в [28], посвящено изучению свойств микрокремнезема ферросплавного производства. В то же время исследования микрокремнезема электротермического производства кремния практически ранее не проводились.

В связи с этим исследованы характеристики микрокремнезема обоих видов, представляющих собой уловленные пылевидные продукты выплавки кристаллического кремния марки Кр1 на ЗАО «Кремний» (МК-Кр) и ферросилиция марки ФС75 на ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (МК-ФС). Результаты исследований приведены в работах [103-105].

*Определение фазового состава.* Фазовый состав микрокремнезема определялся методами рентгеновского и ИК-спектроскопического анализов. Для определения фазового состава образцов использовался стандартный рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-3 (излучение  $K_{\alpha}$  меди, напряжение 36 кВ, сила тока 14 мкА). Спектрограммы микрокремнезема получены на спектрографе марки Specord-751R.

В образцах МК-Кр и МК-ФС кремнезем присутствует в аморфном состоянии. Фазовый состав магнитной фракции микрокремнезема МК-ФС приведен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Дифракционные характеристики магнитной фракции микрокремнезема производства ферросилиция

Межплоскостное расстояние, d/n, нм	Интенсивность пика * I, %	Фазовый состав **				
0,3310	15	—	—	—	—	$\alpha$ -кварц
0,3190	94	—	Si	—	—	—
0,2990	38	$Fe_3O_4$ ***	—	—	—	—
0,2720	22	—	—	—	$Fe_2O_3$	—
0,2550	100	$Fe_3O_4$	—	SiC	$Fe_2O_3$	—
0,2110	12	$Fe_3O_4$	—	—	—	—
0,1952	15	—	Si	—	—	—
0,1672	15	—	—	—	$Fe_2O_3$	—
0,1621	28	$Fe_3O_4$	Si	—	—	—
0,1528	13	—	—	SiC	—	—
0,1487	22	$Fe_3O_4$	—	—	—	—
Примечания: * – по отношению к самому сильному пику из данной серии; ** – фазы представлены в порядке убывания; *** – фаза на основе магнетита типа $Me_3O_4$ с примесями						

В его немагнитной фракции присутствуют силикаты типа  $\alpha$ - $CaSiO_3$ ,  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $Ca(Mg,Fe)_3(SiO_3)_4$  и карбид кремния. Микрокремнезем МК-Кр не содержит магнитной фракции, а фазовый состав его тяжелой фракции приведен в таблице 2.7.

ИК-спектры микрокремнезема имеют три интенсивные полосы поглощения: при 1400-900, 875-700, 700-400  $cm^{-1}$  (рисунок 2.1).

Таблица 2.7 – Дифракционные характеристики тяжелой фракции микрокремнезема производства кремния

Межплоскостное расстояние d/n, нм	Интенсивность пика I, %	Фазовый состав		
0,3340	100	$\alpha$ -кварц	—	—
0,3250	23	—	—	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
0,2520	54	—	SiC	—
0,2410	15	$\alpha$ -кварц	—	—
0,2250	20	$\alpha$ -кварц	—	—
0,1544	23	—	SiC	—
0,1317	19	—	SiC	—
0,1260	17	—	SiC	—

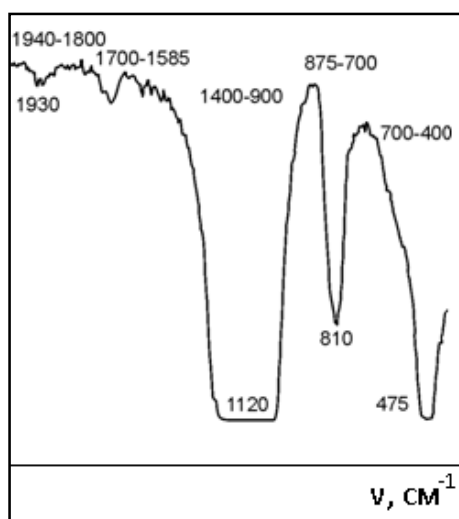


Рисунок 2.1 – Инфракрасный спектр микрокремнезема МК-Кр

Кристобалит имеет характеристические частоты: 465, 523, 695, 784 и 807 (дублет), 1095 и 1168 (дублет)  $\text{см}^{-1}$ , а  $\alpha$ -кварц – 495, 620, 756, 1106 и 1200 (дублет)  $\text{см}^{-1}$  [106]. Поэтому полосы при 1400-900  $\text{см}^{-1}$  (с максимумом около 1120  $\text{см}^{-1}$ ), 875-700  $\text{см}^{-1}$  (с максимумом 475  $\text{см}^{-1}$ ) являются характеристическими для этих модификаций.

*Определение химического состава.* Химический состав микрокремнезема определялся по ГОСТ 23581.15-81 - ГОСТ 23581.22-81 (Издание 1981 г. с изм. № 1 от февраля 1987 г.). Результаты исследования представлены в таблице 2.8.

*Определение размера и формы частиц.* Размеры и форма частиц микрокремнезема исследовались методами БЭТ и электронной микроскопии.

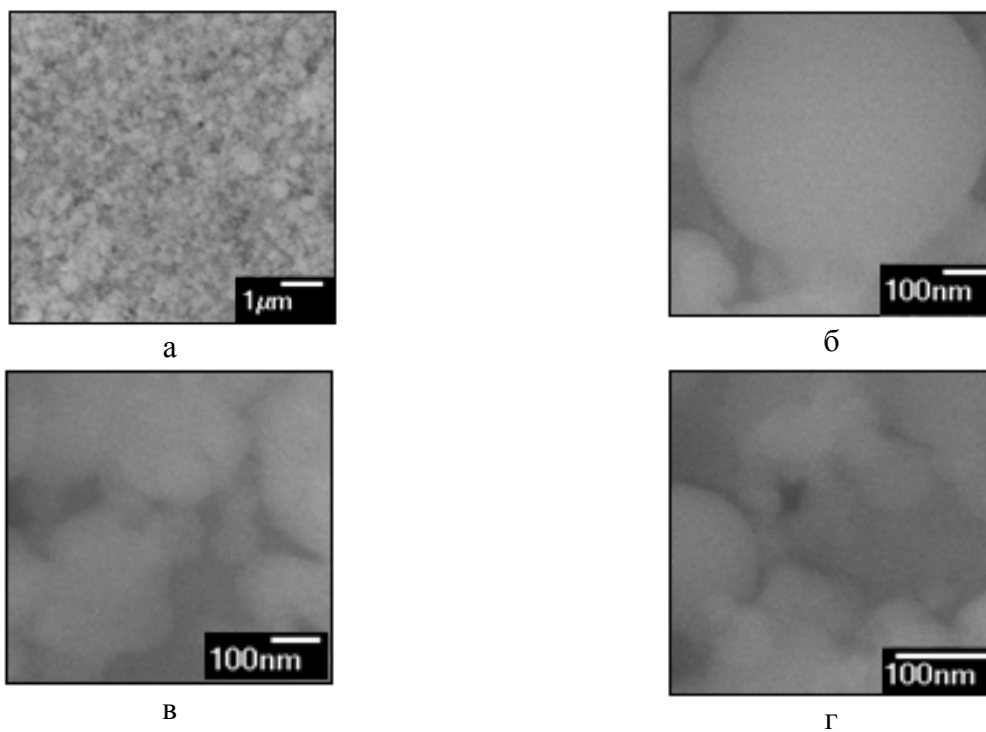
Таблица 2.8 – Химический состав микрокремнезема

Содержание SiO <sub>2</sub> и примесей, %	Микрокремнезем	
	МК-Кр	МК-ФС
SiO <sub>2</sub>	93,41-95,33	91,72-93,63
CaO	0,41-0,49	0,52-0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81-0,91	0,62-1,43
MnO	0,03-0,05	0,24-0,32
MgO	следы	0,92-1,08
TiO <sub>2</sub>	0,01-0,03	следы
C <sub>своб.</sub>	1,96-3,28	0,56-1,18
Si <sub>своб.</sub>	0,30-0,34	0,18-0,20
П.п.п.	2,36-2,94	2,62-2,72

Удельная поверхность определялась по ГОСТ 23401-90 (Издание 2003 г.). Исследование формы и размера частиц микрокремнезема осуществлялось методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии [107, 108]. Исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа EF/4-M/P «Karl Zeis» с ускоряющим напряжением 65 кВ и растрового электронного микроскопа JSM-6700 F с ускоряющим напряжением 0,5-30 кВ [109]. При работе с нанодисперсными порошками использовалось увеличение до 40000 и до 300000 соответственно.

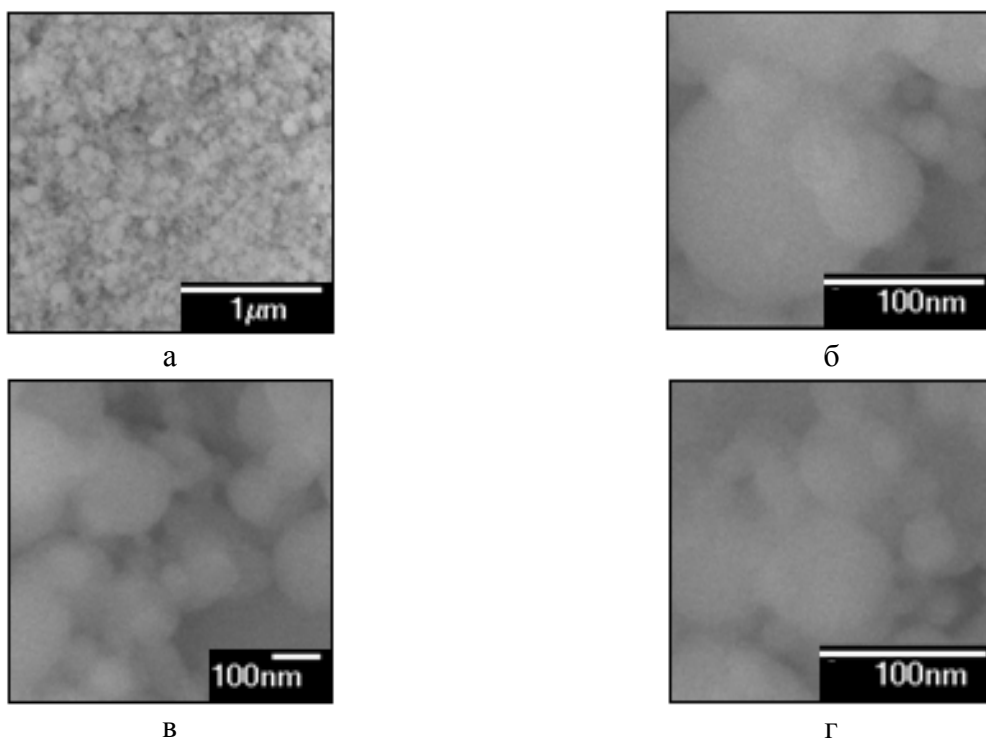
Исследования показали, что микрокремнезем имеет удельную поверхность 21000-24000 м<sup>2</sup>/кг, склонен к агрегированию с образованием шаровидных агрегатов размером 200-800 нм. Агрегаты составлены шарообразными частицами широкого размерного диапазона – от 30 до 100 нм (рисунки 2.2-2.3).

Полученные результаты позволяют отнести исследуемый пылевидный кремнезем к нанопорошкам и в значительной степени уточняют полученные авторами работ [110-113] результаты по определению размеров частиц микрокремнезема и образуемых им агрегатов: от 0,1-0,4 до 3,0 мкм и от 1 до 17 мкм соответственно.



а – в состоянии поставки; б – морфологическая картина агрегата;  
в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Рисунок 2.2 – Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезема МК-Кр



а – в состоянии поставки; б – агрегат шаровидной формы диаметром 240 нм;  
в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Рисунок 2.3 – Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезема МК-ФС

## 2.4 Выводы

1) Проведена физико-химическая аттестация полукокса из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, коксовой мелочи ОАО «Кокс», коксовой пыли сухого тушения кокса ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». Зольность на сухую массу БПК составляет 9,2 %, что ниже, чем у КПК, КМ и КП (10,0; 12,1 и 14,1 % соответственно). Содержание серы на сухую массу в БПК составляет 0,2 %, что ниже, чем у КМ и КП (0,56 и 0,41 % соответственно). Содержание фосфора на сухую массу в БПК составляет 0,007 %, что ниже, чем у КПК, КМ и КП (0,031; 0,050 и 0,053 % соответственно). Реакционная способность БПК по  $\text{CO}_2$  при 1000 °C составляет 3,72  $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ , что выше, чем у КМ и КП (1,08 и 0,33  $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$  соответственно). Собственное удельное электросопротивление БПК составляет 25,0 Ом·см, что выше, чем у КПК, КМ и КП (11,649; 0,0196 и 0,0136 Ом·см соответственно). Полученные результаты подтверждают, что наиболее перспективно использование буроугольного полукокса ввиду его доступности и улучшенных свойств по сравнению с коксовой мелочью и коксовой пылью.

2) Проведена физико-химическая аттестация прокатной окалины и шламов газоочистки кислородно-конвертерного цеха № 1 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». Прокатная окалина является менее окисленной, чем шламы. В прокатной окалине на порядок ниже содержание серы и фосфора – 0,036 и 0,019 % соответственно против 0,21 и 0,15 % в шламе. Истинная плотность прокатной окалины составила от 4,6 до 4,9  $\text{г}/\text{см}^3$ . Истинная плотность конвертерных шламов – от 3,5 до 5,0  $\text{г}/\text{см}^3$ . Проведенный анализ свойств указанного оксиджелезосодержащего сырья позволяет сделать вывод о целесообразности его использования в процессе металлизации. При этом более предпочтительно использование прокатной окалины ввиду большего содержания в ней общего железа.

3) Проведена физико-химическая аттестация микрокремнезема, образующегося при производстве кремния (МК-Кр, ЗАО «Кремний») и высококремнистых сплавов (МК-ФС, ОАО «Кузнецкие ферросплавы»). Содержание кремнезема составляет в МК-Кр 93,41-95,33, в МК-ФС – 91,72-93,63 %, свободных кремния и углерода 0,30-0,34 и 0,18-0,20, 1,96-3,28 и 0,56-1,18 % соответственно. Частицы



микрокремнезема имеют форму, близкую к сферической, их крупность находится в пределах 100 нм, величина удельной поверхности составляет 21000-24000 м<sup>2</sup>/кг. Полученные результаты подтверждают технологическую целесообразность применения микрокремнезема МК-Кр и МК-ФС в производстве микропорошков карбида кремния.

### **3 Разработка научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессе металлизации**

#### **3.1 Брикетирование мелкодисперсных оксиджелезоуглеродных композиций**

В металлургической практике переработки высокодисперсного сырья и отходов чаще всего применяют два основных способа компактирования (окускования): окомкование (грануляция) и брикетирование [114].

Технология окомкования применяется наиболее часто для изготовления железорудных окатышей для доменного производства. Также в последнее время возросло производство оксиджелезосодержащих окатышей для проведения процесса металлизации. Например, в работе [35] исследовали процесс получения окатышей из БПК (изготовленного из углей КАБ) и Лебединского железорудного суперконцентрата. В дальнейшем окатыши подвергались частичной металлизации в вертикальной трубчатой печи.

Брикетирование в настоящее время все чаще используется для окускования высокодисперсных материалов в металлургии и электротермии неорганических веществ. Технология получения брикетов из различного вида сырья и отходов включает четыре основных направления [114]:

1) Брикетирование без связующих материалов при высоком давлении ( $\geq 100$  МПа) и сравнительно низких температурах (до 70-80 °С).

2) Брикетирование с различными связующими при низких и средних давлениях (20-80 МПа) и температурах, несколько превышающих температуры размягчения (плавления) связующих ( $\leq 100-140$  °С).

3) Брикетирование без связующих материалов при средних давлениях (50-80 МПа) и средних или высоких температурах (300-1000 °С).

4) Брикетирование с различными связующими при низких и средних давлениях (20-80 МПа) и сравнительно низких температурах (до 50-60 °С) («холодное прессование»).

В работе [89] исследовали процесс производства и применения «самовосстанавливающихся» оксидоуглеродных брикетов (ОУБ). В состав брикетированной шихты входило 70-75 %<sub>(масс.)</sub> железосодержащего вещества (окалина, пыль от фильтров газоочистки) и твердофазный восстановитель, в качестве которого применяли углеродсодержащие материалы (электродный бой, коксовую мелочь, бой графитовых блоков). В качестве связующего использовалось жидкое стекло и многокомпонентная смесь оксидов на силикатной основе ( $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--K}_2\text{O}$ ). Брикетирование осуществлялось способом холодного прессования.

В работе [115] описан опыт изготовления на вибропрессах для производства шлакоблоков ЗАО УК «Северский завод ЖБИ» и на колено-рычажном прессе ОАО «Первоуральский динасовый завод» брикетов из мелкозернистых железосодержащих отходов ОАО «Северский трубный завод» (СТЗ). В состав брикетируемой шихты входили окалина (замасленная и сухая), мелкий магнитный продукт из дробильно-сортировочной установки (ДСУ) по переработке печного шлака сталеплавильного производства, пыль газоочистки печей и циклонов ДСУ, коксовая мелочь и известь.

Активно развивается новое направление – брикетирование дисперсных металлургических отходов по технологии жесткой вакуумной экструзии, реализуемой на оборудовании, производимом фирмой J.C.Steele&Sons, Inc. (США) [116, 117]. Производимые по этой технологии из техногенных и/или природных железосодержащих материалов брикеты экструзионные (брэксy) являются компонентом доменной шихты нового поколения. Также рудоугольные брэксy могут рассматриваться в качестве возможной альтернативы рудоугольным окатышам для использования в процессе металлизации ITmk3, разработанном фирмой Kobe Steel Ltd. (Япония) [116]. Имеется опыт изготовления брэксов из отсеков металлизированных окатышей [117]. Также брэксy применяются при выплавке ферросплавов [117, 118].

В настоящее время наиболее отработанным и широко используемым способом является брикетирование высокодисперсных материалов с различными связующими при низких и средних давлениях (20-80 МПа) и сравнительно низких

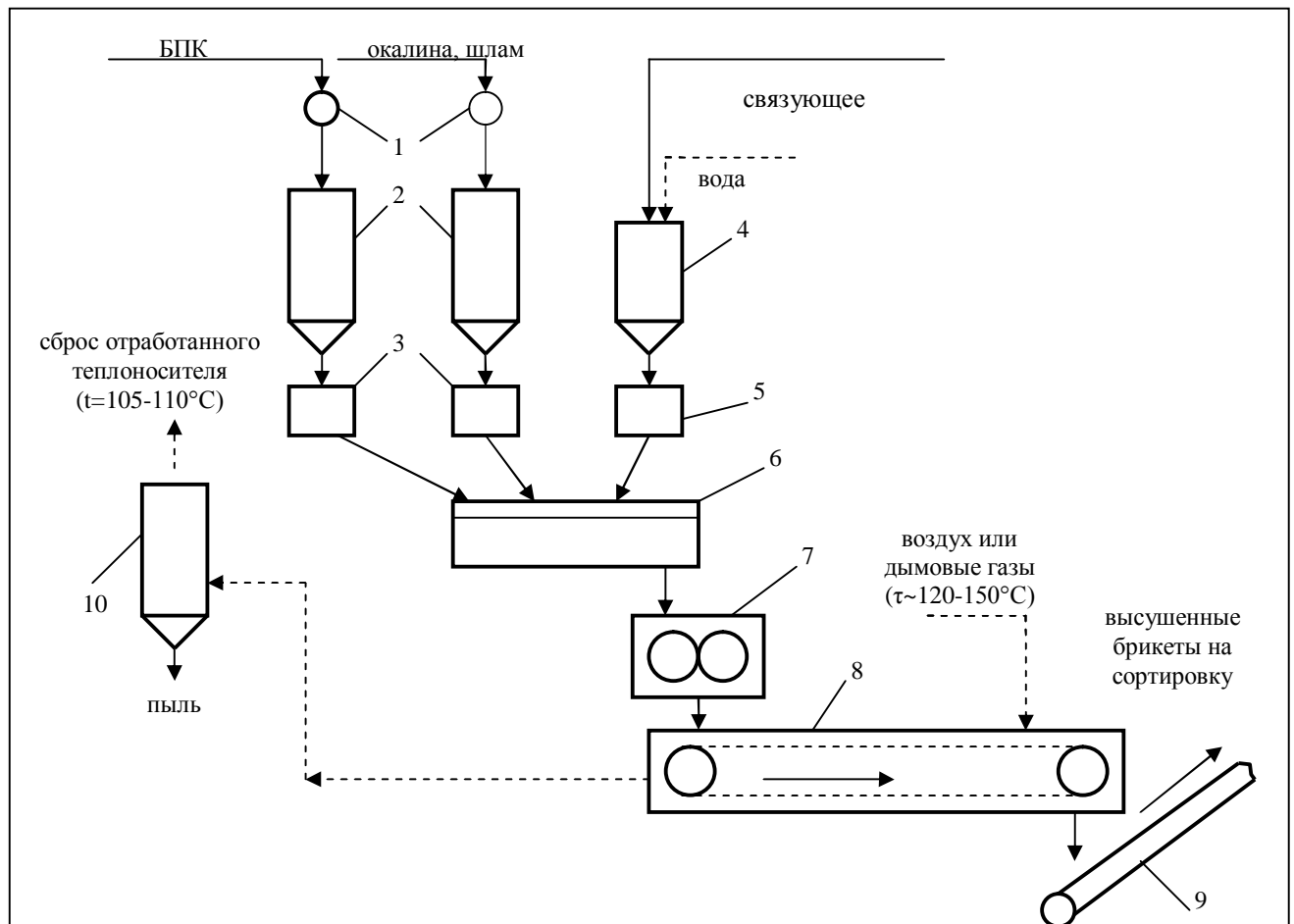
температурах (до 50-60 °С) в валковых прессах [114, 119]. Брикетирование на валковых прессах является непрерывным процессом [114]. Подготовленная шихта, состоящая из смеси высокодисперсных материалов и связующего, поступает из смесителя непрерывным потоком на прессование в валки пресса. На ободах валков крепят стальные бандажы из твердой износостойкой стали с выфрезерованными на поверхности ячейками в виде различных симметричных полуформ брикетов. Шихта поступает в ячейки и при их сближении уплотняется и спрессовывается в брикет.

Таким образом, проведя анализ существующих способов окускования высокодисперсных материалов, можно сделать вывод, что брикетирование является наиболее удачным решением данной проблемы в связи с наличием большого числа разработанных и опробованных технологий брикетирования, серийно выпускаемых высокопроизводительных прессов различных конструкций, а также в связи с возможностью получения стандартизированных по размеру и качеству продуктов брикетирования.

При выборе варианта технологии брикетирования оксиджелезоуглеродистых композиций было отдано предпочтение так называемому «холодному» брикетированию, предполагающему прессование смесей железосодержащих материалов и углеродистых восстановителей со связующими при относительно невысоких температурах и давлениях. Технология «холодного» брикетирования широко применяется во многих странах при окусковании не только мелкозернистых углеродистых (углей, полукоксов и коксов), но и других материалов (пылей, шламов, пылеватых руд и т.д.) [114, 120].

В то же время, в работе был применен вариант технологии, несколько отличающийся от классического, используемого при брикетировании углей [120], большей экологичностью и малооперационностью. Суть его сводится к отказу от сушки исходных материалов и применению водорастворимого связующего вещества (мелассы), исключаящих необходимость разогрева как самого связующего материала, так и брикетируемой смеси до температур 120-150 °С.

Упрочнение отпрессованных брикетов, которое по классической технологии чаще всего достигается при их охлаждении на ленточном конвейере с целью отверждения углеводородных связующих, по выбранной технологии достигается за счет сушки брикетов с помощью нагретого воздуха или дымовых газов с температурой 120-150 °С в ленточной сушилке. Подобная технология успешно применялась ранее при брикетировании угольных шламов, коксовой пыли и т.д. [121, 122]. Схема процесса брикетирования представлена на рисунке 3.1.



1 – размольное устройство; 2 – дозирочные бункера; 3 – дозаторы; 4 – расходная емкость для водных растворов связующих; 5 – дозатор связующего; 6 – двухшнековый смеситель; 7 – вальцевый пресс; 8 – ленточная сушилка; 9 – ленточный конвейер; 10 – циклон

Рисунок 3.1 – Технологическая схема получения безобжиговых брикетов

Наряду с определенными достоинствами примененного связующего (относительно невысокая стоимость и малая дефицитность по сравнению, например, с нефтебитумами и пеками, упрощение технологии брикетирования), оно обладает и некоторыми недостатками. В частности, готовые брикеты, полученные при использовании в качестве связующего мелассы, не обладают достаточной водостой-

костью. Водостойкость брикетам, полученным при применении в качестве связующего мелассы, может быть придана, как показали исследования [122], путем их дополнительной термообработки до невысоких температур (360-380 °С), которая может быть осуществлена непосредственно в ленточной сушилке.

Брикетирование испытуемых смесей осуществлялось в необогреваемых цилиндрических стальных матрицах диаметром 20 мм с использованием гидравлического пресса с усилием до 200 тс. Сушка отпрессованных брикетов во избежание их растрескивания осуществлялась достаточно медленно – в течение одного часа с подъемом температуры от 100 °С (в начале) до 130 °С (в конце) [70, 71]. В качестве оксиджелезосодержащих материалов использовался как оксид железа (III) химически чистый (х.ч.), так и оксиджелезосодержащие отходы, в частности, прокатная окалина и шлам ККЦ. В качестве углеродистых восстановителей использовались БПК, КМ и КП. Все исходные материалы измельчались в виброистирателе до класса < 0,5 мм. Смесь для брикетирования составлялась с учетом стехиометрического соотношения оксида железа к углероду, составлявшего 4,44 : 1, при расходе связующего, равного 10 % от массы смеси. Давление прессования составляло 30 МПа. Для готовых брикетов определялась прочность на сбрасывание по ГОСТ 21289-75 - ГОСТ 21291-75 (Переиздание 1985 г. с изм. № 1 от мая 1978 г. и № 2 от июля 1984 г.), характеризуемая выходом класса > 10 мм после 4-х кратного сбрасывания пробы с высоты 1,5 м. При этом, удовлетворительные прочностные свойства брикетов сохранялись и после их выдержки при температуре 900 °С в песке в течение 30 мин. Результаты экспериментальных исследований процесса брикетирования описаны в работах [70-74, 123-125]. В таблице 3.1 приведены результаты определений прочности брикетов на сбрасывание.

Анализ данных, приведенных в таблице, подтверждает, что опытные брикеты обладают достаточно высокой прочностью. На рисунке 3.2 представлена фотография брикетов из оксида железа (III) (х.ч.) и БПК.

Таблица 3.1 – Прочность на сбрасывание углерод - оксиджелезосодержащих брикетов

Составляющие брикета	Выход класса > 10 мм, %
Окалина + БПК	98,96
Шлам + БПК	99,28
Оксид железа (III) (х.ч.) + КМ	99,15
Окалина + КМ	98,85
Шлам + КМ	98,95
Оксид железа (III) (х.ч.) + КП	99,00
Окалина + КП	99,17
Шлам + КП	99,61

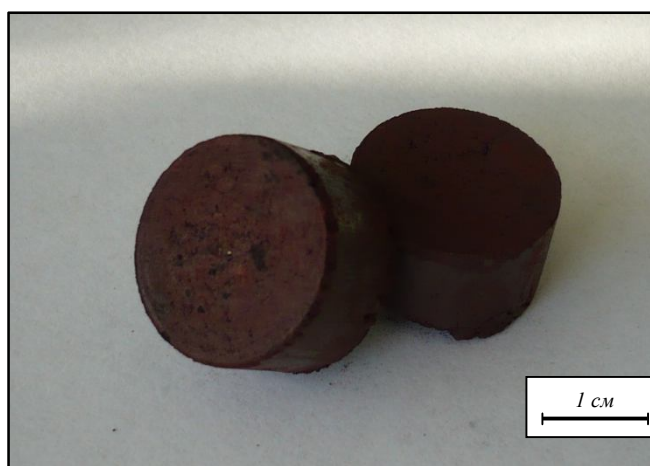


Рисунок 3.2 – Брикеты из оксида железа (III) (х.ч.) и БПК

### 3.2 Металлизация оксиджелезосодержащего техногенного сырья

#### 3.2.1 Современное состояние технологий металлизации оксиджелезосодержащего сырья

Все процессы металлизации (прямого восстановления железа) основаны на следующем принципе [26]. Исходное оксиджелезосодержащее сырье восстанавливают до состояния твердого губчатого железа, называемого также железом прямого восстановления (DRI – Direct Reduced Iron), или до горячебрикетированного железа (HBI – Hot Briquetted Iron) со степенью металлизации 85-95 %. При меньшей степени металлизации полученный продукт называется предварительно восстановленным (частично металлизированным).

Процессы восстановления в зависимости от вида используемого восстановительного агента подразделяются на газо- и твердофазные. В промышленных масштабах газофазные процессы проводят в шахтных печах, ретортах и в псевдоожиженном (кипящем) слое. Твердофазное восстановление происходит во вращающихся обжиговых печах, печах с вращающимся подом или многоподовых.

К металлизированным продуктам предъявляются требования по гранулометрическому составу, степени металлизации, содержанию углерода и прочности на сжатие [25]. В таблице 3.2 представлены требования к металлизированным продуктам в зависимости от их назначения.

Таблица 3.2 – Требования к металлизированным продуктам в зависимости от их назначения

Свойства металлизированных продуктов	Назначение металлизированных продуктов	
	ДП	ДСП
Крупность окатышей или брикетов, мм	16-22	8-14
Степень металлизации, %	85-92	> 90
Содержание углерода, %	4-7	1,5-3,0
Предел прочности на сжатие, Н	> 250	> 200
Примечания: ДП – доменная печь; ДСП – дуговая сталеплавильная печь		

По мнению авторов [16], к важнейшим характеристикам металлизированных продуктов относятся следующие:

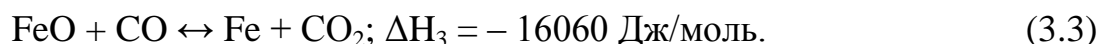
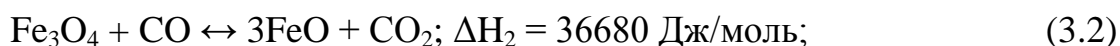
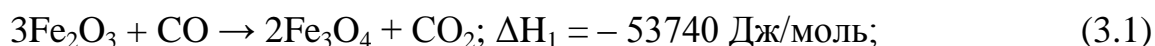
- 1) Степень металлизации – 90-94 %.
- 2) Содержание пустой породы ( $\text{SiO}_2$ ) – не более 5 %.
- 3) Содержание серы – не более 0,010 %.
- 4) Содержание фосфора – не более 0,015 %.
- 5) Содержание углерода – 1-2 %.
- 6) Насыпная масса – не менее 1,8 т/м<sup>3</sup>.
- 7) Содержание азота – 0,02-0,14 %.

8) Полученный продукт должен быть пассивирован, т.е. должно быть подавлено вторичное окисление.

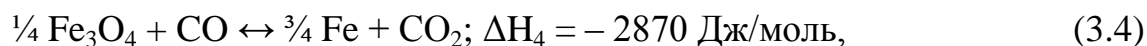


### 3.2.2 Термодинамический анализ процессов восстановления железа в системе Fe – O – C – H

Термодинамический анализ проведен с целью прогнозирования условий восстановления железа (соотношения компонентов и температуры) и определения равновесной степени восстановления. В связи с использованием в качестве железосодержащего сырья окалины и обезвоженных шламов, содержащих 73,3 % и 41,2 % Fe<sub>общ.</sub> соответственно, и буроугольного полукокса с содержанием летучих 8,5-10,0 %, объектом анализа явилась система Fe – O – C – H, результаты исследования которой обобщены во многих работах, в т.ч. изданных ранее и сравнительно недавно [126-128]. Так, в работе [126] отмечается, что достаточно изучены закономерности восстановления в системах Fe – O – C и Fe – O – H, являющимися составляющими более сложной системы Fe – O – C – H. Закономерности диссоциации - образования соединений определяют строгую последовательность изменения термодинамических характеристик прочности различных оксидов железа. В соответствии с этим осуществляется последовательное восстановление оксидов железа от высшего к низшему и металлу по схеме А. А. Байкова. При температурах выше 843 К в превращениях участвуют все оксиды железа:



При температурах ниже 843 К ступени превращений (3.2) и (3.3) и соответствующие им реакции заменяются на непосредственное восстановление магнетита до железа по реакции:

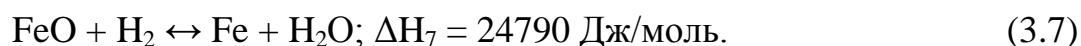
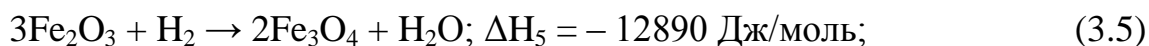


где  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$  – изменения энтальпий системы при протекании соответствующих реакций.

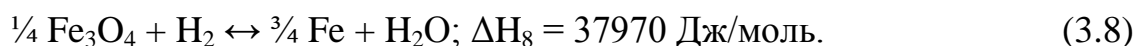
Все реакции, за исключением (3.1), обратимы и развиваются при известных условиях в прямом и обратном направлении. Знаки тепловых эффектов реакций (3.1)-

(3.4) показывают, что повышение температуры соответствует более полному восстановлению магнетита.

Реакции восстановления железа водородом также подчиняются общему закону последовательности превращений в порядке изменения термодинамических свойств оксидов. При температурах выше 843 К в превращениях участвуют все оксиды железа:

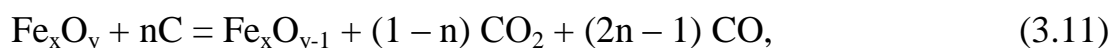
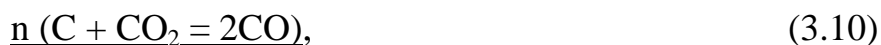
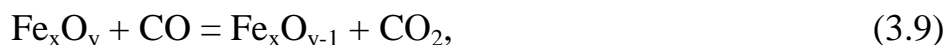


При температурах ниже 843 К вместо стадий (3.6) и (3.7) осуществляется непосредственное восстановление магнетита до железа:



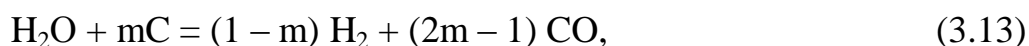
Реакция (3.5) является необратимой и развивается только в сторону восстановления оксида. Остальные реакции завершаются полнее при повышении температуры.

В присутствии в рассматриваемых системах твердого углерода представляется наиболее вероятной двухстадийная схема процесса восстановления:



где  $n = 0,5 \div 1,0$ .

С участием водорода возможны также следующие реакции:



где  $m = 0,5 \div 1,0$ .

Сопоставительный анализ восстановительной способности монооксида углерода и водорода к оксидам железа, выполненный авторами работ [129], показал,

что восстановление с участием этих газов происходит и при так называемых низких (обычно  $< 1083$  К) и высоких (обычно  $> 1083$  К) температурах (см. рисунок 3.3). При этом восстановительная способность водорода выше во всем исследуемом интервале температур. По мнению авторов [129], при 773 К монооксид углерода может восстановить оксиды железа только до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в то время как водород восстанавливает все оксиды до железа.

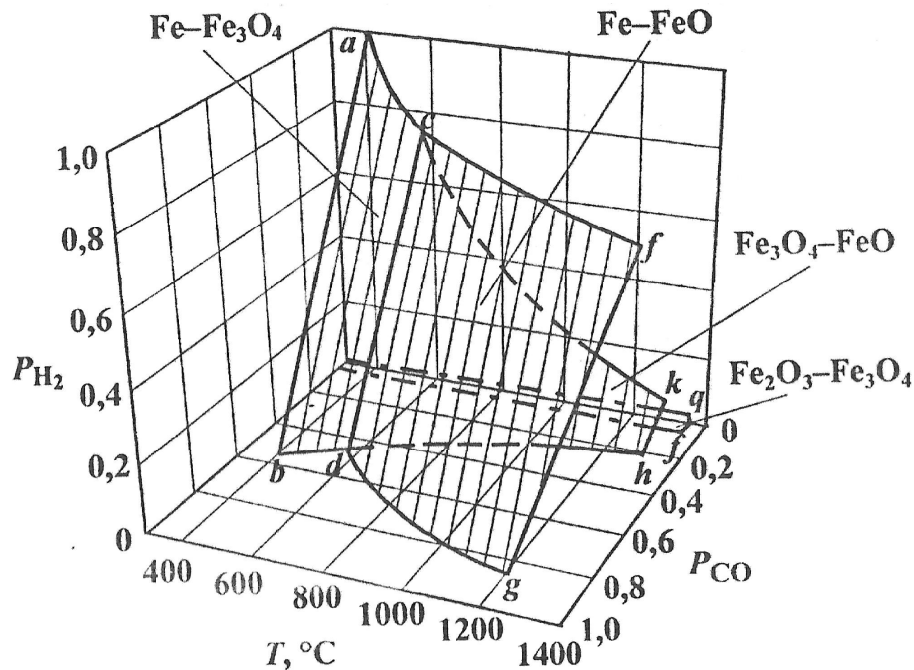


Рисунок 3.3 – Диаграмма процессов восстановления оксидов железа газами  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  [129]

Авторы работы [130], исследовавшие параметры окислительно-восстановительных процессов в системе  $\text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ , отмечают, что степень металлизации 90 % достигается при температурах 1100 и 1170 К при содержании водорода в газовой фазе 40 и 10 % соответственно.

Расчет равновесных составов системы  $\text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$  проводился «константным» методом [131], основанном на совместном решении следующих уравнений:

– закона действующих масс:

$$n_i = \left(\frac{P}{N}\right)^{\sum_{j=1}^q a_{ij} - 1} \prod_{j=1}^q n_j^{a_{ij}} / K_i, \quad 1 \leq i \leq m - q; \quad (3.15)$$

– материального баланса:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} n_i + \sum_{i=1}^f n_{is} = C_j, \quad 1 \leq j \leq q; \quad (3.16)$$

– суммарного числа молей газовой смеси:

$$\sum_{i=1}^m n_i = N; \quad (3.17)$$

– существования конденсированной фазы:

$$K_i^s = \frac{P}{N} n_i, \quad 1 \leq i \leq f; \quad (3.18)$$

– закона Дальтона:

$$\sum_{j=1}^m P_j = P, \quad (3.19)$$

где  $n_i$  – число молей соответствующего компонента в газовой фазе;

$n_{is}$  – число молей соответствующего компонента в конденсированной фазе;

$N$  – общее число молей всех компонентов в газовой фазе;

$m$  – число компонентов в газовой фазе;

$K_i$  – константы равновесия реакций диссоциации сложных газообразных компонентов на атомы;

$a_{ij}$  – матрица стехиометрических коэффициентов реакций диссоциации сложных веществ;

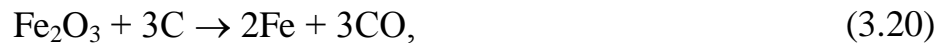
$j$  – число компонентов, которые присутствуют в конденсированной фазе;

$C_j$  – число атомов элемента  $j$  в системе, деленное на число Авогадро;

$K_i^s$  – парциальные давления насыщения над соответствующей конденсированной фазой.

Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» (ИХТТИМ СО РАН), имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия.

вия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчетах рассматривалась область температур 800-1500 К при давлении в системе 0,1 МПа. Исходными данными служили константы равновесия реакций образования соединений из элементов. При проведении расчетов учитывалась возможность образования в газовой фазе  $O$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ , в конденсированной  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $Fe$ ,  $C$ . Выбранные соотношения исходных компонентов определялись стехиометрией реакции



составом шихтовых материалов и составили  $Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2$  (1) и  $2 : 3 : 2,7 : 3,6$  (2).

Результаты расчетов равновесных составов представлены на рисунках 3.4-3.6.

Анализ рисунков 3.4-3.6 позволяет сделать следующие технологически значимые выводы:

1) Равновесная степень восстановления железа из его оксида  $Fe_2O_3$  выше 0,9 достигается при температуре 1200 К и составляет 0,925, а максимальная – 0,967 при 1300-1500 К (рисунки 3.4, 3.5).

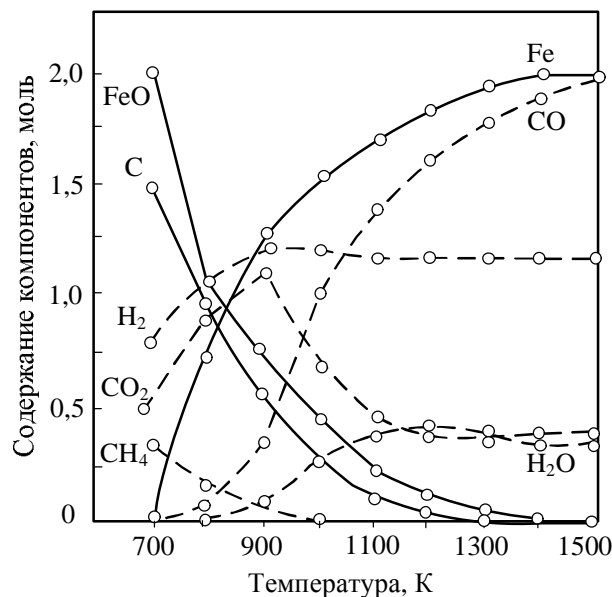


Рисунок 3.4 – Зависимость равновесных составов системы  $Fe - O - C - H$  от температуры при соотношении  $Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2$  и давлении  $P = 0,1$  МПа (— конденсированные, --- газообразные продукты)

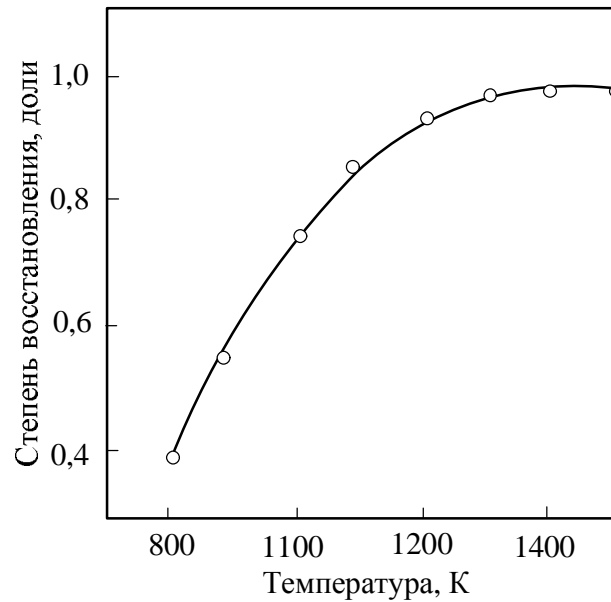


Рисунок 3.5 – Зависимость равновесной степени восстановления от температуры при соотношении  $\text{Fe} : \text{O} : \text{C} : \text{H} = 2 : 3 : 2,4 : 3,2$  и давлении  $P = 0,1$  МПа

2) В восстановлении железа принимает участие монооксид углерода и водород: так, при температуре 1200 К конденсированной фазе состава, %: Fe – 89,6; FeO – 9,3; C – 1,1 соответствует газовая фаза, содержащая, % об.: CO – 46,0; H<sub>2</sub> – 32,8; H<sub>2</sub>O – 11,3; CO<sub>2</sub> – 9,9.

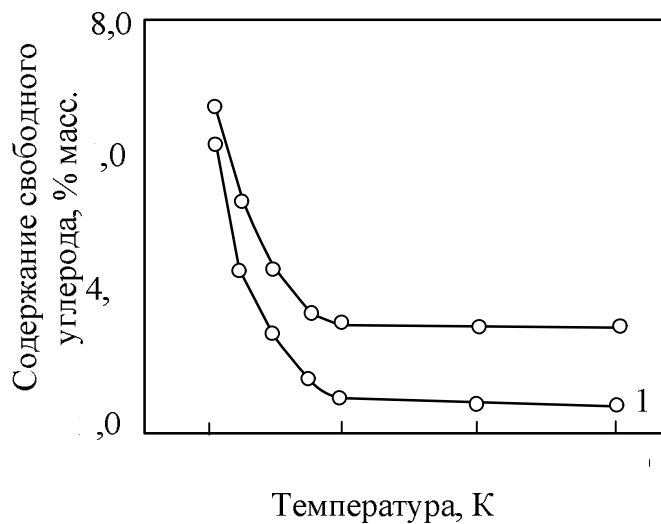


Рисунок 3.6 – Зависимость равновесного содержания в продуктах восстановления свободного углерода от температуры при соотношении  $\text{Fe} : \text{O} : \text{C} : \text{H} = 2 : 3 : 2,4 : 3,2$  (1) и  $2 : 3 : 2,7 : 3,6$  (2)

3) В связи с участием водорода в восстановлении в конденсированных продуктах присутствует свободный углерод, количество которого составляет 2,4 и

3,8 % при соотношении  $\text{Fe} : \text{O} : \text{C} : \text{H} = 2 : 3 : 2,4 : 3,2$  (1) и  $2 : 3 : 2,7 : 3,6$  (2) (рисунок 3.6), что предполагает использование в реальных технологических процессах шихты с некоторым недостатком ( $\sim 10$  %) полукокса.

### **3.2.3 Исследование технологических режимов эффективной металлизации оксиджелезосодержащего сырья**

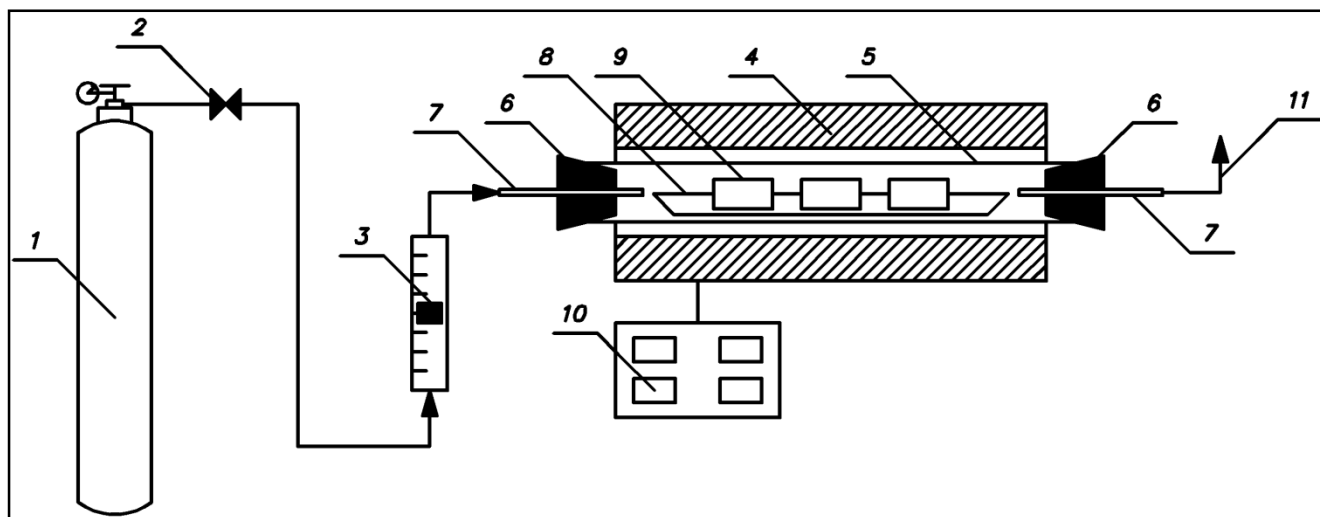
При проведении исследований были опробованы брикетированные композиции, состоящие из оксиджелезосодержащего компонента, углеродистого восстановителя и связующего. Массовое соотношение между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и C в брикетах отвечало стехиометрии реакции (3.20) и составляло 4,44:1,0 (т.е. 81,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 18,4 % C). Расход связующего (мелассы) во всех случаях составлял 10 % от массы оксиджелезоуглеродной смеси.

В качестве оксиджелезосодержащих компонентов в экспериментах использовали оксид железа (III) (х.ч.), а также окалину и шлам. В качестве углеродистых восстановителей применяли БПК, КМ и КП. Свойства данных материалов исследованы и описаны в главе 2.

Изучение процесса металлизации брикетов и влияния на него состава композиции и других технологических факторов осуществлялось путем термической обработки образцов при различных температурах в токе аргона в лабораторной трубчатой электропечи мощностью 1,8 кВт и диапазоном автоматического регулирования температуры от 400 до 1250 °C (рисунок 3.7).

Расход аргона составлял 1,7 см<sup>3</sup>/ч. Брикетыв помещались в металлическую лодочку с засыпкой из корундовой крошки для предотвращения приваривания полученных продуктов. Затем лодочка с брикетами устанавливалась в корундовую трубу диаметром 0,032 м и длиной 0,36 м, расположенную в предварительно нагретой до заданной температуры печи. Труба после этого закрывалась с обеих сторон резиновыми пробками с металлическими трубками для подвода аргона и отвода газообразных продуктов металлизации и аргона. После окончания заданного времени металлизации печь отключалась. Продукты металлизации эвакуировались из печи и помещались в корундовый стакан, который плотно закрывался

резиновой пробкой и помещался в холодную воду для быстрого охлаждения. Это позволяло предотвращать вторичное окисление кислородом воздуха полученного металлизированного продукта.



1 – баллон с аргонem; 2 – вентиль тонкого регулирования расхода аргона; 3 – ротаметр РС-3А; 4 – электропечь сопротивления трубчатая СУОН-0,3.2/12,5-И1; 5 – трубка корундовая диаметром 0,032 м, длиной 0,36 м; 6 – резиновая пробка; 7 – металлические трубки для подачи аргона (слева) и отвода аргона и газообразных продуктов металлизации (справа); 8 – металлическая лодочка; 9 – брикеты; 10 – пульт управления печью; 11 – выброс аргона и газообразных продуктов металлизации в атмосферу

Рисунок 3.7 – Установка для изучения металлизации оксиджелезосодержащего техногенного сырья

По результатам определения содержания общего ( $Fe_{\text{общ}}$ ) и металлического железа ( $Fe_{\text{мет}}$ ) в металлизированном продукте, выполненного в соответствии с ГОСТ 23581.18-81 (Издание 1987 г. с изм. № 1 от мая 1987 г.), ГОСТ 23581.11-79 (Издание 1986 г. с изм. № 1 от января 1986 г.), рассчитывалась степень металлизации  $\eta$  (%). Результаты экспериментального исследования процесса металлизации оксиджелезосодержащего техногенного сырья описаны в работах [72-74, 123-125].

Термодинамическое моделирование процессов восстановления железа, результаты которого приведены в п. 3.2.2, позволяют прогнозировать следующие оптимальные режимы металлизации: близкие к стехиометрическим соотношения реагентов с системами; температура порядка 1200 К. Поскольку в предварительных исследованиях установлено влияние на процессы большого количества факторов, исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента



[132, 133]. При этом использовалась полуреплика полного факторного эксперимента  $2^{4-1}$  с генерирующим соотношением  $x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$ . Целесообразность применения такого плана подтверждена при исследовании процессов восстановления, синтеза, высокотемпературного модифицирования [134].

В опытах в качестве оксиджелезосодержащего материала использовался оксид железа (III) (х.ч.), а в качестве углеродистого восстановителя – БПК. Изучалось влияние температуры, длительности металлизации, реакционной способности углеродистого восстановителя, выхода летучих веществ из БПК, давления прессования при брикетировании на степень металлизации.

Параметры оптимизации, факторы, влияние которых учитывалось, и интервалы их варьирования приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Переменные факторы, выбранные для исследования процесса металлизации

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьи- рования
	–1 (нижний)	0	+1 (верхний)	
Первая серия				
$x_1$ – выход летучих веществ из БПК, $V^{daf}$ , %	0,6	5,05	9,5	4,45
$x_2$ – температура, t, °C	600	750	900	150
$x_3$ – длительность металлизации, $\tau$ , мин.	25	37,5	50	12,5
$x_4$ – давление прессования при брикетировании, P, МПа	10	25	40	15
Вторая серия				
$x_1$ – реакционная способность восстановителя по CO <sub>2</sub> , K, см <sup>3</sup> /(г·с)	0,33	2,025	3,72	1,695
$x_2$ – температура, t, °C	700	800	900	100
$x_3$ – длительность металлизации, $\tau$ , мин.	15	27,5	40	12,5
$x_4$ – давление прессования при брикетировании, P, МПа	10	25	40	15

В качестве функции отклика (y) была выбрана степень металлизации  $\eta$  (%). Матрица планирования и результаты экспериментов представлены в таблице 3.4. Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов [133]. Результаты расчетов приведены в таблице 3.5. Во всех случаях с

95 %-ной степенью вероятности установлена адекватность полученных интерполяционных полиномов ( $F_{\text{табл.}} > F_{\text{эксп.}}$ ) описываемым процессам металлизации. Это свидетельствует об учете всех основных влияющих на процесс факторов.

Таблица 3.4 – Матрица планирования и результаты экспериментов

№ опыта	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$\bar{y}$	$y$
Первая серия							
1	+	–	–	–	–	3,05	3,02
2	+	+	–	–	+	6,81	6,80
3	+	–	+	–	+	82,80	82,82
4	+	+	+	–	–	86,60	86,60
5	+	–	–	+	+	5,60	5,56
6	+	+	–	+	–	7,50	7,46
7	+	–	+	+	–	98,10	98,16
8	+	+	+	+	+	100,00	100,00
Вторая серия							
1	+	–	–	–	–	1,3	1,28
2	+	+	–	–	+	29,3	29,32
3	+	–	+	–	+	36,4	36,40
4	+	+	+	–	–	71,1	71,08
5	+	–	–	+	+	1,1	1,08
6	+	+	–	+	–	29,4	29,40
7	+	–	+	+	–	75,0	75,00
8	+	+	+	+	+	96,7	96,68
Примечания: $\bar{y}$ – среднее значение полученного опытного результата; $y$ – предсказанное значение по полученным уравнениям регрессии							

Таблица 3.5 – Коэффициенты уравнений регрессий, описывающих процесс металлизации

Параметр отклика	Значимые коэффициенты полиномов									
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{23}$	$b_{24}$
$y_1$ [η]	48,81	1,42	43,10	4,00	–	–	–0,47	–	–3,20	–
$y_2$ [η]	42,53	14,09	27,26	8,01	–	–	–1,59	–	–8,04	–

Продолжение таблицы 3.6

Параметр отклика	Значимые коэффициенты полиномов								
	b <sub>34</sub>	G <sub>табл.</sub>	G <sub>эксп.</sub>	S <sup>2</sup> <sub>{y}</sub>	S <sup>2</sup> <sub>{b}</sub>	±b	S <sup>2</sup> <sub>ад</sub>	F <sub>табл.</sub>	F <sub>эксп.</sub>
y <sub>1</sub> [η]	–	0,6798	0,1515	0,05	0,0063	0,219	0,0041	4,50	0,082
y <sub>2</sub> [η]	–	0,6798	0,1411	0,23	0,0290	0,472	0,0041	4,50	0,082

Примечания:  $G$  – критерий Кохрена;  
 $S^2_{\{y\}}$  – дисперсия выходного параметра;  
 $S^2_{\{b\}}$  – дисперсия коэффициента уравнения регрессии;  
 $b$  – коэффициент уравнения регрессии;  
 $F$  – критерий Фишера

Зависимость выходного параметра – степени металлизации – от условий металлизации описывается уравнениями 3.21-3.22:

$$y_1 = 48,81 + 1,42 x_1 + 43,1 x_2 + 4,0 x_3 - 0,47 x_1 x_3 - 3,2 x_2 x_3; \quad (3.21)$$

$$y_2 = 42,53 + 14,09 x_1 + 27,26 x_2 + 8,01 x_3 - 1,59 x_1 x_3 - 8,04 x_2 x_3. \quad (3.22)$$

Полученные уравнения позволяют количественно оценить влияние отдельных факторов на выходной параметр и управлять процессом металлизации. Однако на практике более удобно пользоваться зависимостями, выраженными в натуральных значениях факторов, несмотря на то, что при этом исключается возможность интерпретации их влияния по величинам и знакам коэффициентов регрессии.

Перевод моделей от безразмерных координат к натуральным переменным производился по формуле:

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j - \tilde{x}_{j0}}{\Delta \tilde{x}_j}, \quad (3.23)$$

где  $x_j$  – кодированное значение фактора;

$\tilde{x}_j$  – натуральное значение фактора;

$\tilde{x}_{j0}$  – натуральное значение основного уровня;

$\Delta \tilde{x}_j$  – интервал варьирования фактора;

$j$  – номер фактора.

После перевода моделей от безразмерных координат к натуральным переменным получены следующие зависимости, описываемые уравнениями 3.24-3.25:

$$\eta_1 = -183,40 + 0,62 V^{\text{daf}} + 0,37 T + 1,86 \tau - 0,008 V^{\text{daf}} \cdot \tau - 0,002 T \cdot \tau; \quad (3.24)$$

$$\eta_2 = -430,28 + 10,52 K + 0,55 T + 8,80 \tau - 0,08 K \cdot \tau - 0,01 T \cdot \tau. \quad (3.25)$$

На рисунках 3.8-3.11 приведены графические зависимости степени металлизации от выхода летучих веществ из восстановителя и температуры при длительности металлизации 40 мин. (рисунок 3.8), от реакционной способности восстановителя и температуры при длительности металлизации 50 мин. (рисунок 3.9), от выхода летучих веществ из восстановителя и длительности металлизации при

температуре 900 °С (рисунок 3.10), а также от реакционной способности восстановителя и длительности металлизации при температуре 900 °С (рисунок 3.11).

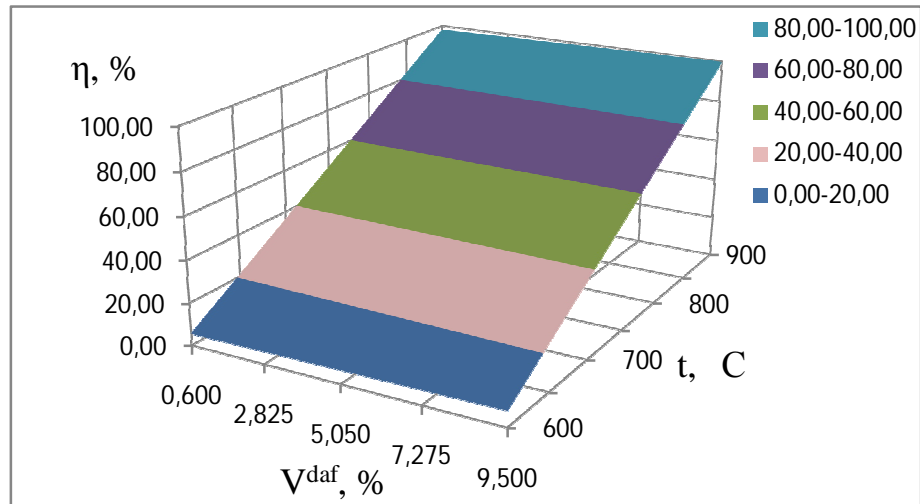


Рисунок 3.8 – Графическое представление зависимости  $[\eta_1] = f(V^{daf}, t)$  при  $\tau = 40$  мин.

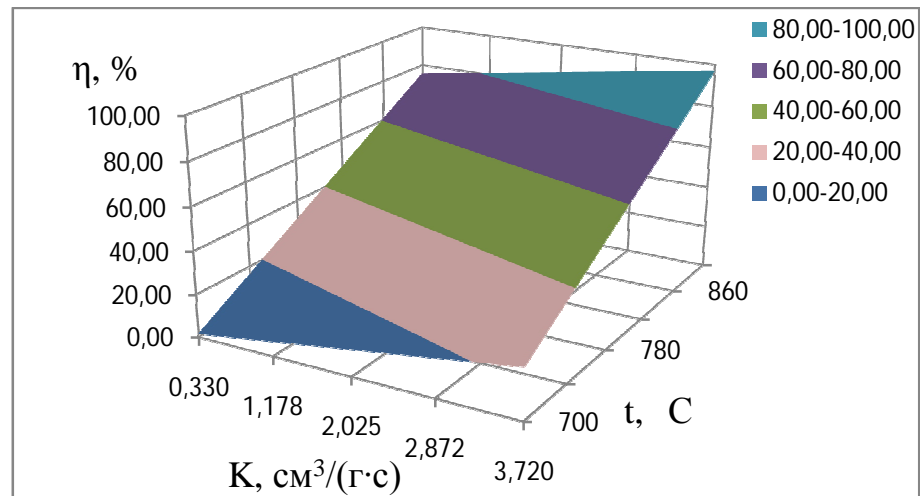


Рисунок 3.9 – Графическое представление зависимости  $[\eta_2] = f(K, t)$  при  $\tau = 50$  мин.

*Анализ полученных результатов.* Степень металлизации в первой серии является функцией трех факторов ( $x_1$  – выхода летучих веществ из БПК,  $x_2$  – температуры,  $x_3$  – длительности металлизации). Ранжирование факторов по значимости коэффициентов показывает, что

$$x_2 > x_3 > x_1. \quad (3.26)$$

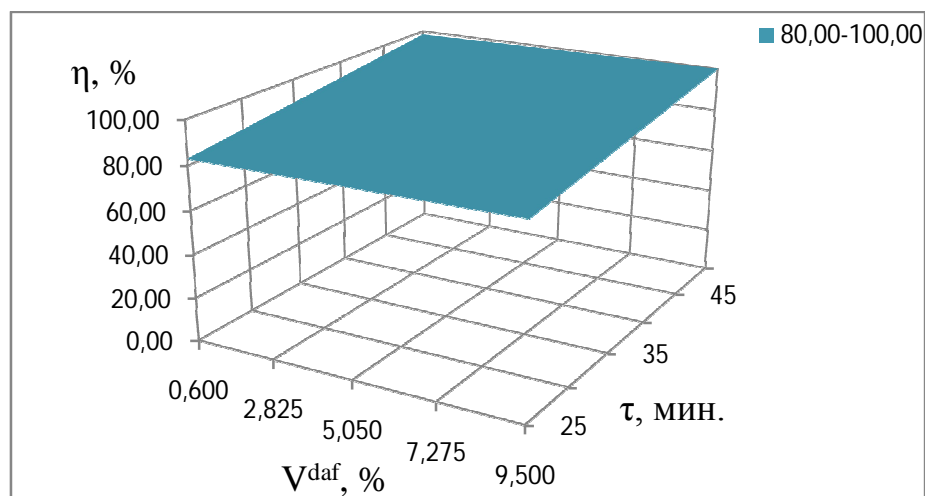


Рисунок 3.10 – Графическое представление зависимости  $[\eta_1] = f(V^{daf}, \tau)$  при  $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

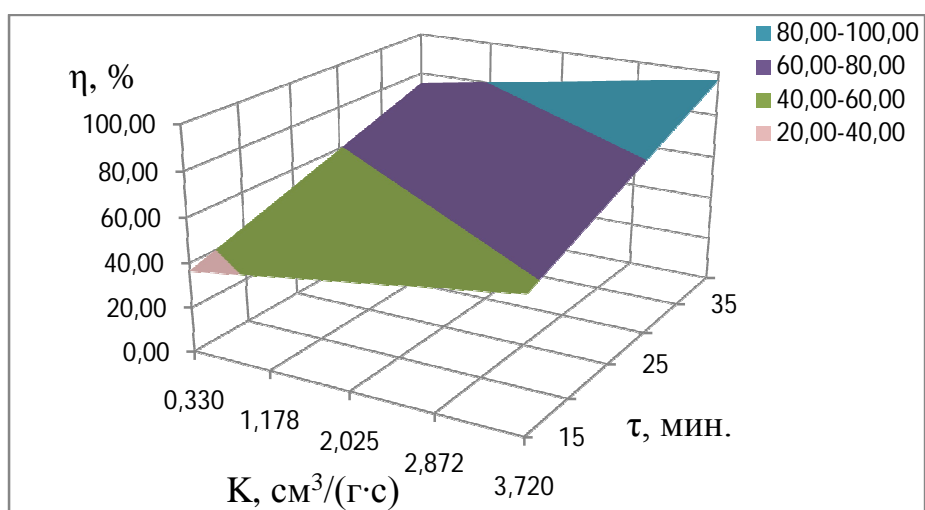


Рисунок 3.11 – Графическое представление зависимости  $[\eta_2] = f(K, \tau)$  при  $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Первым по значению фактором является температура. Так, при одинаковой длительности металлизации увеличение температуры с 600 до 900 °C приводит к увеличению  $\eta$  с 5,6 % до 98,1 %. Вторым по значению фактором является длительность металлизации (при его изменении от 25 до 50 мин.). Третьим по значению фактором является выход летучих веществ из БПК (при его изменении от 0,6 до 9,5 %).

Степень металлизации во второй серии является функцией трех факторов ( $x_1$  – реакционной способности восстановителя,  $x_2$  – температуры,  $x_3$  – длительно-

сти металлизации). Ранжирование факторов по значимости коэффициентов показывает, что

$$x_2 > x_1 > x_3. \quad (3.27)$$

Первым по значению фактором является температура. Так, при одинаковой длительности металлизации увеличение температуры с 700 до 900 °С приводит к увеличению  $\eta$  с 1,1 до 96,7 %. Вторым по значению фактором является реакционная способность восстановителя. Например, при восстановлении оксида железа (III) (х.ч.) с помощью углеродистого восстановителя с реакционной способностью 3,72 см<sup>3</sup>/(г·с) при температуре 900 °С и длительности металлизации 40 мин.  $\eta = 96,9$  %, тогда как при использовании углеродистого восстановителя с реакционной способностью 0,33 см<sup>3</sup>/(г·с) при тех же условиях – 47,8 %. Третьим по значению фактором является длительность металлизации (при его изменении от 15 до 40 мин.).

Таким образом, для получения металлизированных продуктов требуемого качества (см. п. 3.2.1) процесс металлизации следует осуществлять при температуре 900 °С (фактор  $x_2$ ), длительности металлизации 40 мин. (фактор  $x_3$ ) и реакционной способности углеродистого восстановителя по CO<sub>2</sub> 3,72 см<sup>3</sup>/(г·с) (фактор  $x_1$ ).

Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики полученных при этом металлизированных продуктов приведены в таблице 3.6.

*Исследование технологических режимов эффективной металлизации техногенного оксиджелезосодержащего сырья.* Исследование технологических режимов эффективной металлизации техногенного оксиджелезосодержащего сырья – окалины и шлама – проводили в лабораторной трубчатой электропечи (см. рисунок 3.7) по описанной выше методике. Для приближения условий металлизации к промышленным аргон не подавался в реакционное пространство электропечи. Металлизация брикетов проводилась при температуре 900 °С в течение 40 мин. По результатам определения содержания общего (Fe<sub>общ</sub>) и металлического железа (Fe<sub>мет</sub>) в металлизированном продукте рассчитывалась степень металлизации  $\eta$  (%).

Таблица 3.6 – Оптимальные значения технологических факторов процесса металлизации и основные характеристики полученных при этом металлизированных продуктов

Параметры процесса металлизации и характеристики металлизированного продукта	Значение
Температура металлизации, t, °C	900
Длительность металлизации, τ, мин.	40
Реакционная способность восстановителя по CO <sub>2</sub> , K, см <sup>3</sup> /(г·с)	3,72
Давление прессования при брикетировании, P, МПа	40
Степень металлизации продукта, η, %	96,7
Крупность металлизированных брикетов, мм	20
Содержание в металлизированном продукте, %: Fe <sub>общ.</sub> ; Fe <sub>мет.</sub> ; FeO S, P, C CaO, MgO	86,1; 83,4; 3,5 0,04; 0,001; 3,0 0,9; 0,1

Основные качественные характеристики полученных металлизированных продуктов приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Качество металлизированных продуктов при использовании различных углеродистых восстановителей и техногенного оксиджелезосодержащего сырья

Состав брикетированных композиций	η, %	Содержание в металлизированном продукте, %							
		Fe <sub>общ.</sub>	Fe <sub>мет.</sub>	FeO	S	P	C	CaO	MgO
Окалина + БПК	97,5	92,5	90,2	3,0	0,07	0,017	1,8	1,1	0,3
Окалина + КМ	70,7	87,5	61,9	33,0	0,14	0,025	3,8	0,3	0,3
Окалина + КП	71,1	88,0	62,6	32,8	0,11	0,026	3,6	0,4	0,3
Шлам + БПК	97,5	73,1	71,3	2,3	0,21	0,121	1,8	17,4	0,4
Шлам + КМ	68,9	70,2	48,4	28,1	0,28	0,130	3,8	16,6	0,3
Шлам + КП	69,2	69,7	48,2	27,7	0,25	0,131	3,6	16,7	0,3

Анализируя полученные результаты, представленные в таблице 3.7, можно сделать вывод, что содержание Fe<sub>мет.</sub> в продукте максимально (от 71,3 до 90,2 %) при использовании в качестве углеродистого восстановителя БПК. Максимальное содержание Fe<sub>мет.</sub> в продукте (90,2 %) достигается при металлизации окалины с использованием в качестве восстановителя БПК. При металлизации окалины с использованием в качестве восстановителя КМ содержание Fe<sub>мет.</sub> в продукте составило 61,9 %, с использованием КП – 62,6 %. Полученные результаты указыва-

ют на явное технологическое преимущество БПК перед другими углеродистыми восстановителями. Брикетированные композиции, содержащие окалину, могут быть использованы для получения губчатого железа. Брикетированные композиции, включающие шлам, могут быть использованы только для частичной металлизации, независимо от вида применяемого углеродистого восстановителя.

Таким образом, БПК является наиболее предпочтительным углеродистым восстановителем для реализации процесса металлизации. Полученные результаты подтверждают возможность получения как губчатого железа для сталеплавно-го производства, так и частично металлизированных материалов для доменных печей методом твердофазного восстановления железа из оксиджелезосодержащих материалов и отходов с исходным содержанием общего железа от 40 до 75 %.

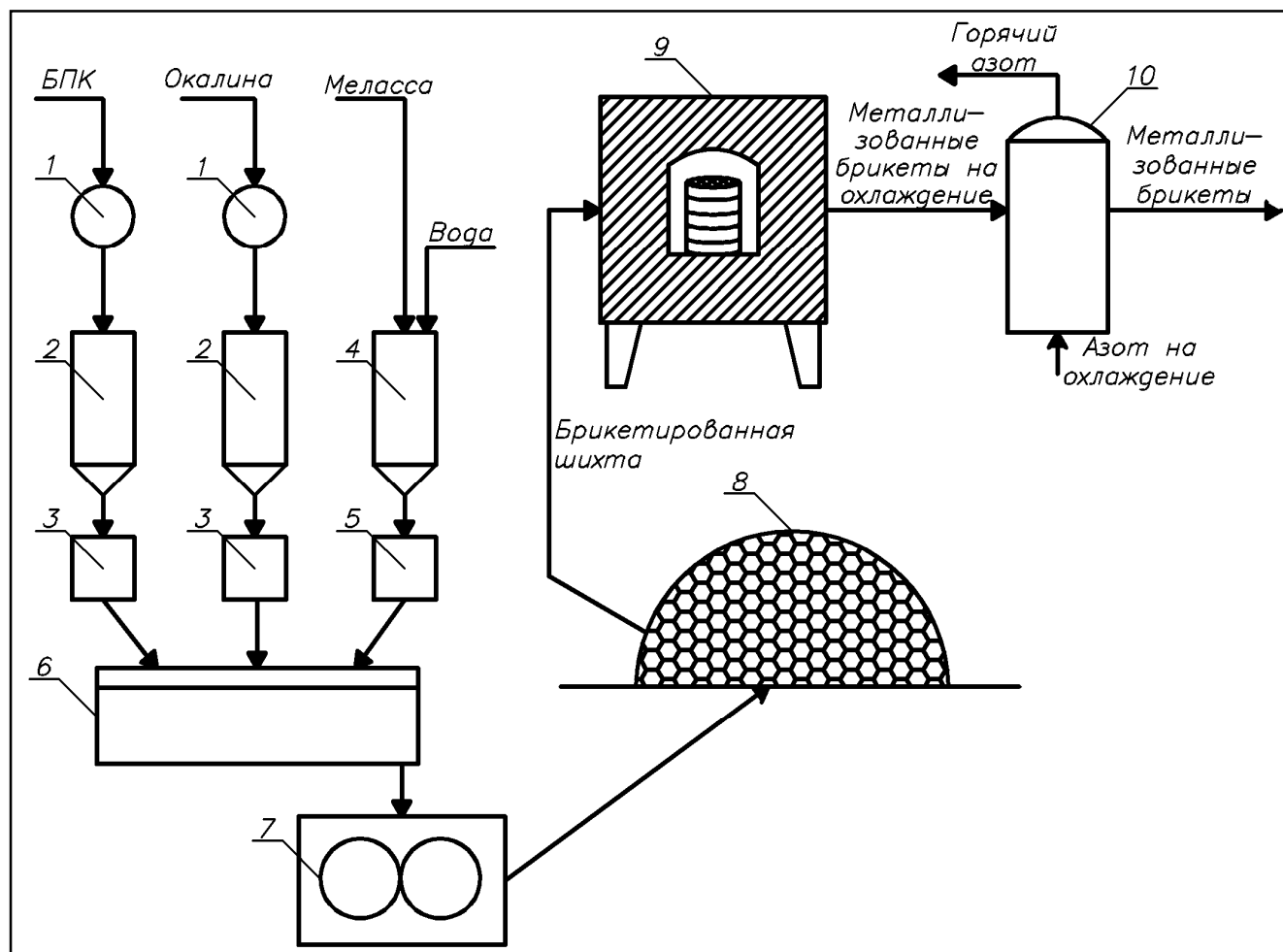
### **3.3 Технологическое опробование результатов исследований процесса металлизации**

Технологическое опробование результатов исследований проведено в условиях экспериментального участка ООО «Полимет». Получена опытная партия (0,5 т) металлизированных брикетов из прокатной окалины и БПК.

Аппаратурно-технологическая схема получения металлизированных брикетов представлена на рисунке 3.12.

Металлизированные брикеты получены в камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2,5/15 с дисилицид молибденовыми нагревателями в атмосфере воздуха. Температура металлизации составляла 900 °С, длительность металлизации – 40 мин. Технологическая схема получения включала такие операции, как входной контроль сырья, размол БПК и окалины, дозирование всех компонентов в заданных пропорциях, их смешение в двухшнековом смесителе, прессование подготовленной смеси в вальцевом прессе, выдержка готовых брикетов на открытом складе в течение суток, загрузка брикетов в графитовый контейнер, металлизация брикетированной шихты в камерной электропечи сопротивления, охлаждение полученных металлизированных брикетов в токе азота, определение аттестационных характеристик металлизированных брикетов, а также их упаковка.





1 – размольное устройство; 2 – дозирочные бункера; 3 – дозаторы; 4 – расходная емкость для водного раствора связующего; 5 – дозатор связующего; 6 – двухшнековый смеситель; 7 – вальцевый пресс; 8 – склад готовых брикетов; 9 – камерная электропечь сопротивления СНО-3.6.2,5/15; 10 – камера охлаждения metallизованных брикетов

Рисунок 3.12 – Аппаратурно-технологическая схема получения metallизованных брикетов

Основные качественные характеристики полученных metallизованных брикетов представлены в таблице 3.8. Сравнение достигнутых качественных показателей с аналогичными показателями, полученными в лабораторных условиях, свидетельствует о хорошей сходимости полученных результатов.

Таблица 3.8 – Качественные характеристики metallизованных брикетов

Показатель	Степень metallизации $\eta$ , %	Содержание в metallизованном продукте, %							
		Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>мет</sub>	FeO	S	P	C	CaO	MgO
Значение	97,0-98,0	92,0-93,0	89,8-90,6	2,8-3,2	0,06-0,08	0,016-0,018	1,7-1,9	1,0-1,2	0,25-0,35

Сравнение полученных результатов с требованиями потребителей к металлизированным продуктам (см. таблицу 3.2) позволяет сделать вывод об их соответствии.

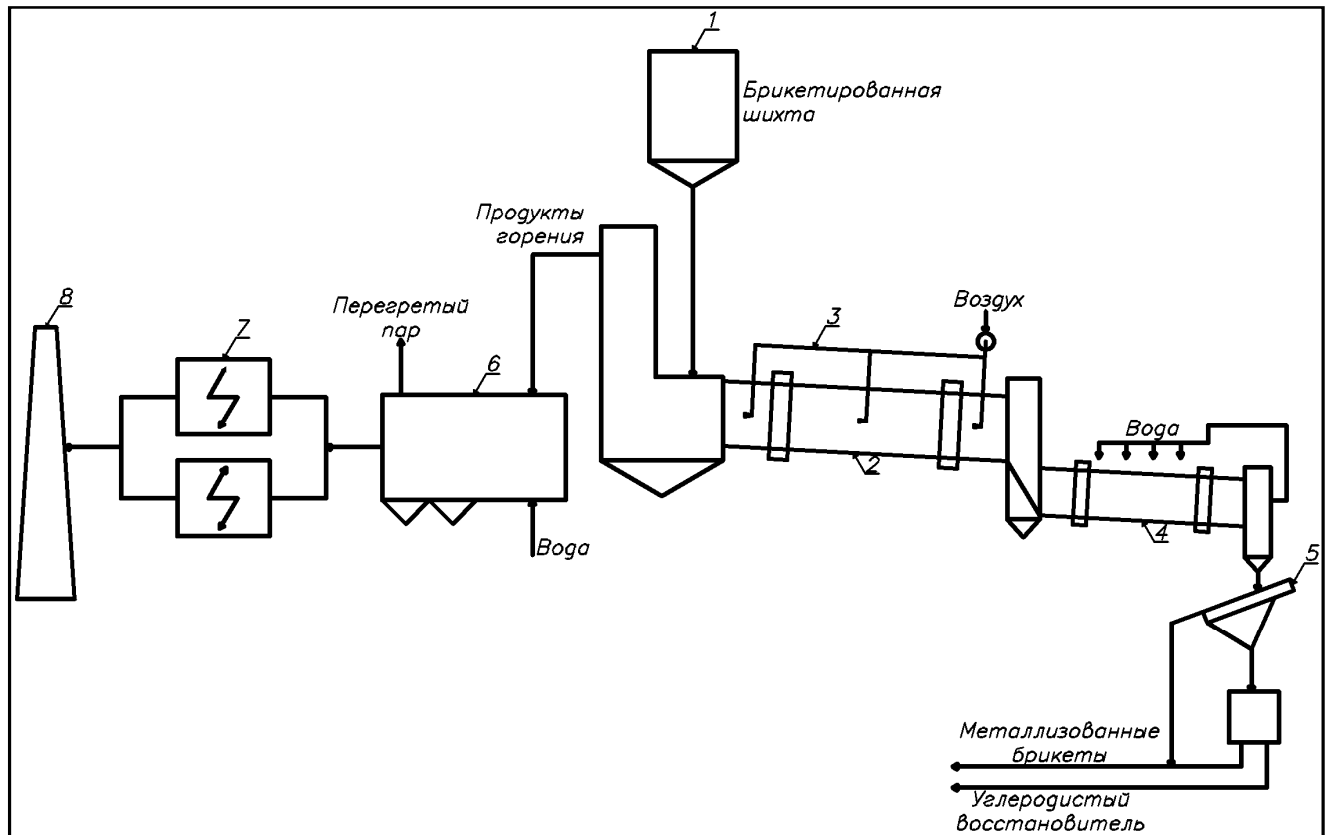
### **3.4 Разработка технических предложений по промышленному использованию результатов исследований процесса металлизации**

Для предприятия ОАО «Амурметалл» (г. Комсомольск-на-Амуре, Хабаровский край) разработаны технические предложения, основанные на результатах исследований.

В ОАО «Амурметалл», имеющем производственную структуру мини завода, в период с 2008 по 2013 гг. производилось от 223,6 до 354,4 тыс. т/год сортового проката [135] и образовывалось от 4,5 до 7,1 тыс. т/год прокатной окалины, с реализацией которой завод испытывает определенные трудности. В связи с этим, в условиях завода предлагается организовать производство металлизированных брикетов по следующей технологической схеме (рисунок 3.13).

В качестве основного агрегата для металлизации брикетов на основе прокатной окалины и БПК предлагается использовать вращающуюся барабанную печь, представляющую собой полый, футерованный шамотом вращающийся цилиндр, наклоненный на  $1,5-3^\circ$  к горизонту [56]. Оксиджелезоуглеродистая брикетированная композиция в печи перемещается за счет силы тяжести вдоль ее продольной оси, одновременно пересыпаясь по внутренней поверхности в результате ее вращения. Рабочее пространство печи заполнено материалом не более, чем на 18-30 %. Остальной объем представляет собой свободное пространство, в котором происходит сжигание топлива и выделяющихся летучих продуктов. Теплопередача от продуктов сгорания и футеровки печи восстанавливаемому материалу осуществляется в основном излучением. Вращающаяся печь работает по принципу противотока.

Брикеты на основе окалины и БПК, а также мелкозернистый БПК, используемый в качестве топлива, из загрузочного бункера (1) загружаются в головку вращающейся печи (2), из которой одновременно удаляются продукты горения.



1 – загрузочный бункер; 2 – вращающаяся печь; 3 – воздушные патрубки; 4 – вращающийся холодильник с внешним водяным охлаждением; 5 – сепаратор; 6 – котел-утилизатор; 7 – электрофильтр; 8 – дымовая труба

Рисунок 3.13 – Технологическая схема производства металлизированных брикетов во вращающейся барабанной печи

Перемещаясь вдоль продольной оси вращающейся печи, материал последовательно проходит через зоны нагрева, сушки, выделения летучих из БПК, восстановления, металлизации и выгружается из печи в виде металлизированного продукта. Нагрев материала происходит за счет тепла, выделяемого при сжигании мелкозернистого БПК, а также при дожигании выделяющегося монооксида углерода воздухом, нагнетаемым в печь через воздушные патрубки (3). Воздух в патрубки нагнетается вентиляторами, прикрепленными снаружи к корпусу печи и вращающимися вместе с печью. Регулирование расхода воздуха по зонам печи позволяет поддерживать необходимую восстановительную атмосферу в рабочем пространстве печи, избегая процесса повторного окисления восстановленного железа. Температура в печи достигает 1100-1200 °С, а температура продуктов горения, покидающих печь – 800-1000 °С. Физическое тепло этих газов используется в

котле-утилизаторе (6) для производства перегретого пара, который далее поступает в турбину для производства электроэнергии. После очистки в электрофильтре (7) продукты горения через дымовую трубу (8) удаляются в атмосферу. Металлизированный продукт с температурой 800-1000 °С на выходе из печи поступает во вращающийся холодильник (4) с внешним водяным охлаждением, и охлаждается до температуры 100 °С. В результате магнитной сепарации (5) и рассева металлизированный продукт отделяется от золы и остатков углеродистого восстановителя, после чего отправляется в дуговую сталеплавильную печь. Неиспользованный углеродистый восстановитель возвращается для приготовления исходной шихты.

Также технологией предусматривается получение полукокса из бурых углей Свободного месторождения Амурской области по технологии «ТЕРМОКОКС-КС» [32]. Для этого предлагается переоборудовать один из энергетических котлов котельной разреза на выпуск данной продукции.

Для изготовления брикетированной композиции на основе окалины и БПК необходимо 4,5-7,1 тыс. т окалины, 1,0-1,6 тыс. т БПК и 0,55-0,87 тыс. т мелассы в год. Количество исходных брикетов составит 6,0-9,5 тыс. т/год, количество металлизированных брикетов – 3,3-5,2 тыс. т/год. Металлизированные брикеты предлагается направлять в дуговые сталеплавильные печи ОАО «Амурметалл» в качестве замены части металлолома. Цена на лом черных металлов в среднем по России по состоянию на 16.01.2015 г. составляет 12000 руб./т [136]. Таким образом, годовая экономия на покупке металлолома может составить от 39,6 до 62,4 млн. руб.

### 3.5 Выводы

1) Проведено термодинамическое моделирование процессов металлизации исследуемого сырья.

В системе Fe – O – C – H равновесная степень восстановления железа из его оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1200 К составляет 0,925, при 1300-1500 К достигает максимального значения – 0,967. Восстановление железа термодинамически возможно монооксидом углерода и водородом. При температуре 1200 К конденсированные и газообразные продукты восстановления имеют следующие составы:

Fe – 89,6, FeO – 9,3, C – 1,1 %, CO – 46,0, H<sub>2</sub> – 32,8, H<sub>2</sub>O – 11,3, CO<sub>2</sub> – 9,9 % об. В связи с участием водорода в восстановлении в конденсированных продуктах присутствует свободный углерод в количестве 2,4 и 3,8 % при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4/2,7 : 3,2/3,6, что свидетельствует о целесообразности использования для металлизации шихт с недостатком (~ 10 %) полукокса.

2) Разработана и реализована технологическая схема получения безобжиговых прочных брикетов из шихт составов окалины, шлам - полукокс, коксовые мелочь, пыль с добавлением 10 % водорастворимого связующего – мелассы. Прочность на сбрасывание оксиджелезосодержащих брикетов составляет 98-99 % и сохраняется при выдержке в песке при 900 °C в течение 30 мин.

3) Экспериментально исследованы процессы металлизации шихт составов оксидсодержащие компоненты (окалина, шлам) - (буро- и каменноугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль).

Проведена при температуре 1173 К и длительности 40 мин. металлизация и выполнен сопоставительный анализ ее показателей для брикетированных шихт шести видов: окалины - буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль, шлам - буроугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль. Определены степень металлизации и содержание металлического железа, составляющие при использовании буроугольного полукокса 97,5 и 90,2 % для окалины, 97,5 и 71,3 % для шлама, коксовой мелочи 70,7 и 61,9 % для окалины, 68,9 и 48,4 % для шлама, коксовой пыли 72,1 и 62,6 % для окалины, 69,2 и 48,2 % для шлама. Получены математические модели, описывающие зависимость степени металлизации от температуры, ее длительности, реакционной способности восстановителя и содержания в нем летучих веществ. Установлены оптимальные температурно-временные условия металлизации брикетированной шихты окалины – буроугольный полукокс с реакционной способностью 3,72 см<sup>3</sup>/(г·с): температура 1173 К при длительности 40 мин.

Установлены физико-химические преимущества буроугольного полукокса по сравнению с традиционными углеродистыми восстановителями.

4) Проведена физико-химическая аттестация продуктов металлизации, включающая исследование их фазового, химического, гранулометрического составов и морфологии.

Продукты металлизации брикетированной шихты окалины - буроугольный полукокс по степени металлизации, содержанию серы, фосфора, углерода, пустой породы соответствуют требованиям, предъявляемым к металлизированным продуктам для производства электростали.

## **4 Разработка научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессе карбидизации**

### **4.1 Брикетирование мелкодисперсных кремнеземуглеродных композиций**

В металлургии и электротермии неорганических веществ возможно и целесообразно применение окомкованных или брикетированных композиций на основе микрокремнезема. Такие композиции могут применяться в производстве кремния и его сплавов, а также в составе шихт для производства карбида кремния [28].

Один из таких способов [137] заключается в приготовлении двух- и многослойных окатышей: на поверхность углеродного окатыша предлагается наносить слой кремнеземсодержащего материала. Для улучшения использования микрокремнезема рекомендуется получение двухслойных окатышей, внешний слой которых покрыт углеродсодержащей композицией, а внутренний состоит из окомкованного микрокремнезема. В работе [138] предлагается пылевые отходы производства кремния коксовать с нефтяными остатками, в результате чего обеспечивается наибольший контакт между углеродистой частью шихты и кремнеземсодержащим материалом и, следовательно, увеличивается скорость протекания основных восстановительных реакций. Подобное использование микрокремнезема позволяет снизить расход шихтовых материалов и электроэнергии. Разработан способ окускования микрокремнезема производства кремния жидким стеклом [139]. В результате получается высокопористая шихта, так называемая пеношихта, которая обладает высокими удельным электросопротивлением, механической прочностью, газопроницаемостью и т.д. Такая подготовка микрокремнезема не требует применения дорогостоящего прессового оборудования и дополнительных затрат на сушку. В работе [140] разработана технологическая схема получения пористых шихтовых композиций на основе тонкодисперсных кремнеземсодержащих (микрокремнезем производства кремния) и углеродистых (отходы целлюлозно-бумажных и гидролизных заводов) материалов техногенного происхождения.

В обзоре [141] ссылаются на опыт норвежской фирмы «Электрокемикс» по использованию при плавке ферросилиция окатышей из микрокремнезема на воде или цементе в качестве связующего. Там же указывается на практику одного из заводов США по замене 20-25 % кварцита окатышами из микрокремнезема на воде при выплавке ферросилиция.

В работе [142] описан способ изготовления пылекоксовых брикетов, состоящих из микрокремнезема и отсевов кокса крупностью менее 5 мм, с жидким стеклом в качестве связующего. В работе [143] приводятся способы получения двух видов брикетов из микрокремнезема: для возврата в производство ферросилиция и для доменного и сталеплавильного производства. При решении первой задачи в брикеты вводили восстановитель и связующее. При решении второй задачи брикеты готовили из шихты, состоящей из фторуглеродсодержащего шлама, извести и микрокремнезема. Такие брикеты выполняли функцию разжижителя металлургических шлаков.

Использование предварительно окускованных пылевых отходов при выплавке кремния и ферросилиция позволяет достичь достаточно высокого извлечения кремния из кремнезема, снизить расход шихтовых материалов и электроэнергии, что, на фоне ощутимого дефицита сырьевых материалов и экологических проблем, можно рассматривать как важный показатель эффективности производства.

Таким образом, проведя анализ существующих способов окускования высокодисперсных материалов, можно сделать вывод, что брикетирование является наиболее удачным решением данной проблемы в связи с наличием большого числа разработанных и опробованных технологий брикетирования, серийно выпускаемых высокопроизводительных прессов различных конструкций, а также в связи с возможностью получения стандартизированных по размеру и качеству продуктов брикетирования.

В работе в качестве кремнеземсодержащих материалов использовался МК-Кр и МК-ФС. В качестве углеродистых восстановителей использовались БПК, КМ и КП. Все исходные материалы измельчались в виброистирателе до



класса < 0,5 мм. Расход связующего составлял 10 % от массы смеси. Давление прессования составляло 30 МПа. Для брикетов диаметром 20 мм определялась прочность на сбрасывание по ГОСТ 21289-75 - ГОСТ 21291-75 (Переиздание 1985 г. с изм. № 1 от мая 1978 г. и № 2 от июля 1984 г.), характеризуемая выходом класса > 10 мм после 4-х кратного сбрасывания пробы с высоты 1,5 м. В таблице 4.1 приведены результаты этих определений.

Таблица 4.1 – Прочность на сбрасывание углерод - кремнеземсодержащих брикетов

Составляющие брикета	Выход класса > 10 мм, %
МК-Кр + БПК	89
МК-ФС + БПК	91
МК-Кр + КМ	96
МК-ФС + КМ	99
МК-Кр + КП	99
МК-ФС + КП	99

Анализ данных, приведенных в таблице, подтверждает, что опытные брикеты обладают достаточно высокой прочностью. На рисунке 4.1 представлена фотография брикета из МК-ФС и БПК.



Рисунок 4.1 – Брикет из МК-ФС и БПК

## **4.2 Карбидизация техногенного микрокремнезема**

### **4.2.1 Современное состояние технологии производства карбида кремния**

Вопросы кристаллохимии карбида кремния, аттестации его физико-механических и химических свойств, технологии производства и применения подробно рассмотрены в работах [59, 134, 144-149].

Карбид кремния – соединение  $\text{SiC}$  стехиометрического состава – кристаллизуется в двух основных модификациях: кубической со структурой сфалерита ( $\beta\text{-SiC}$ ) и гексагональной плотноупакованной типа вюрцита ( $\alpha\text{-SiC}$ ). Высокие значения энергии кристаллической решетки и прочности химических связей обеспечивают сопоставимость физических свойств карбида кремния с аналогичными характеристиками алмаза. Для карбида кремния характерны высокие механические характеристики (твердость, модуль упругости), определяющие повышенную работоспособность материалов на его основе; сочетание большой теплопроводности и низкого коэффициента термического расширения, обуславливающие стойкость карбида кремния при больших скоростях нагрева и в стационарном тепловом режиме; полупроводниковый характер проводимости, высокое значение работы выхода электронов, позволяющие расширить области его применения. Высокая химическая устойчивость обеспечивает работоспособность материалов на основе карбида кремния в различных агрессивных средах. Благодаря такому сочетанию свойств карбида кремния, он используется в композиционных материалах различного назначения – абразивных, огнеупорных, защитных покрытиях.

Ежегодно металлургия, огнеупорное и абразивное производства потребляют 600-700 тыс. т карбида кремния в год.

В настоящее время в промышленных условиях карбид кремния получают по технологии Ачесона [144, 147]. Полученный в электропечах сопротивления мощностью 4,5-10,5 МВ·А карбид кремния представляет собой кристаллы, сросшиеся в так называемые друзы (куски), которые после разборки электропечи подвергаются дроблению и рассеву по фракциям. Товарной продукцией абразивных заво-

дов является зерно карбида различной крупности: шлифзерно (размер 2500-160 мкм), шлифпорошки (размер 160-28 мкм), микропорошки (размер 63-10 мкм), тонкие микропорошки (размер 10-1 мкм). Весь комплекс операций, связанных с измельчением и классификацией карбида кремния с целью получения шлифматериалов, представляет отдельный технологический процесс, в котором основными являются следующие операции: 1) крупное, среднее и мелкое дробление; 2) грубое, среднее и тонкое измельчение; 3) обогащение шлифматериалов магнитной сепарацией для удаления примесей железа, накопленных в процессе измельчения карбида кремния; 4) химическое обогащение для удаления примесей кремния и его диоксида; 5) рассев абразивных порошков карбида кремния по фракциям; 6) гидравлическая классификация.

В настоящее время выпускают три вида карбида кремния: черный, зеленый и электротехнический. Химический состав зерна отечественного карбида кремния приведен в таблице 4.2 [144].

Таблица 4.2 – Химический состав зерна карбида кремния, производимого в России

Вид карбида кремния	Массовая доля компонентов в SiC, % масс.				
	SiC	C <sub>своб.</sub>	Si + SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Черный	98,0-99,0	0,1-0,3	0,2-2,0	0,10-0,30	0,10-0,20
Зеленый	98,0-99,5	0,1-0,3	0,2-1,2	0,05-0,20	0,01-0,08
Электротехнический	98,0-99,0	0,1-0,3	0,1-2,0	0,10-0,30	0,20-0,30

В таблице 4.3 приведены данные по допустимому содержанию основных примесей и магнитного материала в микропорошках карбида кремния [144].

Таблица 4.3 – Допустимые значения содержания отдельных компонентов в микропорошках карбида кремния зеленого марки 64С

Зернистость микропорошков	Массовая доля компонентов, % масс.			
	SiC	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>своб.</sub>	Магнитный материал
М 63 – М 14 (63-14 мкм)	99,0-98,0	0,43-0,57	0,4	0,05
М 10 – М 3 (10-3 мкм)	97,0-93,0	0,71-0,68	0,4-0,7	0,05
М 2 – М 1 (2-1 мкм)	90,0	1,15	1,5	–

Производство карбида кремния характеризуется следующими технико-экономическими показателями [144]: расход электроэнергии на 1 т продукта для

карбида кремния черного 7000-8500 кВт·ч, зеленого – 8000-10000 кВт·ч, (25-35 % в структуре себестоимости), расход кварцевого песка 1750-2100 кг и нефтяного кокса 1000-1500 кг. Цена на зерно и порошки карбида кремния составляет (долл. США за т) для черного 1150-1500; зеленого 1650-1850.

В течение достаточно длительного времени потребности металлургии, огнеупорного и керамического производств в карбиде кремния удовлетворялись за счет шлифматериалов абразивного назначения, что неоправданно повышало стоимость огнеупоров и керамики, а в металлургии в отдельных случаях делало применение карбида кремния технологически и экономически нецелесообразным. Ситуация усугублялась постоянным ростом цен на электроэнергию и ужесточением требований национальных экологических законодательств. В связи с этим главные производители карбида кремния – компании «Saint – Gobian» (Франция), «Exolon – ESK» (США – ФРГ), «Carborundum Co» (США), «H. Starck Co» (ФРГ) – и др. в 80-е годы разработали и освоили технологические процессы производства так называемого «безразмольного» карбида кремния, получаемого, как правило, из высокодисперсных шихт печным синтезом в виде микропорошков с последующим их химическим обогащением. В этот же период времени исследования в этом направлении проводились и в СССР и завершились с положительными научно-прикладными результатами [150-152], подтверждающими:

- снижение температуры синтеза с 2500-2900 до 1900 К, т.е. на 600-1000 °, продолжительности синтеза с 26-29 до 1 часа, расхода электроэнергии в 2-4 раза;
- достижение содержания карбида кремния в продуктах синтеза до 90,0 %;
- получение карбида кремния в виде микропорошков крупностью 1-5 мкм;
- возможность использования для производства карбида кремния забалансового и техногенного сырья, например, низкокачественных песков, шунгитовых пород, микрокремнезема, коксовых пылей и мелочи, полукоксов;
- возможность реализации производства карбида кремния в непрерывном режиме, например, с использованием туннельных, трубчатых вращающихся, шахтных печей.

В связи с этим, было принято решение о внедрении разработок на ряде предприятий Минстанкопрома. Однако происшедшие в стране на рубеже 80-90-х гг. XX века социально-экономические изменения не позволили реализовать намеченные планы.

Таким образом, научное и технологическое обоснование и реализация производства отечественного «безразмольного» карбида кремния остается актуальной задачей, имеющей важное прикладное значение.

#### **4.2.2 Термодинамический анализ процессов карбидообразования в системах $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ , $\text{Si} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$**

Термодинамический анализ проведен с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида кремния (соотношения компонентов, температуры и давления в системе), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования отдельных реакций, обеспечивающих в исследуемых условиях эффективную переработку сырья. В связи с использованием в процессе в качестве сырья микрокремнезема, содержащего до 92-95 %  $\text{SiO}_2$ , и буроугольного полукокса с содержанием летучих от 10 до 0,5 %, объектами исследования являлись системы  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ ,  $\text{Si} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ . Следует отметить, что эти системы исследовались ранее при изучении процессов выплавки кристаллического кремния в руднотермических электропечах, получении карбида кремния в электропечах сопротивления по способу Ачесона и плазмометаллургическому способу. Результаты исследований описаны в работах [7, 153-156].

В работах [144-146] отмечается, что исследование системы  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  многочисленны, содержат в основном информацию о ее равновесных составах при различных температурах и диаграммах фазовых и фазово-химических равновесий. Представленные в них результаты получены различными расчетными методами с использованием исходных термодинамических данных, позаимствованных главным образом в работах [157, 158], и содержат ряд общих выводов. Так, в ка-

честве первичного акта принимается взаимодействие диоксида кремния с углеродом при температурах 1754-1800 К с образованием карбида кремния при всех соотношениях  $\text{SiO}_2 : \text{C}$  в шихтовой смеси. При мольных соотношениях  $N_{\text{C}} : N_{\text{Si}} < 3$  вторичной стадией процесса является взаимодействие  $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ , которое продолжается до полного расходования диоксида кремния и, в зависимости от состава исходной шихтовой смеси, завершается в интервале температур 1800-2000 К. Далее в интервале температур 2000-2500 К в конденсированной фазе присутствует только карбид кремния. Появление кремния становится возможным при температуре выше 2500 К. При этом диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  для области температур 1700-3000 К и мольных соотношениях  $N_{\text{C}} / N_{\text{Si}} = 0 \div 3,3$  имеет, по данным [155], следующий вид (рисунок 4.2).

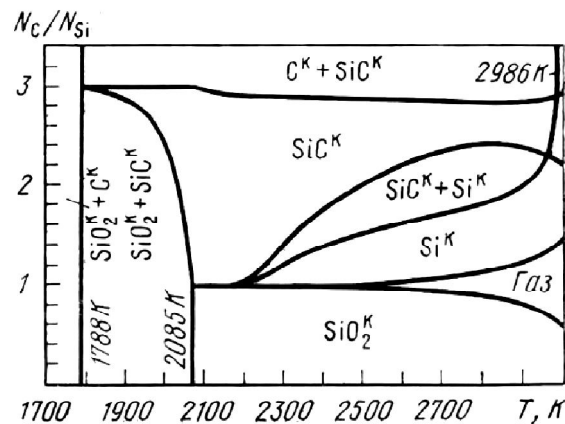


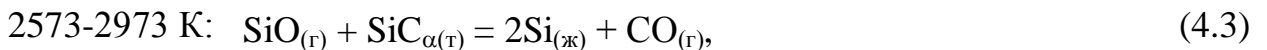
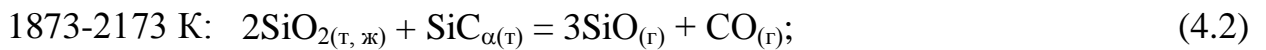
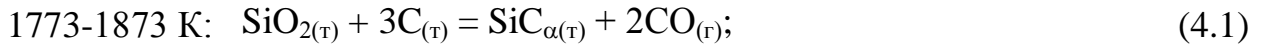
Рисунок 4.2 – Области устойчивости конденсированных фаз в системе  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$

Можно видеть, что карбид кремния  $\text{SiC}$  появляется при температуре 1788 К. Далее с повышением температуры область существования  $\text{SiC}$  расширяется до 2085 К, а затем сужается и выклинивается при 2986 К. При  $N_{\text{C}} / N_{\text{Si}} < 3$  карбиду сопутствует диоксид кремния, а при  $N_{\text{C}} / N_{\text{Si}} > 3$  – свободный углерод.

В работе [7] равновесные составы системы  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  рассчитаны в интервале температур 1673-2973 К с шагом 100 ° при давлении газовой фазы 0,1 МПа и соотношении  $\text{Si} : \text{O} : \text{C} = 1 : 2 : 2$  (моль), т.е.  $C_{\text{T}} / \text{SiO}_{2(\text{T})} = 2/1$  для двух вариантов:

- без учета структурных несовершенств твердых компонентов шихты;
- с учетом влияния их дисперсности и структурной дефектности.

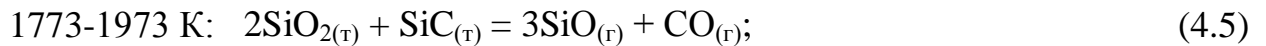
Во втором случае удельная поверхность диоксида кремния изменялась в пределах 1300-24000 м<sup>2</sup>/кг, графита – 2600-250000 м<sup>2</sup>/кг. Полученные данные позволили установить последовательность химических реакций, протекающих в системе, по мере повышения температуры, а также схему полиморфных превращений кремнезема. В первом случае восстановительный процесс в системе протекает через три основные стадии по реакциям:



а полиморфные превращения кремнезема происходят по схеме:

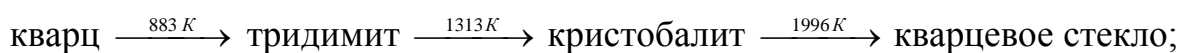


Во втором случае с повышением дисперсности графита температурные интервалы протекания основных взаимодействий смещаются в сторону более низких температур, а полнота взаимодействий повышается. Так, для графита с удельной поверхностью 250000 м<sup>2</sup>/кг схема процесса восстановления имеет вид:

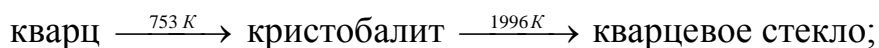


Повышение дисперсности SiO<sub>2</sub> не влечет за собой изменений картины равновесия, но существенно влияет на температурную зависимость его полиморфных превращений. При этом схемы полиморфных превращений низкотемпературной модификации кремнезема – кварца в зависимости от величины его удельной поверхности выглядят следующим образом:

$$S_{\text{уд.}} = 11700 \text{ м}^2/\text{кг:}$$



$$S_{\text{уд.}} = 17000 \text{ м}^2/\text{кг:}$$



$$S_{\text{уд.}} = 20000 \text{ м}^2/\text{кг};$$

кварц  $\xrightarrow{553 \text{ K}}$  кристобалит  $\xrightarrow{1996 \text{ K}}$  кварцевое стекло.

Авторы [7] отмечают, что, с точки зрения технологии производства кремния с использованием окускованной шихты, снижение температур полиморфных превращений кремнезема может вызвать уменьшение термической прочности кусков.

Система Si – O – C – H исследовалась в работе [154], содержащей выводы о том, что водород не принимает непосредственного участия в восстановлении кремнезема. Это исключает возможность протекания реакции



но способствует смещению области стабильности продуктов восстановления – кремния и его карбида – в область более низких температур (на 30-60 °) и изменяет условия существования фаз ( $P_{\text{SiO}} / P_{\text{CO}}$ ). Результаты получены для условия  $P_{\Sigma} = P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ .

Расчет равновесных составов систем Si – O – C и Si – O – C – H проводился «константным» методом [131].

Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» (ИХТТиМ СО РАН), имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчетах рассматривалась область температур 800-2000 К при различном давлении в системе: от 0,1 до 0,0001 МПа. Расчеты проводились с шагом в 100 °. Исходными данными служили константы равновесия реакций образования соединений из элементов, приведенные в [158]. Результаты термодинамического анализа процессов карбидообразования описаны в работах [159-161].

Принятые для расчетов составы газовой и конденсированной фаз исследуемых систем приведены в таблице 4.4. Выбор в исследуемых системах соотношений исходных компонентов определялся стехиометрией реакции образования карбида кремния и составом шихтовых материалов. Соотношения и давления, выбранные для расчетов, приведены в таблице 4.5.



Таблица 4.4 – Составы газовой и конденсированной фаз исследуемых систем

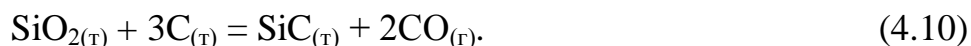
Система	Состав фаз	
	газовой	конденсированной
Si – O – C	Si, Si <sup>+</sup> , Si <sup>–</sup> , Si <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> , O, O <sub>2</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , SiO, SiC, SiC <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> C, CO, CO <sub>2</sub>	Si, SiO <sub>2</sub> , C, SiC
Si – O – C – H	Si, Si <sup>+</sup> , Si <sup>–</sup> , Si <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> , O, O <sub>2</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , H, H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H, C <sub>4</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , SiO, SiC, SiC <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> C, CO, CO <sub>2</sub>	Si, SiO <sub>2</sub> , C, SiC

Таблица 4.5 – Соотношения компонентов в исследуемых системах

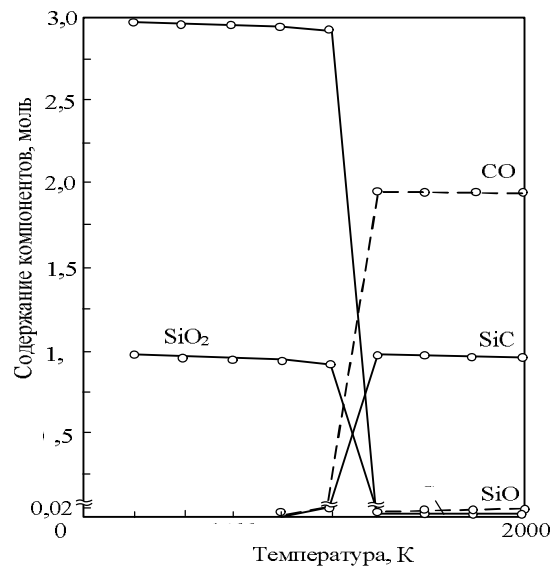
Соотношение компонентов, моль Давление (P), МПа	Примечание
Si : O : C = 1 : 2 : 3 P = 0,1 МПа	По стехиометрии для реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ (4.9)
Si : O : C = 1 : 2 : 3 P = 0,01 МПа	По стехиометрии для реакции (4.9)
Si : O : C = 1 : 2 : 3 P = 0,0001 МПа	По стехиометрии для реакции (4.9)
Si : O : C : H = 1 : 2 : 2,7 : 3,6 P = 0,1 МПа	10 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (4.9)
Si : O : C : H = 1 : 2 : 2,7 : 3,6 P = 0,01 МПа	10 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (4.9)
Si : O : C : H = 1 : 2 : 2,7 : 3,6 P = 0,0001 МПа	10 %-ный недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (4.9)

Результаты расчетов равновесных составов систем Si – O – C и Si – O – C – H приведены на рисунках 4.3 и 4.4 и в таблицах 4.6 и 4.7.

Можно видеть, что в обеих системах процесс карбидообразования является доминирующим:

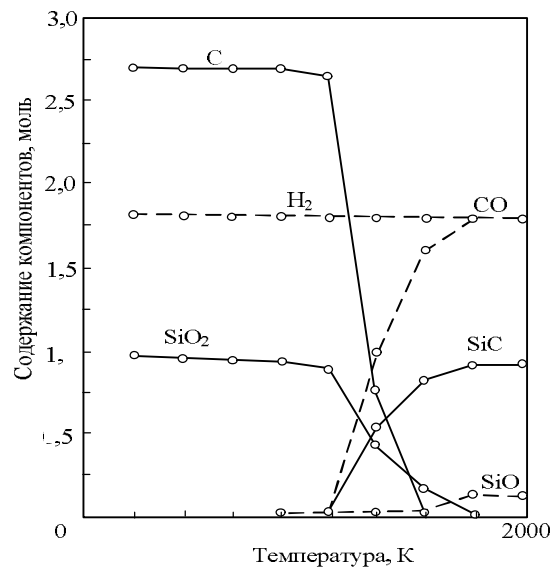


При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах карбида кремния достигается при 1700 К, а при 10 %-ном недостатке углерода – при 1900 К. Введение в систему водорода фактически не влияет на процесс карбидообразования, что обусловлено крайне низким (менее 0,001 моль) содержанием в температурной области карбидообразования углеводородов и углеводородных радикалов.



— конденсированные, - - - газообразные продукты

Рисунок 4.3 – Зависимость равновесного состава системы Si – O – C от температуры при соотношении Si : O : C = 1 : 2 : 3 и давлении  $P = 0,1$  МПа



— конденсированные, - - - газообразные продукты

Рисунок 4.4 – Зависимость равновесных составов системы Si – O – C – H от температуры при соотношении Si : O : C : H = 1 : 2 : 2,7 : 3,6 и давлении  $P = 0,1$  МПа

В системе Si – O – C равновесная степень превращения оксида кремния в карбид не превышает 97 %, что соответствует содержанию монооксида кремния в газовой фазе 0,02 моль.

Таблица 4.6 – Равновесные концентрации конденсированных продуктов взаимодействия в системе Si – O – C (в %) при соотношении компонентов Si : O : C = 1 : 2 : 3

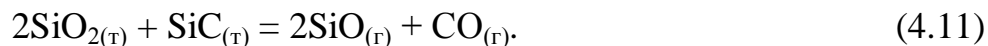
T, К	P = 0,1 МПа			P = 0,01 МПа			P = 0,0001 МПа		
	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC
800	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0
900	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0,02
1000	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0,01	62,2	37,3	0,52
1100	62,5	37,5	0	62,4	37,4	0,2	0	0,3	99,71
1200	62,5	37,5	0	61,0	36,7	2,3	0	0,4	99,60
1300	62,5	37,5	0	0	0,2	99,8	0	0,6	99,40
1400	61,8	37,1	1,1	0	0,2	99,8	0	1,0	99,0
1500	61,0	36,8	2,2	0	0,3	99,7	0	1,3	98,7
1600	53,7	32,5	13,8	0	0,4	99,6	0	2,0	98,0
1700	0	0,6	99,4	0	0,6	99,4	0	2,8	97,2
1800	0	0,8	99,2	0	0,9	99,1	0	3,7	96,3

Таблица 4.7 – Равновесные концентрации конденсированных продуктов взаимодействия в системе Si – O – C – H (в %) при соотношении компонентов Si : O : C : H = 1 : 2 : 2,7 : 3,6

T, К	P = 0,1 МПа			P = 0,01 МПа			P = 0,0001 МПа		
	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC
900	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0
1000	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0,001
1100	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0,002	64,84	35,00	0,16
1200	64,94	35,06	0	64,74	36,04	0,04	62,54	33,86	3,60
1300	64,94	35,06	0	64,54	35,94	0,30	12,47	0	87,53
1400	64,92	35,06	0,03	62,84	34,53	2,63	8,95	0	91,05
1500	63,97	34,51	1,52	51,27	26,61	22,12	0	0	100,00
1600	60,75	32,15	7,10	11,35	0	88,65	0	0	100,00
1700	25,57	8,89	65,54	0	0	100,00	0	0	100,00
1800	9,33	0	90,67	0	0	100,00	0	0	100,00
1900	0	0	100,00	0	0	100,00	0	0	100,00

Вследствие этого из шихты стехиометрического состава (SiO<sub>2</sub> + 3C) получить однофазный, не содержащий свободный углерод, карбид кремния невозможно (таблица 4.6). Этого можно избежать при использовании шихты с некоторым (~ 10 %) недостатком углерода – восстановителя (таблица 4.7). В этом случае в системе появляется область сосуществования карбида

кремния и избыточного кремнезема. При этом температурная область сосуществования этих фаз тем шире, чем выше давление в системе. Выше этих температур карбид кремния сам является восстановителем для кремнезема, т.е. становится возможным следующее взаимодействие:



В результате этой реакции карбид кремния очищается от избытка кремнезема. Особенно эффективным может быть проведение ее в вакууме.

#### **4.2.3 Исследование технологических режимов эффективной карбидизации микрокремнезема**

Исследование процессов углеродотермического восстановления кремнезема достаточно многочисленны. Содержательный анализ методик исследований и их результатов приведен в работе [153]. Отмечается, что при исследовании конкретных технологических процессов (например, производство кремния и его сплавов, карбида кремния) изучалось влияние температуры, давления, соотношения компонентов в шихтовой смеси, сорта материала, крупности восстановителя и его реакционной способности, степени подготовленности шихты, условий массо- и теплопереноса. Показано, что углеродотермическое восстановление кремнезема является многопараметрическим процессом, чувствительным к весьма большому числу управляющих технологических факторов, в связи с чем полученные ранее результаты не являются по своей сути универсальными, единственно верными для всех возможных технологических ситуаций и вариантов. Поэтому, например, оценка возможности применения восстановителя с новым комплексом физико-химических свойств, определение условий и показателей эффективной карбидизации кремнезема представляет собой самостоятельную научно-прикладную задачу.

При проведении исследования процессов углеродотермического восстановления кремнезема использованы методики различного уровня совершенства [153]: гравиметрии – по изменению массы реагентов, волюмометрии – по количеству выделившегося газа, комбинация этих двух методик (с одновременной и непре-

рывной регистрацией изменения массы образца и количества выделившегося газа). Самым традиционным методом исследования восстановления кремнезема является контроль (непрерывный или дискретный) изменения массы образца, дающий, как правило, преувеличенное (зачастую более 100 %) значение достигаемой степени восстановления, поскольку реальная убыль массы шихты складывается за счет выделения монооксидов углерода и кремния и уноса пыли.

В настоящей работе исследование карбидизации микрокремнезема проводилось дискретным методом, включающим термическую обработку шихты при заданных температурах и длительности и закалку продуктов карбидизации с последующим их химическим анализом.

Термическая обработка шихт проводилась в электропечи сопротивления с цилиндрическим графитовым нагревателем с внутренним диаметром 0,075 м (печь Таммана). Контроль температуры в рабочем пространстве печи проводился с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20. Цилиндрические брикеты массой около  $5 \cdot 10^{-3}$  кг и наружным диаметром 0,015 м, подготовленные по описанной выше технологии (см. п. 3.1), помещались в графитовые тигли. Три тигля одновременно устанавливались в рабочее пространство нагретой электропечи, нагревались в ней в течении 3-4 мин. до заданной температуры, а затем выдерживались в ней в течении заданного периода времени – от 5 до 90 мин. По истечению заданного времени графитовые тигли извлекались из электропечи, устанавливались в корундовые стаканы, которые плотно закрывались пробками и помещались на 10 мин. в холодную воду для быстрого охлаждения продуктов карбидизации. Это позволяло предотвратить окисление продуктов карбидизации кислородом и влагой атмосферы. После охлаждения продукты карбидизации количественно, т.е. без потерь, извлекались из тиглей, взвешивались, помещались в платиновые емкости, заливались раствором смеси азотной кислоты концентрацией 7,5-12,5 М и фтористоводородной концентрацией 2,0-3,0 М, взятых в объемном отношении 1:(3?5), и кипятились в течение 2,5-3,0 ч. Обработка карбида кремния смесью азотной и фтористоводородной кислот обеспечивает удаление примесей алюминия, магния, кальция, железа, марганца, никеля, хрома, меди, натрия, калия, крем-

ния и их оксидов и рекомендуется для порошков карбида кремния крупностью от 5 до 200 мкм [156, 162]. В присутствии азотной кислоты металлические примеси и их оксиды образуют растворимые нитратные комплексы, в то время как при обработке одной фтористоводородной кислотой могут образовываться нерастворимые фториды. После остывания нерастворимый остаток, представляющий собой карбид кремния с примесью свободного углерода, отфильтровывался на бумажном фильтре, промывался на фильтре дистиллированной водой и ацетоном, высушивался до постоянной массы и взвешивался. После этого нерастворенный остаток подвергался, в соответствии с рекомендациями [163], окислительному обжигу для рафинирования от свободного углерода при температуре 1073-1123 К в течение 1,5-2,0 ч. По убыли массы рассчитывалось содержание в продуктах карбидизации свободного углерода и карбида кремния. По среднему для трех тиглей содержанию карбида кремния рассчитывали его выход как отношение массы практически полученного карбида к теоретически возможной. Результаты экспериментального исследования процессов карбидообразования описаны в работах [103, 104, 160, 161, 164].

При проведении исследований использовалась шихта трех видов: брикетированная – микрокремнезем МК-ФС и МК-Кр с восстановителями: буроугольным полукоксом из угля Березовского месторождения (БПК), каменноугольным полукоксом (КПК) производства Ленинск-Кузнецкого завода полукоксования, коксовой пылью (КП), коксовой мелочью (КМ); порошкообразная – микрокремнезем МК-ФС и МК-Кр с буроугольным полукоксом; стандартная карбидная Волжского абразивного завода – кварцевый песок - нефтекокс. Химические свойства и показатели качества микрокремнезема и углеродистых восстановителей приведены в таблицах 4.8 и 2.1.

Коксовая мелочь, представленная в основном фракцией 0-10 мм, дополнительно диспергировалась в шаровой мельнице до уровня 0-100 мкм. Порошкообразная шихта приготавливалась тщательным перемешиванием компонентов вручную.

Таблица 4.8 – Химический состав микрокремнезема

Содержание SiO <sub>2</sub> и примесей, %	Микрокремнезем	
	МК-Кр	МК-ФС
SiO <sub>2</sub>	93,92	93,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	1,45
MnO	0,01	следы
TiO <sub>2</sub>	0,01	следы
CaO	0,44	0,55
MgO	0,01	1,12
C <sub>своб.</sub>	2,00	0,98
Si <sub>своб.</sub>	0,30	0,20
П.п.п.	2,41	2,70

В составе стандартной карбидной шихты использовались обогащенный кварцевый песок Гусаровского месторождения, содержащий, %: SiO<sub>2</sub> – 99,20; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,30; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,30; CaO – 0,10; MgO – 0,10; влага – 4,7, крупностью 1-10 мм с преимущественным содержанием фракций 1,6-1,0 – 45 %, 3,5-1,6 – 40 %, а также нефтекокс марки К 30, содержащий, %: золы – 0,7; летучих – 10,0; влаги – 4,0; серы – 1,5; углерода – 83,8, крупностью 2-0 мм с преимущественным содержанием фракции 1-0 не менее 65 %. Во всех случаях использовались шихты стехиометрического состава для получения карбида. Экспериментальному исследованию предшествовал теоретический расчет прогнозируемого состава карбида кремния для различных шихт. При проведении расчетов были приняты следующие условия и допущения:

- 1) Соотношение SiO<sub>2</sub> : С в шихте соответствует стехиометрическому для карбидообразования.
- 2) Кинетические ограничения в процессе карбидообразования отсутствуют.
- 3) Диоксид кремния, вносимый микрокремнеземом, восстанавливается до карбида на 98 %.
- 4) Углерод расходуется на карбидообразование на 98 %; 2 % углерода газифицируется летучими и влагой.
- 5) Летучие, влага, потери при прокаливании полностью переходят в газовую фазу и удаляются из реакционной зоны.

6) Примеси микрокремнезема и компоненты золы углеродистых восстановителей –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  – полностью переходят в образующийся карбид кремния в виде примесей.

7) Оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вносимый золой БПК и КПК и микрокремнеземом, полностью восстанавливается до железа, которое приходит в виде примеси в образующийся карбид кремния.

8) Примеси микрокремнезема – несвязанные, т.е. свободные углерод  $\text{C}_{\text{своб.}}$  и кремний  $\text{Si}_{\text{своб.}}$  расходуются в процессе карбидообразования на 70 и 100 % соответственно.

Результаты расчетов приведены в таблицах 4.9 и 4.10.

Анализ результатов позволяет сделать следующие технологически значимые выводы:

1) Самый высокий выход карбида кремния – 85-87 % – прогнозируется для шихт микрокремнезем - БПК, самый низкий – 78-82 % – для шихт микрокремнезем - высокозольные углеродистые восстановители (коксовые мелочь и пыль).

2) Получение соответствующего действующему стандарту (таблица 4.2) карбида кремния прогнозируется лишь при использовании традиционной карбидной шихты из высококачественного сырья – обогащенного кварцевого песка и нефтекокса.

3) Содержание карбида в продуктах карбидизации остальных шихт составляет 78-85 %, что значительно ниже допустимого (не менее 93-97 % для микропорошков зернистостью М 3 – М 10) (таблица 4.3) и, следовательно, получение кондиционного безразмольного карбида кремния с использованием техногенного сырья представляет собой достаточно сложную технологическую задачу, для решения которой потребуется, по-видимому, двухстадийная схема, включающая карбидизацию шихты и последующее химическое обогащение карбида кремния.

4) Прогнозируемые для обоих видов микрокремнезема результаты достаточно близки, что подтверждает целесообразность применения их в составе шихт для получения карбида кремния.



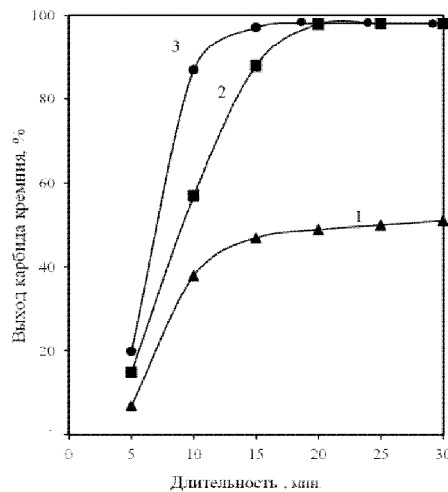
Таблица 4.9 – Показатели карбидизации микрокремнезема МК-ФС различными углеродистыми восстановителями при температуре 1973 К и длительности 30 мин.

Состав шихты, %	Прогнозируемый состав карбида кремния, %								Содержание SiC в продуктах карбидизации, %	Выход SiC, %
	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe	SiO <sub>2</sub>	C <sub>своб.</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
БШ* Микрокремнезем МК-ФС 58,8 БПК 42,2	85,22	0,95	5,02	2,16	1,89	4,34	0,42	0,02	82,52	97,01
БШ Микрокремнезем МК-ФС 59,0 КП 41,0	82,16	3,64	1,61	1,80	1,97	8,40	0,42	0,01	62,50	80,43
БШ Микрокремнезем МК-ФС 57,2 КМ 42,8	77,90	5,12	1,48	2,21	2,07	10,8	0,38	0,01	51,26	60,21
БШ Микрокремнезем МК-ФС 54,5 КПК 45,5	82,60	3,44	1,70	2,46	2,39	7,00	0,41	0,02	69,72	85,32
ПШ** Микрокремнезем МК-ФС 58,8 БПК 42,2	85,22	0,95	5,02	2,16	1,89	4,34	0,42	0,02	79,20	93,05
Примечания: * брикетированная шихта ** порошкообразная шихта										

Таблица 4.10 – Показатели карбидизации микрокремнезема МК-Кр и кварцевого песка различными углеродистыми восстановителями при температуре 1973 К и длительности 30 мин.

Состав шихты, %	Прогнозируемый состав карбида кремния, %								Содержание SiC в продуктах карбидизации, %	Выход SiC, %
	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe	SiO <sub>2</sub>	C <sub>своб.</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
БШ* Микрокремнезем МК-Кр 58,04 БПК 41,96	87,10	0,97	4,88	0,50	1,30	4,40	0,85	0,02	84,90	97,62
БШ Микрокремнезем МК-Кр 58,76 КП 41,24	83,71	3,33	1,46	0,29	1,55	8,73	0,82	0,01	63,65	81,03
БШ Микрокремнезем МК-Кр 56,50 КМ 43,50	78,58	5,29	1,20	0,65	2,39	11,12	0,78	0,01	52,20	62,43
БШ Микрокремнезем МК-Кр 54,24 КПК 45,76	82,96	3,53	1,71	2,49	2,42	6,76	0,40	0,02	71,83	86,01
ПШ** Микрокремнезем МК-Кр 58,04 БПК 41,96	87,10	0,97	4,88	0,50	1,30	4,40	0,85	0,02	81,43	93,57
БШ Кварцевый песок 59,60 Нефтекокс К30 40,40	97,55	0,46	0,17	0,17	0,14	1,0	0,45	0,06	47,16	48,03
Примечания: * брикетированная шихта ** порошкообразная шихта										

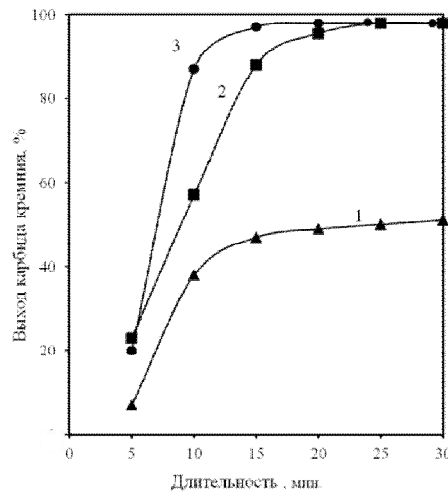
Экспериментально исследовалось влияние на выход карбида кремния вида микрокремнезема и углеродистого восстановителя, способа подготовки шихты, температуры термической обработки и длительности изотермической выдержки. При этом исследования проводились в два этапа. Первый этап включал апробирование шихт, содержащих микрокремнезем МК-ФС и МК-Кр и различные углеродистые восстановители (БПК, КПК, коксовые пыль и мелочь), в брикетированном и порошкообразном виде при одинаковых условиях – температуре 1973 К и длительности карбидизации 30 мин., и выбор наиболее перспективных вариантов. На втором этапе исследовались температурно-временные условия реализации наиболее перспективных технологических вариантов. Результаты исследований представлены в таблицах 4.9 и 4.10 и на рисунках 4.5 и 4.6.



1 – 1873 К (▲) =  $(7,21 \pm 53,13) \pm (0,20 \pm 1,13)$ ; 2 – 1923 К (■) =  $(17,06 \pm 96,82) \pm (0,55 \pm 1,35)$ ;  
3 – 1973 К (●) =  $(20,20 \pm 97,01) \pm (0,61 \pm 1,45)$

Рисунок 4.5 – Зависимость выхода карбида кремния от температуры и длительности термообработки для шихты микрокремнезем МК-ФС – БПК

Можно видеть (таблицы 4.9 и 4.10), что самые высокие показатели достигаются при карбидизации брикетированной шихты микрокремнезем МК-Кр, МК-ФС и БПК: выход карбида составляет 97,62 и 97,01 % при содержании карбида в продуктах карбидизации 84,90 и 82,52 % соответственно. При использовании этих же шихт в порошкообразном состоянии показатели чуть ниже: 93,57 и 93,05; 81,43 и 79,20 % соответственно.



1 – 1873 К (▲) = (5,23;46,26) ± (0,19;1,11); 2 – 1923 К (■) = (22,30;96,78) ± (0,59;1,33);  
3 – 1973 К (●) = (23,51;97,62) ± (0,67;1,38)

Рисунок 4.6 – Зависимость выхода карбида кремния от температуры и длительности термообработки для шихты микрокремнезем МК-Кр - БПК

Для остальных шихт выход карбида кремния составляет: микрокремнезема МК-Кр -, МК-ФС - КПК 86,01 и 85,32 %, - коксовая пыль 81,03 и 80,43 %, - коксовая мелочь 62,43 и 60,21 %, кварцевый песок - нефтекокс 48,03 %. Эффективность применения БПК обусловлена его высокими реакционной способностью, пористостью, удельной поверхностью (таблица 2.1), значительно превышающие таковые для остальных используемых углеродистых восстановителей.

Исследование температурно-временных условий карбидизации шихт микрокремнезем МК-Кр -, МК-ФС - БПК проводилось при температурах 1883, 1923, 1973 К при длительности термической обработки 5, 10, 15, 20, 25, 30 мин. Результаты исследований представлены на рисунках 4.5 и 4.6. Можно видеть, что в обоих случаях процесс карбидообразования начинается с первых минут и уже к 5-ой минуте выход карбида при температурах карбидизации 1873, 1923, 1973 К составляет 5,23-7,21; 17,06-22,30; 20,20-23,51 %. Процесс карбидообразования завершается при температуре 1973 К к 15-ой минуте, при 1923 К – к 20-ой минуте. Такие температурно-временные условия карбидообразования подтверждаются результатами исследования фазового состава продуктов термической обработки, представленными в таблице 4.11 и на рисунке 4.7.

Таблица 4.11 – Фазовый состав карбида кремния

Тем- пера- тура, К	Длитель- ность термической обработки шихты, мин.	Фазовый состав карбида кремния		Площадь ди- фракционного максимума $d/n = 0,251 \text{ нм},$ $\text{мм}^2$	
		шихта МК-Кр - БПК	шихта МК-ФС - БПК		
1923	5	$\beta$ -кристобалит, $\beta$ -SiC	$\beta$ -кристобалит, $\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	112	88
	10	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	302	312
	15	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	317	344
	20	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	340	342
	25	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	356	353
	30	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	374	355
	50	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -SiC, $\alpha$ -Fe	369	377
	90	$\alpha$ -SiC, $\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC, $\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	317	303
1973	5	$\beta$ -кристобалит, $\beta$ -SiC	$\beta$ -кристобалит, $\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	116	887
	10	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	196	202
	15	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	242	234
	20	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	254	242
	25	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	271	257
	30	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	282	268
	50	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -SiC	$\beta$ -SiC, $\alpha$ -SiC, $\alpha$ -Fe	313	302
	90	$\alpha$ -SiC, $\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC, $\beta$ -SiC, $\alpha$ -Fe	289	291

Так, установлено, что в обоих случаях к 10-ой минуте преобладающей фазой является карбид кремния кубической структуры ( $\beta$ -SiC). При карбидизации шихты микрокремнезема МК-ФС - БПК ему сопутствует  $\alpha$ -железо. Во всех исследованных образцах также присутствует стекловидная фаза, образованная, по-видимому, силикатами кальция, магния и железа.

На рисунке 4.7 приведены рентгенограммы продуктов термической обработки шихты микрокремнеземом МК-Кр - БПК при температуре 1973 К и длительности 30, 50, 90 мин. Рентгенограмма, представленная на рисунке 4.7, а, содержит дифракционные максимумы (0,251; 0,217; 0,154; 0,131 нм) с интенсивностью (1,00; 0,20; 0,60; 0,50), соответствующие карбиду кремния кубической модификации ( $\beta$ -SiC), что подтверждает преимущественное образование его в виде этой модификации. При увеличении длительности термообработки шихты с 30 до 50 и 90 мин. на рентгенограммах продуктов (рисунок 4.7, б, в) появляются основ-

ные рефлексы  $\alpha$ -SiC<sub>II</sub> (0,262; 0,235 нм) и (0,200; 0,167; 0,141 нм). Значительное увеличение и появление рефлексов  $\alpha$ -SiC<sub>II</sub> (0,262; 0,235; 0,167; 0,141 нм) подтверждает повышение содержания этого политапа в синтезированном карбиде кремния. На рентгенограмме, представленной на рисунке 4.7, в, присутствуют все рефлексы  $\alpha$ -SiC<sub>II</sub> и  $\beta$ -SiC. Это полиморфное превращение в подобных температурно-временных условиях характерно и для продуктов карбидизации шихты микрокремнезем МК-ФС - БПК.

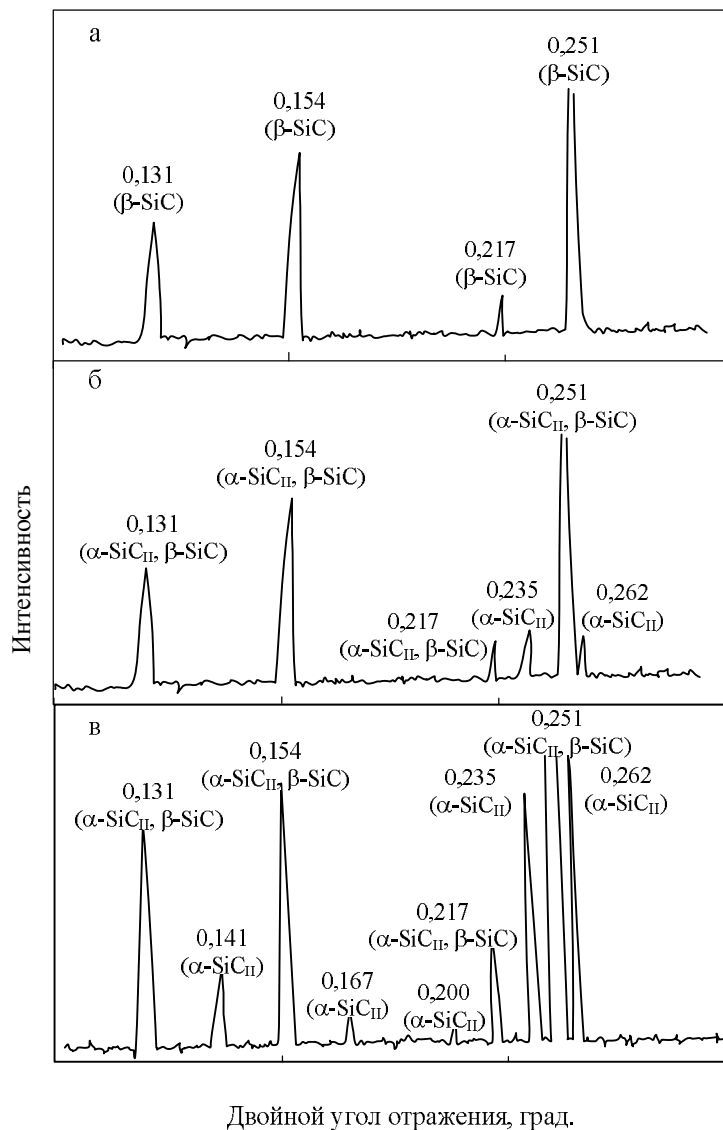


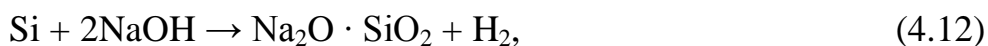
Рисунок 4.7 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм карбида кремния – продукта термообработки шихты МК-Кр - БПК при температуре 1973 К и длительности 30 (а), 50 (б) и 90 (в) мин.

Реализуемая промышленная технология производства карбидокремниевых шлифматериалов абразивного назначения включает их обязательное обогащение

магнитной сепарацией для удаления примесей железа, накопленных в процессе измельчения карбида кремния, и химическое обогащение [144].

Химическое обогащение основано на способности сопутствующих примесей растворяться в агрессивных средах и переходить в раствор агрессивного компонента, изменяя данным образом минеральный состав обогащенного исходного материала. Химическим обогащением извлекаются поверхностные примеси шлифматериалов и примеси, не извлекаемые магнитной сепарацией. К таким примесям относятся пленки оксида железа и наклеп железа от аппаратуры в процессе измельчения абразива, а также примеси кремния и его диоксида. Химическое обогащение обычно проводится в две стадии и включает последовательное щелочное и кислотное обогащение.

В процессе щелочного обогащения в раствор переходят кремний и его диоксид, реагируя со щелочью:



Кислотное обогащение проводится 10 %-ным раствором серной кислоты или смесью 2-х и 3-х %-ных растворов серной и плавиковой кислот. Учитывая состав и свойства примесей, вносимых в карбид микрокремнеземом и золой БПК, представляется целесообразным проведение кислотной обработки раствором соляной кислоты, с помощью которой примеси металлов и оксидов могут быть переведены в растворимые соединения – хлориды.

С учетом такого подхода разработана и реализована следующая одностадийная система химического обогащения продуктов карбидизации: обработка их раствором соляной кислоты концентрацией не ниже 35 % при температуре 353 К, плотности пульпы Т : Ж = 1 : 2, в течении трех часов, фильтрование для удаления маточного кислотного раствора, промывка горячей водой для удаления продуктов реакций и остатков кислоты, сушка карбида при температуре 383 К. Изменение химического состава продуктов карбидизации в результате обогащения приведено в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Изменение химического состава продуктов карбидизации микрокремнезема при обогащении

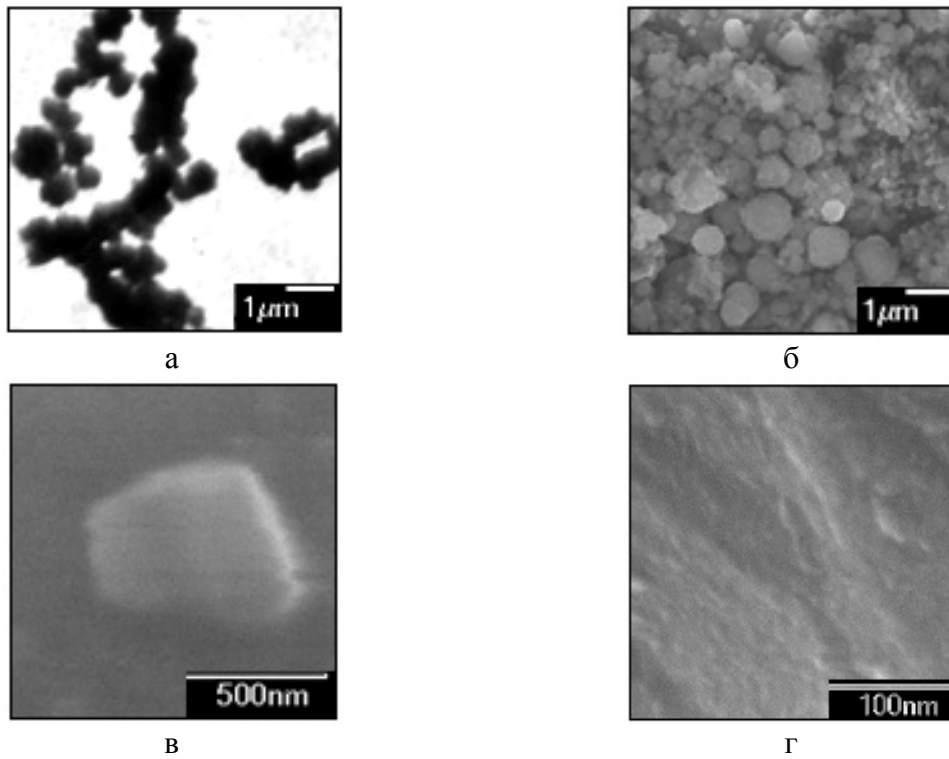
Содержание карбида и примесей, %	Продукты карбидизации микрокремнезема МК-ФС			Продукты карбидизации микрокремнезема МК-Кр		
	Исход.	Обогащ.	% удаления	Исход.	Обогащ.	% удаления
SiC	82,50	90,63	–	84,90	91,10	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	0,19	85,0	1,07	0,14	87,0
CaO	5,30	0,42	92,0	5,00	0,45	91,0
MgO	2,48	0,15	94,0	0,54	0,03	95,0
Fe	2,05	0,10	95,5	1,52	0,10	94,0
SiO <sub>2</sub>	6,00	7,83	–	6,01	7,11	–
C <sub>своб.</sub>	0,40	0,52	–	0,72	0,80	–
Si <sub>своб.</sub>	0,10	0,16	–	0,24	0,27	–

Можно видеть, что в результате химического обогащения содержание SiC в карбиде превышает 90 %, т.е. уровень, регламентированный для абразивных микропорошков зернистостью 1-2 мкм (таблица 4.3). Эффективность обогащения от примесей оксидов и железа достаточно высока и составляет 87-95 %. Для карбида кремния характерно повышенное содержание кремнезема более 7 %, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для производства карбидокремниевых огнеупоров на кремнеземной связке, содержащих обычно, %: SiC – 84-89, SiO<sub>2</sub> – 6-12.

Микрофотографии обогащенного карбида кремния приведены на рисунках 4.8 и 4.9. В обоих случаях карбид кремния получен в виде микропорошка с частицами неправильной формы размерного диапазона 0,2-1,0 мкм.

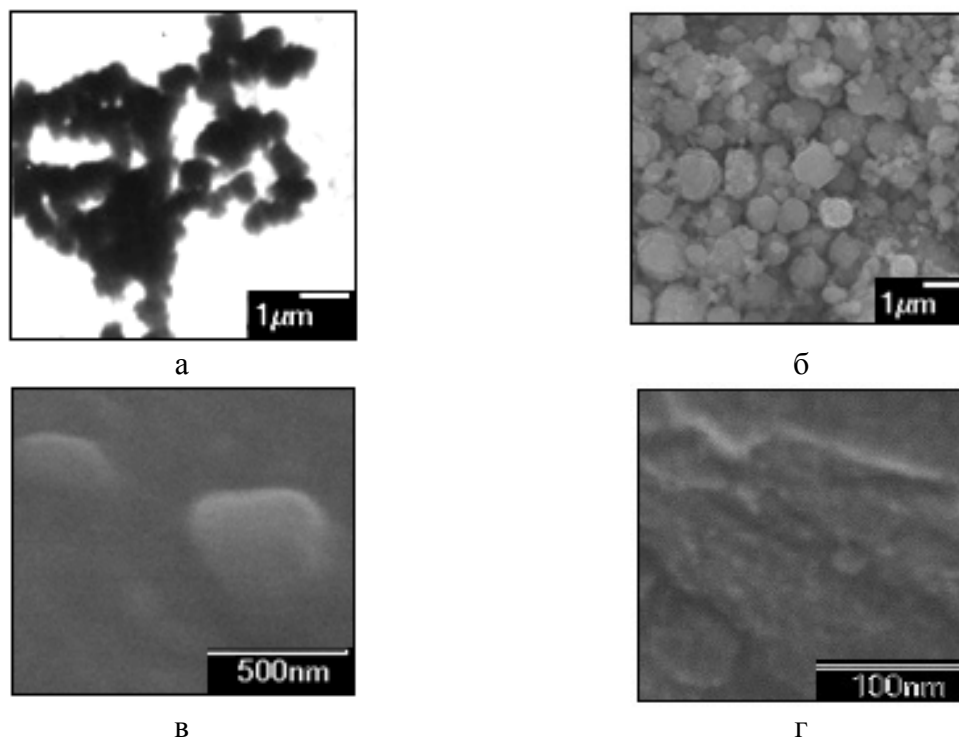
Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и диапазон изменения его основных характеристик для серии из пяти параллельных опытов приведены в сводной таблице 4.13. Можно видеть, что исследованные технологические варианты обеспечивают получение карбида кремния с воспроизводимыми фазовым, химическим и гранулометрическим составами и могут рассматриваться в качестве технологической основы для проектирования промышленного производства безразмольного карбида кремния из брикетированной высокодисперсной шихты микрокремнезем - буроугольный полукокс.





а, б – ансамбль частиц (ПЭМ и РЭМ);  
в, г – отдельная частица и микрорельеф ее поверхности (РЭМ)

Рисунок 4.8 – Микрофотографии карбида кремния (шихта МК-ФС - БПК)



а, б – ансамбль частиц (ПЭМ и РЭМ);  
в, г – отдельная частица и микрорельеф ее поверхности (РЭМ)

Рисунок 4.9 – Микрофотографии карбида кремния (шихта МК-Кр - БПК)

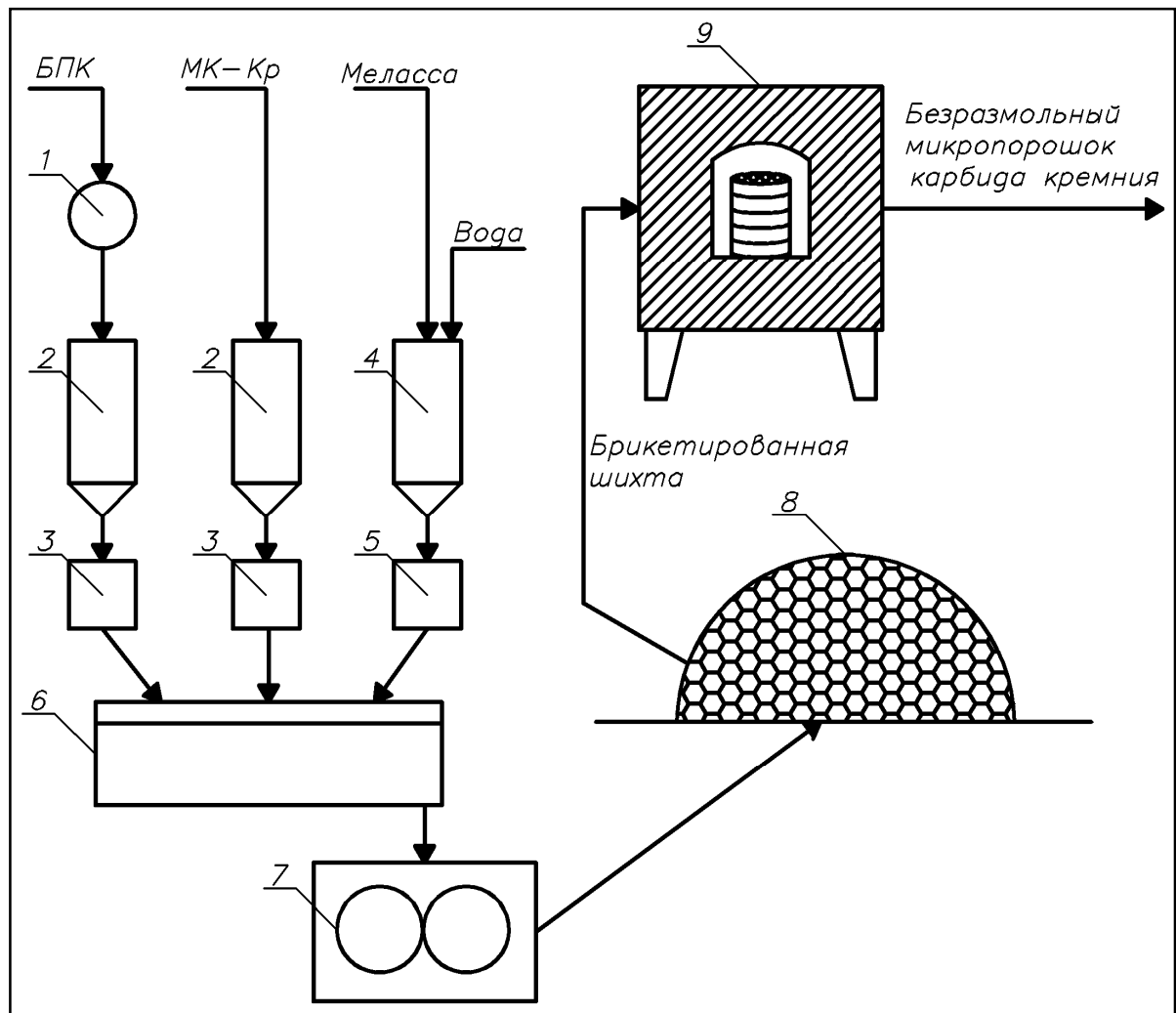
**Таблица 4.13 – Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и его характеристики**

Условия получения и обогащения карбида кремния и его основные характеристики	SiC (МК-ФС + БПК)	SiC (МК-Кр + БПК)
Состав шихты, %: - микрокремнезем (МК) - буроугольный полукокс (БПК)	58,80 41,20	58,04 41,96
Удельная поверхность компонентов шихты, м <sup>2</sup> /кг: - микрокремнезем - буроугольный полукокс	20000 - 22000 255000 - 265000	
Температура карбидизации шихты, К	1923 - 1973	
Длительность карбидизации шихты, мин.	25 - 20	
Химическое обогащение продуктов карбидизации: - концентрация раствора соляной кислоты, % - соотношение Т : Ж - температура, К - длительность, час	35 1 : 2 353 3	
Фазовый состав	$\beta$ -SiC	
Химический состав, %: SiC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO Fe SiO <sub>2</sub> C <sub>своб.</sub> Si <sub>своб.</sub>	90,42 - 90,86 0,10 - 0,25 0,32 - 0,53 0,12 - 0,18 0,08 - 0,12 7,32 - 7,94 0,41 - 0,54 0,13 - 0,17	90,94 - 91,18 0,10 - 0,15 0,37 - 0,49 0,03 - 0,10 0,05 - 0,11 6,97 - 7,13 0,63 - 0,81 0,23 - 0,27
Выход карбида кремния, %	96,84 - 97,12	97,31 - 97,63
Крупность и морфология частиц карбида кремния: - удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг - размерный диапазон, мкм - форма	8000 - 9000 0,2 - 1,0 неправильная	

#### **4.3 Технологическое опробование результатов исследований процесса карбидизации**

Технологическое опробование результатов исследований проведено в условиях экспериментального участка ООО «Полимет». Получена опытная партия (0,5 т) карбида кремния из микрокремнезема МК-Кр и БПК.

Аппаратурно-технологическая схема получения безразмольного микропорошка карбида кремния представлена на рисунке 4.10.



- 1 – размольное устройство; 2 – дозирочные бункера; 3 – дозаторы; 4 – расходная емкость для водного раствора связующего; 5 – дозатор связующего; 6 – двухшнековый смеситель; 7 – вальцевый пресс; 8 – склад готовых брикетов; 9 – камерная электропечь сопротивления СНО-3.6.2,5/15

Рисунок 4.10 – Аппаратурно-технологическая схема получения карбида кремния

Карбид кремния получен в камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2,5/15 с дисилицид молибденовыми нагревателями в атмосфере воздуха. Температура карбидизации – 1650 °С, длительность карбидизации – 40 мин. Технологическая схема получения включала такие операции, как входной контроль сырья, размол БПК, дозирование всех компонентов в заданных пропорциях, их смешение в двухшнековом смесителе, прессование подготовленной смеси в вальцевом прессе, выдержка готовых брикетов на открытом складе в течение суток, загрузка брикетов в графитовый контейнер, карбидизация брикетированной шихты в ка-

мерной электропечи сопротивления, охлаждение полученных продуктов, определение аттестационных характеристик карбида кремния, а также его упаковка.

Основные качественные характеристики полученного карбида кремния представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Качественные характеристики карбида кремния

Показатель	Содержание в продукте, %							
	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe	SiO <sub>2</sub>	C <sub>своб.</sub>	Si <sub>своб.</sub>
Значение	84,4-85,4	1,00-1,14	4,6-5,4	0,50-0,58	1,48-1,56	5,07-6,05	0,68-0,76	0,20-0,28

Сравнение достигнутых качественных показателей с аналогичными показателями, полученными в лабораторных условиях, свидетельствует о хорошей схожести полученных результатов.

Для изучения возможности организации в условиях ООО «Полимет» получения заказных партий карбида кремния проведен технико-экономический анализ, основные результаты которого представлены в таблице 4.15.

Расчеты учитывают затраты на подготовку исходного сырья, брикетирование и карбидизацию шихты. Расходные коэффициенты установлены по результатам балансовых исследований. Для оценки экономической эффективности получения карбида кремния определялись такие показатели, как его себестоимость и отпускная цена, а также чистая прибыль в год, в соответствии с рекомендациями [165]. В структуре себестоимости карбида кремния установлено следующее распределение затрат, %: сырье, материалы и электроэнергия – 25,3; заработная плата и отчисления в социальные фонды – 63,4; содержание и эксплуатация оборудования – 7,5; общехозяйственные и коммерческие расходы – 3,8. Производительность печи в условиях односменной работы с коэффициентом использования оборудования 0,58 составляет 84 т/год. При этом отпускная цена продукта составляет 47000 руб./т. Рыночная цена микропорошка карбида кремния составляет в среднем 60000-120000 руб./т (на 04.03.2015 г.) [166]. Экономическая эффективность замены безразмольным карбидом кремния его абразивных микропорошков составляет от 13 до 73 тыс. руб./т.

Таблица 4.15 – Основные показатели качества и оценочные технико-экономические показатели получения карбида кремния в условиях ООО «Полимет»

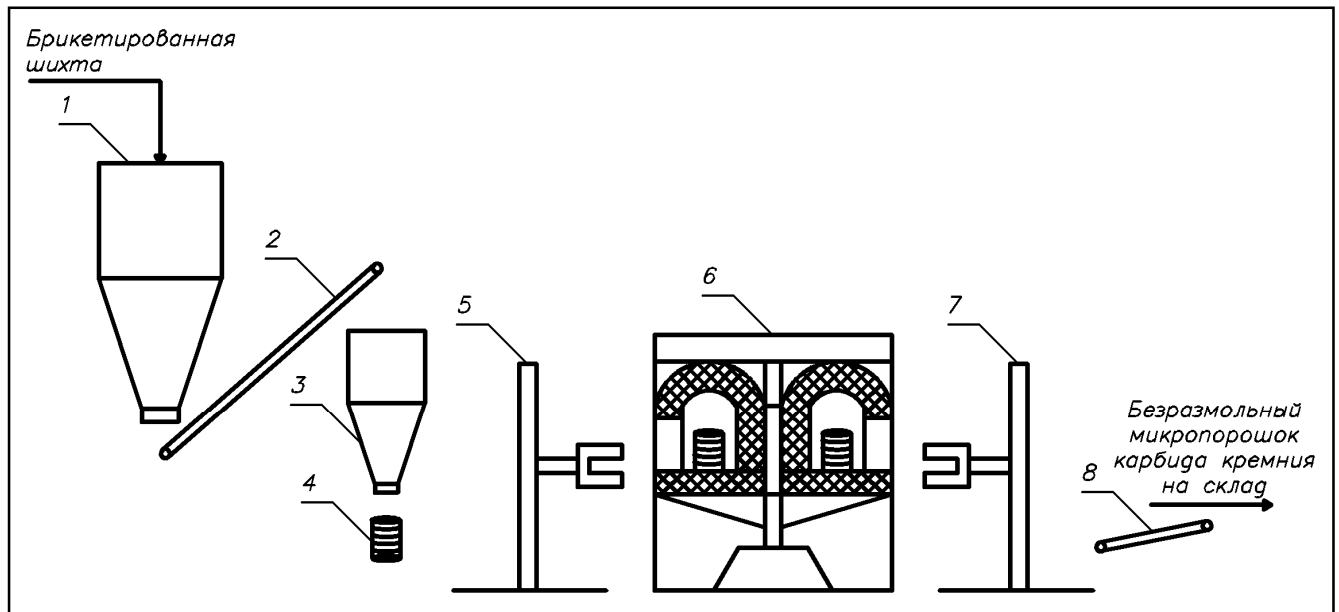
Показатели	Значение показателей
Объем производства, т/год	84
Тип печи	Электропечь сопротивления камерная СНО-3.6.2,5/15
Установленная мощность печи, кВт	17,5
Установленная мощность линии, кВт	42,0
Температура карбидизации, °С	1650
Длительность карбидизации, мин.	40
Коэффициент использования оборудования	0,58
Количество смен, шт.	1
Среднесписочная численность работающих, чел.	3
Годовой фонд заработной платы, тыс. руб.	1440
Отчисления в социальные фонды, тыс. руб./год	461
Производительность труда на одного работающего, т/(год·чел.)	28
Полная себестоимость, руб./т	36000 / 50000*
Норма рентабельности, %	30
Отпускная цена карбида кремния, руб./т	47000 / 60000*
Чистая прибыль, тыс. руб./год	626
Удельный расход БПК, т/т	0,4196
Удельный расход МК-Кр, т/т	0,5804
Удельный расход мелассы, т/т	0,100
Удельный расход электроэнергии, тыс. кВт·ч/т	1,1
Содержание SiC в продукте, %	84,4-85,4 / (90,9-91,2)*
Размер частиц, мкм	0,2-1,0
Примечание: * с учетом химического обогащения	

Сравнение достигнутых качественных и стоимостных показателей с аналогичными показателями для микропорошков карбида кремния, поставляемых отечественными и зарубежными фирмами [166], свидетельствует об определенных конкурентных перспективах разработанного технологического решения.

#### **4.4 Разработка технических предложений по промышленному использованию результатов исследований процесса карбидизации**

Для предприятия ЗАО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область) разработаны технические предложения, основанные на результатах исследований.

В ЗАО «Кремний» в год производится около 33 тыс. т рафинированного кремния [90] и улавливается 15 тыс. т/год микрокремнезема МК-Кр [28]. В условиях ЗАО «Кремний» предлагается организовать производство карбида кремния по следующей технологической схеме (рисунок 4.11).



1 – бункер брикетированной шихты; 2 – ленточный транспортер; 3 – автодозатор; 4 – графитовый контейнер; 5, 7 – автоматический манипулятор; 6 – карусельная электропечь сопротивления; 8 – закрытый транспортер

Рисунок 4.11 – Технологическая схема производства безразмольного микропорошка карбида кремния в карусельной электропечи сопротивления

В качестве основного агрегата для получения безразмольного карбида кремния на основе МК-Кр и БПК предлагается использовать карусельную электропечь сопротивления, транспортирующим узлом в которой служит под, выполненный в виде кольца [167]. Под непрерывно вращается, перемещая загруженные контейнеры в печном пространстве. Под и рабочая камера печи выполнены из керамики и не имеют металлических деталей, ограничивающих температуру применения.

Брикеты на основе МК-Кр и БПК из загрузочного бункера (1) ленточным транспортером (2) подаются в автоматический дозатор (3), с помощью которого производится загрузка брикетов в графитовые контейнеры (4). После загрузки брикетов графитовые контейнеры (4) автоматическим манипулятором (5) перемещаются на под карусельной электропечи сопротивления (6). Температура в ра-

бочей камере печи составляет 1650 °С, время оборота пода – 40 мин. После подхода графитового контейнера к разгрузочному отверстию (через один оборот пода), контейнер извлекается из печи с помощью автоматического манипулятора (7), после чего полученный безразмольный карбид кремния высыпается в закрытый транспортер (8), охлаждается и подается на упаковку.

Также технологией предусматривается получение полукокса из бурых углей Мугунского месторождения Иркутской области по технологии «ТЕРМОКОКС-КС» [32]. Для этого предлагается переоборудовать один из энергетических котлов котельной разреза на выпуск данной продукции.

Для изготовления брикетированной композиции на основе МК-Кр и БПК необходимо 15 тыс. т МК-Кр, 10,8 тыс. т БПК и 2,58 тыс. т мелассы в год. Количество исходных брикетов составит 28 тыс. т/год, количество безразмольного микропорошка карбида кремния – 10 тыс. т/год. Безразмольный микропорошок карбида кремния предлагается использовать для изготовления бортовых блоков для алюминиевых электролизеров [168]. Преимуществом карбидокремниевых футеровок по сравнению с угольными является высокое сопротивление окислению на воздухе, химическому взаимодействию электролита. Использование блоков позволяет уменьшить толщину бортовых стенок, сформировать гарнисаж, увеличить геометрические размеры анода и повысить производительность.

Цена на карбидокремниевые блоки по состоянию на 01.03.2015 г. составляет около 130 тыс. руб./т [169]. Таким образом, при годовом производстве блоков из безразмольного микропорошка карбида кремния в количестве 10 тыс. т выручка от их реализации может составить 1,3 млрд. руб./год.

#### **4.5 Выводы**

1) Проведено термодинамическое моделирование процессов карбидизации исследуемого сырья.

В системах Si – O – C и Si – O – C – H процесс образования карбида SiC является доминирующим. При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах карбида достигается при 1700 К и составляет 99,4 %, а

при 10 %-ном недостатке углерода при 1900 К составляет 100 %. Введение в систему водорода фактически не влияет на процесс карбидообразования, что обусловлено крайне низким (менее 0,001 моль) содержанием в газовой фазе углеводородов и углеводородных радикалов.

2) Разработана и реализована технологическая схема получения безобжиговых прочных брикетов из шихт составов микрокремнезем - полукокс, коксовые мелочь, пыль с добавлением 10 % водорастворимого связующего – мелассы. Прочность на сбрасывание кремнеземсодержащих брикетов составляет 89-99 % и сохраняется при выдержке в песке при 900 °С в течение 30 мин.

3) Экспериментально исследованы процессы карбидизации шихт составов оксидсодержащий компонент (кремнезем) - (буро- и каменноугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль, нефтекокс).

Проведена при температуре 1973 К и длительности 30 мин. карбидизация и выполнен сопоставительный анализ ее показателей для шихт трех видов: брикетированная шихта микрокремнезем (МК-ФС и МК-Кр) - буроугольный и каменноугольный полукокс, коксовая пыль, коксовая мелочь, порошкообразный микрокремнезем (МК-ФС и МК-Кр) - буроугольный полукокс, традиционная карбидная шихта – кварцевый песок - нефтекокс. Определено, что самые высокие показатели достигаются при карбидизации брикетированной и порошкообразной шихты микрокремнезем МК-Кр и МК-ФС - буроугольный полукокс: выход карбида составляет 97,62; 97,01 и 93,57; 93,05 % при содержании его в продуктах карбидизации 84,90; 82,52 и 81,43; 79,20 % соответственно. Определены оптимальные температурно-временные условия карбидизации брикетированной шихты микрокремнезем - буроугольный полукокс: температура 1923-1973 К при длительности 15-20 мин.

Установлены физико-химические преимущества буроугольного полукокса по сравнению с традиционными углеродистыми восстановителями.

4) Проведена физико-химическая аттестация продуктов карбидизации, включающая исследование их фазового, химического, гранулометрического составов и морфологии.



Продукты карбидизации по содержанию карбида уступают стандартным абразивным микропорошкам, в связи с чем определены оптимальные условия и показатели их химического обогащения: воздействие соляной кислотой концентрации не менее 35 % при температуре 353 К, отношении Т : Ж = 1 : 2, длительности 3 ч, удаление примесей оксидов и железа на 87-95 %. Содержание карбида после обогащения составляет 90,42-90,86 % при использовании микрокремнезема МК-ФС и 90,94-91,18 % при использовании микрокремнезема МК-Кр. В обоих случаях карбид кремния получен в виде неагрегированного микропорошка с удельной поверхностью 8000-9000 м<sup>2</sup>/кг и размерным диапазоном частиц 0,2-1 мкм.

## Заключение

В результате проведенных исследований разработаны научные и технологические основы применения буроугольного полукокса в процессах металлизации и карбидизации техногенного сырья, содержащего оксиды железа и кремния – прокатной окалины и шламов газоочистки, микрокремнезема выплавки кремния и его сплавов. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1) Проведен анализ современного состояния производства и применения в технологических процессах различного назначения твердых углеродистых материалов и предложена их классификация. Подтвержден всеобъемлющий характер перехода в металлургии и электротермии к альтернативным каменноугольному коксу углеродистым материалам. На основании анализа показателей качества, определяющих технологическую ценность углеродистых восстановителей, показана перспективность применения буроугольных полукоксов. Осуществлен выбор в качестве объекта исследования и применения полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна и определена целесообразность его технологического опробования в качестве восстановителя в составе брикетированных шихт в процессах металлизации и карбидизации техногенного оксидсодержащего сырья.

2) Проведена физико-химическая аттестация используемого углеродистого и оксидсодержащего техногенного сырья: полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, коксовой мелочи ОАО «Кокс», пыли сухого тушения кокса, прокатной окалины, шламов газоочистки кислородно-конвертерного производства ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», микрокремнезема производств кремния ЗАО «Кремний» и ферросилиция марки ФС75 ОАО «Кузнецкие ферросплавы». Установлено, что буроугольный полукокс по реакционной способности ( $3,72 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$  при  $1000^\circ\text{C}$ ), удельной поверхности ( $264 \text{ м}^2/\text{г}$ ), удельному электросопротивлению ( $25,0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) значительно превосходит коксовую мелочь и пыль. Окалина содержит 73,3 % общего железа, 0,036 % серы, 0,019 % фосфора и,

как сырье, предпочтительнее шламов. Микрокремнезем содержит до 95,33 %  $\text{SiO}_2$  и представлен частицами нанодисперсного диапазона до 100 нм, склонных к агрегированию. Полученные результаты подтверждают технологическую целесообразность применения буроугольного полукокса, оксиджелезосодержащего сырья и микрокремнезема в процессах металлизации и карбидизации.

3) Разработана и реализована технологическая схема получения безобжиговых прочных брикетов из шихт составов окалина, шлам, микрокремнезем - полукокс, коксовые мелочь, пыль с добавлением 10 % водорастворимого связующего – мелассы. Прочность на сбрасывание оксиджелезосодержащих брикетов составляет 98-99 %, кремнеземсодержащих брикетов – 89-99 % и сохраняется при выдержке в песке при 900 °C в течение 30 мин.

4) Разработаны научные основы и определены технологические режимы металлизации оксиджелезосодержащего сырья, включающие термодинамическое моделирование взаимодействий в системе  $\text{Fe} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ , температурно-временные условия, аналитические зависимости степени металлизации от вида и реакционной способности восстановителя, температуры, продолжительности, состава газовой фазы. Установлена возможность достижения при металлизации брикетированной шихты окалина - буроугольный полукокс при температуре 1173 К и длительности 40 мин. степени металлизации 97,5 % при содержании металлического железа 90,2 %.

5) Разработаны научные основы и определены технологические режимы карбидизации микрокремнезема, включающие термодинамическое моделирование взаимодействий в системах  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  и  $\text{Si} - \text{O} - \text{C} - \text{H}$ , зависимости структуры и выхода карбида кремния от вида микрокремнезема и восстановителя, температуры и продолжительности. Установлена возможность достижения при карбидизации шихты микрокремнезем - буроугольный полукокс при температуре 1923-1973 К и длительности 15-20 мин. выхода карбида кремния до 97,62 % при содержании его в продуктах карбидизации до 84,90 %.

6) Проведена физико-химическая аттестация продуктов металлизации и карбидизации, включающая исследование их фазового, химического, грануломет-

рического составов и морфологии. Продукты металлизации брикетированной шихты окалина - буроугольный полукокс по степени металлизации, содержанию серы, фосфора, углерода, пустой породы соответствуют требованиям, предъявляемым к металлизированным продуктам для производства электростали. Для повышения содержания в продуктах карбидизации карбида кремния определены условия его химического обогащения. Содержание карбида после обогащения достигает 90,94 %. Карбид кремния получен в виде неагрегированного микропорошка с удельной поверхностью 8000-9000 м<sup>2</sup>/кг и размерным диапазоном частиц 0,2-1 мкм.

7) В условиях ООО «Полимет» проведено технологическое опробование исследуемых процессов и получены из брикетированных шихт окалина - буроугольный полукокс, микрокремнезем производства кремния - буроугольный полукокс партии (по 0,5 т) металлизированных брикетов и безразмольного микропорошка карбида кремния с использованием комплекса оборудования на основе камерной электропечи сопротивления. Определены технико-экономические показатели получения безразмольного микропорошка карбида кремния: объем производства 84 т/год на 1 электропечь, удельный расход электроэнергии 1,1 тыс. кВт·ч/т, себестоимость 36000 руб./т. Подтверждена технологическая и экономическая эффективность замены безразмольным микропорошком карбида кремния его абразивного особо тонкого микропорошка и частично алмазного порошка в составе карбидоалмазного наполнителя абразивного инструмента на основе полиэфирной смолы. Экономическая эффективность от замены составляет 68 тыс. руб./кг абразивного наполнителя.

8) Разработаны технические предложения для ОАО «Амурметалл» и ЗАО «Кремний», включающие технологии производства металлизированных брикетов и безразмольного микропорошка карбида кремния с использованием собственных прокатной окалины, микрокремнезема и полукокса, получаемого из бурых углей месторождений Амурской и Иркутской областей.

## Список литературы

1. Минерально-сырьевая база угольной промышленности России : в 2 т. Т. 1. Состояние, динамика, развитие / Н. Н. Балмасов [и др.] ; под ред. А. Е. Евтушенко, Ю. Н. Малышева. – М. : Издательство Московского государственного горного университета, 1999. – 648 с.
2. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых : учеб. для вузов / И. М. Глущенко. – М. : Metallurgy, 1990. – 296 с.
3. Исследование бурого угля Майкюбенского бассейна как углеродистого восстановителя при выплавке ферросплавов / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. – 1998. – № 9. – С. 17–21.
4. Мизин, В. Г. Углеродистые восстановители для ферросплавов / В. Г. Мизин, Г. В. Серов. – М. : Metallurgy, 1976. – 272 с. : ил.
5. Буроугольный полукокс. Возможности его использования как топлива в агломерации железных руд / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. – 2007. – № 8. – С. 20–26.
6. Формирование заданных свойств углеродистого восстановителя для электротермических процессов (Обзор) / М. Л. Улановский [и др.] // Кокс и химия. – 2000. – № 4. – С. 14–20.
7. Зельберг, Б. И. Шихта для электротермического производства кремния / Б. И. Зельберг, А. Е. Черных, К. С. Елкин. – Челябинск : Металл, 1994. – 320 с.
8. Анализ качества и перспективы использования малозольных углеродистых восстановителей для электротермического производства технического кремния / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. – 2012. – № 5. – С. 18–21.
9. Дроздник, И. Д. Использование пылеугольного топлива при выплавке чугуна и стали в доменном и недоменных процессах (Обзор) / И. Д. Дроздник, Ю. С. Кафтан, Ю. Б. Должанская // Кокс и химия. – 2002. – № 2. – С. 32–39.
10. Десульфурация при восстановлении железорудных концентратов углем / А. М. Амдур // Кокс и химия. – 2013. – № 3. – С. 2–6.

11. Комплексное исследование углей Казахстана как углеродистого сырья для прямого восстановления железа / А. И. Едильбаев // Кокс и химия. – 2013. – № 9. – С. 20–27.
12. Кудрявцев, В. С. Использование некоксующихся углей в черной металлургии / В. С. Кудрявцев, С.А. Пчелкин. – М. : Металлургия, 1981. – 168 с.
13. Юсфин, Ю. С. Новые процессы получения металла (металлургия железа) : учеб. для вузов / Ю. С. Юсфин, А. А. Гиммельфарб, Н. Ф. Пашков. – М. : Металлургия, 1994. – 320 с.
14. Кудрявцев, В. С. Металлизированные окатыши / В. С. Кудрявцев, С.А. Пчелкин. – М. : Металлургия, 1974. – 136 с.
15. Юсфин, Ю. С. Обжиг железорудных окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич. – М. : Металлургия, 1973. – 272 с.
16. Теория металлизации железорудного сырья / Ю. С. Юсфин [и др.]. – М. : Металлургия, 1982. – 256 с.
17. Исламов, С. Р. Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо / С. Р. Исламов // Уголь. – 2012. – № 3. – С. 64–66.
18. Угли СССР : справочник / И. А. Ульянов [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1975. – 308 с.
19. Нефедов, П. Я. О требованиях к качеству углеродистых восстановителей для процессов рудной электротермии / П. Я. Нефедов // Кокс и химия. – 2000. – № 8. – С. 24–32.
20. Страхов, В. М. Альтернативные углеродистые восстановители для ферросплавных производств / В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2009. – № 1. – С. 20–25.
21. Использование углей марки СС в производстве технического кремния / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. – 2012. – № 2. – С. 11–14.
22. Страхов, В. М. Проблемы с углеродистыми материалами для рудной и химической электротермии и пути их решения / В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2010. – № 8. – С. 29–33.

23. Кураков, Ю. И. Производство специальных продуктов из антрацита (Обзор) / Ю. И. Кураков // Кокс и химия. – 2005. – № 9. – С. 7–18.
24. Рудыка, В. И. Сталь, уголь, кокс – 2014 и перспектива (Аналитический обзор материалов саммита «Европейский кокс 2014») / В. И. Рудыка, В. П. Малина // Кокс и химия. – 2014. – № 7. – С. 15–25.
25. Новое поколение печей с вращающимся подом для производства губчатого железа на основе угля / Р. Дегель [и др.] // Черные металлы. – 2000. – № 7. – С. 31–39.
26. Люнген, Х. Б. Производство чугуна / Х. Б. Люнген, М. Петерс, П. Шмеле // Черные металлы. – 2010. – № 9. – С. 52–66.
27. Близнюков, А. С. Прямое восстановление железной руды углем / А. С. Близнюков // Новости черной металлургии за рубежом. – 2010. – № 6. – С. 20–25.
28. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. Т. 1. Полях О. А. Микрокремнезем в производстве карбида кремния / О. А. Полях, В. В. Руднева ; под ред. Г. В. Галевского. – М. : Флинта : Наука, 2007. – 248 с.
29. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. Дополнительный том. Руднева В. В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии / В. В. Руднева ; под ред. Г. В. Галевского. – М. : Флинта : Наука, 2008. – 387 с.
30. Страхов, В. М. Научные и производственные аспекты получения специальных видов кокса для электротермических производств / В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2008. – № 9. – С. 44–49.
31. Технология производства и качество полукокса из вертикальных печей типа SJ Китая / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. – 2007. – № 5. – С. 17–24.
32. Исламов, С. Р. Энергоэффективное использование бурых углей на основе концепции «ТЕРМОКОКС» : автореф. дис. на соиск. учен. степ. док. техн. наук : 05.14.04 / Исламов Сергей Романович. – Красноярск, 2010. – 37 с.

33. Энерготехнологическое использование канско-ачинских углей / С. Г. Степанов [и др.] // Уголь. – 2003. – № 7. – С. 50–54.
34. Школлер, М. Б. Буроугольный полукокс – модификатор свойств кокса и угольных смесей / М. Б. Школлер // Кокс и химия. – 2007. – № 12. – С. 18–24.
35. О возможности использования полукокса из бурых углей Канско-Ачинского месторождения в черной металлургии / В. Е. Тихомиров [и др.] // Кокс и химия. – 1983. – № 12. – С. 14–16.
36. Старке, Э. П. Карбюризатор на основе буроугольного кокса для химико-термической обработки стали / Э. П. Старке, В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2003. – № 9. – С. 43–45.
37. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив : учеб. пособие. – Новокузнецк : НИУ РЭТ-ТПУ, 2010. – 220 с.
38. Использование буроугольного полукокса в качестве пылеугольного топлива в доменной плавке / С. Р. Исламов [и др.]. – Донецк : УНИТЕХ, 2008. – 68 с.
39. Кокс Китая как углеродистый восстановитель для производства ферросплавов / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. – 2005. – № 11. – С. 16–21.
40. Полукоксование длиннопламенных углей Шубаркольского месторождения в газогенераторах / И. Л. Глезин [и др.] // Кокс и химия. – 2009. – № 8. – С. 25–29.
41. Гуляев, В. М. О европейских требованиях металлургов к качеству доменного кокса / В. М. Гуляев, В. Д. Барский, А. Г. Рудницкий // Кокс и химия. – 2012. – № 10. – С. 13–17.
42. Доменное производство : справочное издание : в 2 т. Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс / И. Д. Балон [и др.] ; под ред. Е. Ф. Вегмана. – М. : Металлургия, 1989. – 496 с.
43. Плужников, А. И. О качественных показателях углеродистых восстановителей для производства ферросплавов / А. И. Плужников, В. А. Ким, С. Ш. Иманбаев // Кокс и химия. – 2009. – № 1. – С. 17–20.



44. Электротермические процессы химической технологии : учеб. пособие для вузов / Я. Б. Данцис [и др.] ; под ред. В. А. Ершова. – Л. : Химия, 1984. – 464 с.
45. Исламов, С. Р. Экономический кризис как побуждение к глубокой переработке угля / С. Р. Исламов // Уголь. – 2013. – № 2. – С. 46–48.
46. Минерально-сырьевая база угольной промышленности России : в 2 т. Т. 2. Регионы и бассейны / Н. Н. Балмасов [и др.] ; под ред. А. Е. Евтушенко, Ю. Н. Малышева. – М. : Издательство Московского государственного горного университета, 1999. – 448 с.
47. ОАО «СУЭК-Красноярск»: задачи на перспективу // Уголь. – 2011. – № 8. – С. 18–19.
48. Строкина, И. В. Разработка научных основ и определение технологических режимов углеродотермического восстановления и окисления железа в водородосодержащей атмосфере : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.16.02 / Строкина Ирина Владимировна. – Новокузнецк, 2013. – 154 с.
49. ООО Завод полукоксования. Полукокс каменноугольный [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.zavod-polukoksovaniya.pulscen.ru/goods/121282-polukox\\_kamennougolny](http://www.zavod-polukoksovaniya.pulscen.ru/goods/121282-polukox_kamennougolny). – 17.07.2014.
50. СУЭК нашел покупателей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.krasnoyarsk.biz/articles/analitics/2008/03/14/suek>. – 17.07.2014.
51. Интересы «Русала» все шире – от Содерберга до катанки и угольного пека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.rusal.ru/press-center/news\\_details.aspx?id=9240&ibt=52&at=1](http://www.rusal.ru/press-center/news_details.aspx?id=9240&ibt=52&at=1). – 17.07.2014.
52. Кокс металлургический и доменный. Динамика цен [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.metaltorg.ru/metal\\_catalog/metallurgicheskoye\\_syrye\\_i\\_polufabrikaty/koks/coke/](http://www.metaltorg.ru/metal_catalog/metallurgicheskoye_syrye_i_polufabrikaty/koks/coke/). – 27.07.2014.

53. Возможность повышения энергоэффективности при использовании технологий внедоменного получения железа / Р. А. Казаков [и др.] // *Металлург.* – 2013. – № 2. – С. 30–33.
54. Курунов, И. Ф. Доменный процесс – есть ли альтернатива? / И. Ф. Курунов // *Металлург.* – 2012. – № 4. – С. 40–44.
55. *Steel Statistical Yearbook 2014.* Brussels : Worldsteel Committee on Economic Studies, 2014. – 121 Р. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/yearbook-archive/Steel-Statistical-Yearbook-2014/document/Steel-Statistical-Yearbook-2014.pdf>. – 24.11.2014.
56. Ярошенко, Ю. Г. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии : учеб. пособие / Ю. Г. Ярошенко, Я. М. Гордон, И. Ю. Ходоровская ; под ред. Ю. Г. Ярошенко. – Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2012. – 670 с.
57. Цирульников, Е. В. Новый металлургический завод ООО «НЛМК-Калуга» / Е. В. Цирульников // *Черные металлы.* – 2013. – № 9. – С. 33–35.
58. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон / В. Г. Батраков [и др.] // *Бетон и железобетон.* – 1990. – № 12. – С. 15–17.
59. Полях, О. А. Разработка и освоение технологии плазмометаллургического производства карбида кремния с использованием микрокремнезема для композиционного никелирования и хромирования : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.16.02 / Полях Ольга Анатольевна. – Новокузнецк, 2005. – 180 с.
60. А.С. 1730035 (СССР) МКИ С01В31/36. Способ получения карбида кремния / В. М. Динельт, В. И. Ливенец. – № 4768209/26; заявл. 12.12.89; опубл. 16.08.1992.
61. Технология углетермического синтеза микропорошков карбида кремния / Н. Ф. Якушевич [и др.] // *Новые материалы и технологии : тез. докл. науч.-техн. конф.* / МГАТУ. – М., 1994. – С. 32.

62. Кинетика углестермического восстановления кремнеземсодержащих пылевых отходов / Н. Ф. Якушевич, О. А. Коврова, Г. В. Галевский. // Пути повышения качества продукции кремниевого производства : тез. докл. межд. науч.-техн. конф. – Иркутск, 1994. – С. 48–49.
63. Оценка возможности и целесообразности использования мелкодисперсных кремнезем-содержащих материалов в восстановительных процессах / О. А. Полях [и др.] // Сб. науч. тр. «Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» / СибГИУ. – Новокузнецк, 1999. – Вып. 8. – С. 29–40.
64. Химическая технология твердых горючих ископаемых : учеб. для вузов / Г. Н. Макаров [и др.] ; под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – М. : Химия, 1986. – 496 с.
65. Жигир, И. Мировой рынок кокса – 2012: кто заменит Китай? / И. Жигир // Кокс и химия. – 2012. – № 6. – С. 31–36.
66. Состояние рынка железнодорожных перевозок РФ в 2013 году. Промышленное производство в РФ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.promreg.ru/articles/sostoyanie-rynka-zheleznodorozhnyh-perevozok-rf-v-2013-godu-promyshlennoe-proizvodstvo-v-rf/>. – 05.12.2014.
67. Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / В. С. Солодов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2011\\_04\\_02/pdf/159solodov.pdf](http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2011_04_02/pdf/159solodov.pdf) – 11.11.2014.
68. Давидзон, Р. И. Мастер установки сухого тушения кокса / Р. И. Давидзон. – М. : Металлургия, 1980. – 124 с.
69. Шумейко, М. В. Технико-экономическое исследование использования среднетемпературного кокса из Канско-Ачинских углей на агломерационных предприятиях металлургии / М. В. Шумейко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – № 11. – С. 331–338.

70. Получение безобжиговых брикетов на основе мелкозернистого буроугольного полукокса из углей Канско-Ачинского бассейна / В. М. Динельт, В. М. Страхов, В. И. Ливенец, М. С. Никишанин, А. Е. Аникин, И. В. Суровцева // Кокс и химия. – 2008. – № 9. – С. 50–56.
71. Production of Unroasted Briquets Based on Small Lignite Semicoke Particles from Kansk-Achinsk Coal / V. M. Dinel't, V. M. Strakhov, V. I. Livenets, M. S. Nikishanin, A. E. Anikin, I. V. Surovtseva // Coke and chemistry. – 2008. – № 9. – P. 370–375.
72. Динельт, В. М. Металлизация железорудного сырья с использованием буроугольного полукокса / В. М. Динельт, А. Е. Аникин, В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2011. – № 5. – С. 30–33.
73. Dinel't, V. M. Reduction of Iron Ore by Means of Lignite Semicoke / V. M. Dinel't, A. E. Anikin, V. M. Strakhov // Coke and chemistry. – 2011. – № 5. – P. 165–169.
74. Аникин, А. Е. Получение металлизированных продуктов из железоуглеродистых композиций на основе отходов металлургического производства / А. Е. Аникин, В. М. Динельт, Е. П. Волюнкина // Черные металлы. – 2010. – № 5. – С. 23–26.
75. Аникин, А. Е. Буроугольный полукокс березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна: производство, свойства, применение / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования : Сб. материалов II Всерос. науч.-практ. конф. [Электронный ресурс]. – Кемерово : Изд-во КузГТУ, 2014.
76. Аникин, А. Е. Буроугольный полукокс Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна: производство, свойства, применение / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – № 3 (9). – С. 52–59.
77. Аникин, А. Е. Производство, свойства и применение буроугольного полукокса Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский // Металлургия: технологии, управление, инновации, качест-

- во : тр. XVIII Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2014. – С. 115–120.
78. Аникин, А. Е. Производство, свойства и применение буроугольного полукокса Березовского месторождения Канско-Ачинского буроугольного бассейна / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский // Кузбасс: образование, наука, инновации : материалы Инновационного конвента. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2014. – С. 348–351.
  79. Образование окалины [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id199146p1.html>. – 24.11.2014.
  80. Гоник, И. Л. Метод холодного брикетирования – современный способ рециклинга металлургических отходов / И. Л. Гоник, Н. А. Новицкий, В. А. Соловьев. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://uran.donetsk.ua/~masters/2013/fimm/babak/library/article7.pdf>. – 25.11.2014.
  81. Махортова, Ю. В. Источники образования и физико-химические свойства отходов прокатного производства / Ю. В. Махортова, А. С. Бондарь // Сб. науч. тр. студентов физико-металлургического факультета ДонНТУ. – Донецк : ДонНТУ, 2008. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://masters.donntu.org/2009/fizmet/makhortova/library/article3.htm>. – 10.12.2014.
  82. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии : в 2 т. Т. 2. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос : Образование и использование : справочник / В. Г. Барышников [и др.]. – М. : Экономика, 1986. – 344 с.
  83. Отходное сырье – в доходное дело / Ю. Сорокин [и др.] // Уральский рынок металлов. – 2007. – № 11. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.urm.ru/ru/75-journal80-article754>. – 24.11.2014.
  84. Установка обезвоживания шламов газоочисток ККЦ № 1, № 2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sibstp.ru/port6.html>. – 25.11.2014.

85. Добровольский, И. П. Перспективная технология применения шламов и пыли конвертерного производства / И. П. Добровольский, П. Н. Рымарев, Т. А. Сафина // Вестник Челябинского государственного университета. – 2008. – № 17. – С. 31–35.
86. Черняев, А. А. Моделирование двухстадийной переработки цинкосодержащих отходов металлургического производства : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.16.02 / Черняев Александр Александрович. – Магнитогорск, 2014. – 19 с.
87. Зоря, В. Н. Исследование и разработка технологических решений по переработке техногенных отходов шламонакопителя металлургического предприятия : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.16.07 / Зоря Вячеслав Николаевич. – Новокузнецк, 2014. – 26 с.
88. Старк, С. Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве : учеб. для вузов / С. Б. Старк. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1990. – 400 с.
89. Гоник, И. Л. Особенности применения брикетируемых железосодержащих отходов / И. Л. Гоник, В. П. Лемякин, Н. А. Новицкий // Металлург. – 2011. – № 6. – С. 36–38.
90. Овчинников, М. А. Анализ состояния конкуренции на рынке кристаллического кремния / М. А. Овчинников, В. А. Краснов. – М. : Федеральная антимонопольная служба, 2012. – 16 с.
91. ЗАО «Кремний» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusal.ru/about/10.aspx>. – 26.11.2014.
92. «Кремний-Урал» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusal.ru/about/1.aspx>. – 26.11.2014.
93. Обзор рынка ферросилиция в СНГ. – 2-е изд., доп. и перераб. – М. : Инфо-Майн, 2012. – 114 с.
94. Максимов, А. А. Годовой отчет по результатам работы за 2013 год / А. А. Максимов, Е. А. Фетисова. – Новокузнецк : ОАО «Кузнецкие ферросплавы», 2014. – 18 с.

95. Братский завод ферросплавов, статистика производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.infogeo.ru/metalls/proizv/?act=show&firm=2374>. – 26.11.2014.
96. ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат», статистика производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.infogeo.ru/metalls/proizv/?act=show&firm=2094>. – 26.11.2014.
97. ОАО «Серовский завод ферросплавов», статистика производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.infogeo.ru/metalls/proizv/?act=show&firm=1683>. – 26.11.2014.
98. Кузнецкие ферросплавы в I полугодии получили убыток по РСБУ в 166,6 млн. руб. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metalinfo.ru/ru/news/51225>. – 26.11.2014.
99. Ферросилиций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemk.ru/products/ferrosilicon>. – 26.11.2014.
100. Продукция [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.sfap.ru/index.php?page\\_link=prod](http://www.sfap.ru/index.php?page_link=prod). – 26.11.2014.
101. Ферросилиций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mechel.ru/sector/steel/\\_bratskij\\_zavod\\_ferrosplavov/production/](http://www.mechel.ru/sector/steel/_bratskij_zavod_ferrosplavov/production/). – 26.11.2014.
102. Микрокремнезем [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mk-78.ru/catalog/Mikrokremnezem>. – 13.12.2014.
103. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О. А. Полях, В. В. Руднева, Н. Ф. Якушевич, Г. В. Галевский, А. Е. Аникин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 8. – С. 5–12.
104. Silicon-Carbide Production from Steel-Plant Wastes / O. A. Polyakh, V. V. Rudneva, N. F. Yakushevich, G. V. Galevskii, A. E. Anikin // Steel in Translation. – 2014. – Vol. 44. – № 8. – P. 565–572.
105. Исследование физико-химических характеристик пылевидного микрокремнезема производства кремния и железо-кремнистых сплавов / А. Е. Аникин,

- О. А. Полях, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2014. – Вып. 33. – С. 104–113.
106. Плюсина, И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюсина. – М. : Изд-во МГУ, 1976. – 175 с.
107. Кларк, Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхард. – М. : Техносфера, 2007. – 376 с.
108. Штанский, Д. В. Возможности просвечивающей микроскопии высокого разрешения для изучения наноматериалов / Д. В. Штанский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – № 10. – С. 31–38.
109. Научно-исследовательский центр коллективного пользования «Материаловедение и металлургия». – М. : МИСиС, 2006. – 32 с.
110. Галевский, Г. В. Физико-химические характеристики пылевых выбросов при производстве ферросилиция и перспективы использования кремнистой пыли в электротермических процессах / Г. В. Галевский, Ю. Л. Крутский, В. В. Руднева // Рациональное использование природных ресурсов Сибири : материалы рег. науч.-практ. конф. / ТГУ. – Томск, 1989. – С. 30–31.
111. Галевский, Г. В. Состав и физико-химические свойства кремнистой пыли ферросплавного производства / Г. В. Галевский, Т. В. Киселева, В. В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 6. – С. 10–12.
112. Полях, О. А. Анализ условий образования и физико-химическая аттестация микрокремнезема / О. А. Полях, Г. В. Галевский, Н. Ф. Якушевич // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе : тр. Первой Междунар. науч.-практ. конф. / СибГИУ. – Новокузнецк, 2005. – С. 224–229.
113. Виноградов, С. В. Перспективы использования пыли газоочистных производств ферросилиция / С. В. Виноградов [и др.] // Сталь. – 1989. – №4 – С. 41–44.
114. Кожевников, И. Ю. Окускование и основы металлургии : учеб. для вузов / И. Ю. Кожевников, Б. М. Равич. – М. : Металлургия, 1991. – 304 с.



115. Получение из мелкодисперсных отходов брикетированных железофлюсов и их использование при производстве стали / Ю. В. Сорокин [и др.] // *Металлург.* – 2014. – № 7. – С. 34–37.
116. Исследование высокотемпературного восстановления рудоугольных брикетов экструзии (брэксов) / А. М. Бижанов [и др.] // *Металлург.* – 2013. – № 10. – С. 23–27.
117. Металлургические свойства брэксов / И. Ф. Курунов // *Металлург.* – 2012. – № 6. – С. 44–48.
118. Брикетты экструзии (брэкссы) для выплавки ферросплавов / А. М. Бижанов [и др.] // *Металлург.* – 2012. – № 12. – С. 52–57.
119. Рудно-углеродистые материалы / В. Ф. Гончаров [и др.]. – К. : Техніка, 1980. – 175 с.
120. Крохин, В. Н. Брикетирование углей / В. Н. Крохин. – М. : Недра, 1974. – 216 с.
121. Малооперационная технология получения брикетов из тонкодисперсных углеродистых материалов и отходов / В. М. Динельт и [др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия.* – 2007. – № 6. – С. 61–63.
122. Динельт, В. М. Получение топлива и специальных видов кокса на основе окомкования отходов углей и углеродистых материалов / В. М. Динельт, В. И. Ливенец, В. М. Страхов // *Кокс и химия.* – 2003. – № 12. – С. 40–43.
123. Аникин, А. Е. Получение железо-углеродных брикетированных композиций и оценка их качественных характеристик / А. Е. Аникин, В. М. Динельт // *Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: Сб. науч. тр. Вып. 24 / Редкол. : Л. П. Мышляев (главн. ред.) [и др.].* – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2009. – С. 57–60.
124. Аникин, А. Е. Получение частично или полностью металлизированных продуктов из железоуглеродистых композиций на основе отходов / А. Е. Аникин, В. М. Динельт, П. А. Ламаш // *Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и соци-*

- альные аспекты : сб. тр. III Всерос. науч.-практ. конф. с международ. участием. – Новокузнецк: Изд-во НФИ КемГУ, 2009. – С. 65–68.
125. Аникин, А. Е. Применение буроугольного полукокса из углей Канско-Ачинского бассейна для получения частично или полностью металлизированных продуктов / А. Е. Аникин, В. М. Динельт // Энергетика в глобальном мире : Сб. тезисов докладов первого международного научно-технического конгресса. – Красноярск : Версо, 2010. – С. 250–251.
  126. Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. Реакции между газообразными и твердыми фазами / О. А. Есин, П. В. Гельд. – Свердловск : Metallurgizdat, 1962. – 672 с.
  127. Дигонский, С. В. Неизвестный водород / С. В. Дигонский, В. В. Тен. – СПб. : Наука, 2006. – 292 с.
  128. Дигонский, С. В. Газофазные процессы синтеза и спекания тугоплавких веществ (карбид кремния, пирографит, алмаз, кубический нитрид бора) / С. В. Дигонский. – М. : ГЕОС, 2013. – 464 с.
  129. Восстановление оксидов железа в атмосфере водяного газа / Г. П. Вяткин [и др.] // Материалы XIV международной науч.-практ. конференции. – Челябинск : ЮУрГУ, 2010. – С. 47-51.
  130. Якушевич, Н. Ф. Термодинамические закономерности фазово-химического равновесия в системе  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$  / Н. Ф. Якушевич, И. В. Строкина, О. А. Полях // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 4. – С. 9–17.
  131. Сурис, А. Л. Термодинамика высокотемпературных процессов : справочник / А. Л. Сурис. – М. : Металлургия, 1985. – 568 с.
  132. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 278 с.
  133. Вершинин, В. И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента : учеб. пособие / В. И. Вершинин, Н. В. Перцев. – Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. – 184 с.
  134. Руднева, В. В. Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния : дис. на соиск. учен. степ. док.

- техн. наук : 05.16.06 / Руднева Виктория Владимировна. – Новокузнецк, 2009. – 356 с.
135. Динамика производства сортового проката в СПЦ ОАО «Амурметалл» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.amurmetal.ru/about-us/proizvodstvennye-pokazateli.html>. – 25.02.2015.
  136. Цены на лом черных металлов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metaltorg.ru/sources/scrap/>. – 25.02.2015.
  137. Жучков, В. И. Совершенствование технологии получения высококремнистых сплавов / В. И. Жучков // Современное состояние и перспективы развития производства кремния : тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – Братск, 1989. – С. 17–19.
  138. Способ утилизации отходов кремниевого производства / Л. М. Ознобихин [и др.] // Современное состояние и перспективы развития производства кремния : тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – Братск, 1989. – С. 102.
  139. Гасик, М. И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – М. : СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
  140. Тонкодисперсные техногенные материалы как сырье для выплавки кремния / А. Е. Черных [и др.] // Пути повышения качества продукции кремниевого производства : тез. докл. междун. науч.-техн. конф. – Иркутск, 1994. – С. 9–11.
  141. Утилизация пыли и шламов в черной металлургии / А. И. Толочко [и др.]. – Челябинск : Металлургия, 1990. – 152 с.
  142. Использование сухой пыли газоочисток для плавки ферросилиция / С. Ф. Павлов [и др.] // Совершенствование производства ферросилиция : материалы завод. науч.-техн. конф. – Новокузнецк, 1997. – Вып. 3. – С. 388–394.
  143. Волынкина, Е. П. Брикетирование пыли и отсевов как способ получения кондиционного сырья и продукции в производстве ферросилиция / Е. П. Волынкина, С. А. Кудашкина, В. М. Машинский // Совершенствование производства ферросилиция : материалы завод. науч.-техн. конф. – Новокузнецк, 1997. – Вып. 3. – С. 367–370.

144. Гаршин, А. П. Абразивы и материалы конструкционного назначения на основе карбида кремния / А. П. Гаршин, В. М. Шумячер, О. И. Пушкарев. – Волгоград : ВИСТех (филиал) ВолГАСУ, 2008. – 189 с.
145. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова [и др.]. – М. : Металлургия, 1985. – 224 с.
146. Свойства получения и применение тугоплавких соединений : справочник / под ред. Т. Я. Косолаповой. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.
147. Порада, А. Н. Электротермия неорганических материалов / А. Н. Порада, М. И. Гасик. – М. : Металлургия, 1990. – 232 с.
148. Наноматериалы в производстве карбида кремния : в 3 т. Дополнительный том. Руднева В. В. Плазменный синтез и компактирование нанокарбида кремния / В. В. Руднева, Е. К. Юркова ; под науч. ред. Г. В. Галевского. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2011. – 241 с.
149. Руднева, В. В. Анализ мирового производства карбида кремния / В. В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2006. – № 12. – С. 13–15.
150. Косолапова, Т. Я. Высокодисперсные порошки неметаллических тугоплавких карбидов и нитридов / Т. Я. Косолапова, Э. В. Прилуцкий, Т. С. Бартницкая // Мелкозернистые порошковые материалы : сб. науч. тр. – К. : ИПМ АН УССР, 1986. – С. 67–70.
151. Прилуцкий, Э. В. Высокотемпературные безразмольные порошки карбида кремния / Э. В. Прилуцкий, Л. Т. Домасевич, А. В. Нешпор // Карбиды и материалы на их основе : сб. науч. тр. – К. : ИПМ АН УССР, 1983. – С. 123–126.
152. Кислый, П. С. Анализ состояния промышленного производства и качества технических порошков некоторых тугоплавких соединений / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Г. К. Козина // Плазменные процессы в порошковой металлургии : сб. науч. тр. – Черноголовка : ИНХП АН ССР, 1987. – С. 161–169.
153. Якушевич, Н. Ф. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия : монография / Н. Ф. Якушевич, Г. В. Галевский. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 1999. – 250 с.

154. Зубов, В. Л. Электрометаллургия ферросилиция / В. Л. Зубов, М. И. Гасик. – Днепропетровск : Системные технологии, 2002. – 704 с.
155. Миндин, В. Ю. Термодинамический анализ взаимодействий в системе двуокись кремния – углерод / В. Ю. Миндин, С. Н. Мазмишвили // Журнал прикладной химии. – 1984. – № 5. – С. 1204–1207.
156. Руднева, В. В. Изменение химического состава карбида кремния композиционного и конструкционного назначения при рафинировании и хранении / В. В. Руднева, Г. В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. / СибГИУ. – Новокузнецк – Москва, 2008. – Вып. 22. – С. 187–190.
157. JANAF Thermochemical tables. – Wash. Gov. print. off, 1966. – 1975 p.
158. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : в 4-х т., 8 кн. Т. 3, Т. 4. / отв. ред. В. П. Глушко. – 3-е изд. – М. : Наука, 1978-1982.
159. Аникин, А. Е. Термодинамический анализ процессов карбидообразования в системах Si-O-C, Si-O-C-H / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : тр. XVIII Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2014. – С. 111–115.
160. Аникин, А. Е. Восстановительная переработка техногенного микрокремнезема с использованием буроугольного полукокса / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Инновации в металлургии и материаловедении : материалы IV Международ. интеракт. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд-во УрФУ, 2015. – С. 393–396.
161. Аникин, А. Е. Развитие научных и технологических основ применения буроугольного полукокса при синтезе карбида кремния / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Серия Металлургия и материаловедение. – 2015. – № 1(214). – С. 139–147.
162. Пат. 2060935 РФ, МПК C1B 31/36. Способ очистки карбида кремния / В. П. Исаков, К. С. Юдина, Ю. А. Филипов. – НИИ НПО «Луч». – № 5029275/26; заявл. 25.02.1992.; опубл. 27.05.1996.

163. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. Т. 3. Руднева В. В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для конструкционной керамики / В. В. Руднева ; под науч. ред. Г. В. Галевского. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2007. – 210 с.
164. Применение отходов коксохимического производства в электротермии карбида кремния / О. А. Полях, А. Е. Аникин, Н. Ф. Якушевич, Г. В. Галевский // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования : Сб. материалов II Всерос. науч.-практ. конф. [Электронный ресурс]. – Кемерово : Изд-во КузГТУ, 2014.
165. Экономика предприятия (фирмы) : учеб. / Под ред. О. И. Волкова, О. В. Десяткина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : ИНФРА-М, 2009. – 604 с.
166. Карбид кремния [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://metallgears.ru/catalog/instrument-shlifovalnyij/shlifovalnyie-poroshki-pastagoi/karbid-kremniya/>. – 11.02.2015.
167. Электрические печи сопротивления и дуговые печи : учеб. для техникумов / М. Б. Гутман [и др.] ; под ред. М. Б. Гутмана. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 360 с.
168. Сорлье, М. Катоды алюминиевого электролизера / М. Сорлье, Х. А. Ойя ; под науч. ред. П. В. Полякова. – Красноярск : Версо, 2013. – 720 с.
169. Блоки из карбида кремния [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://russian.alibaba.com/product-gs/silicon-carbide-block-with-excellent-quality-and-good-price-60083185295.html>. – 01.03.2015.

## **Приложения**

## Приложение А. Акт о технологическом использовании научно-технической разработки

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
Общество с ограниченной ответственностью  
«ПОЛИМЕТ»

652600, г. Белово Кемеровской области, ул. Козлова, 5  
ИНН 4202022854, КПП 420201001, ОКПО 26629250,  
т/ф (3843) 39-09-08, ф. (3843) 62-27-15, e-mail: [polimet@freemail.ru](mailto:polimet@freemail.ru)  
р/с 40702810708120000278 в КФ ОАО «УРСАБАНК», г. Кемерово  
к/с 30101810400000000784, БИК 043207784

«24» февраля 2015 г.

АКТ

о технологическом использовании научно-технической разработки  
Аникина А. Е. «Развитие научных и технологических основ применения  
буроугольного полукокса в процессах восстановительной переработки  
оксидсодержащего техногенного сырья»



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

Ж. В. Зырянова

Настоящим подтверждается, что Сибирским государственным индустриальным университетом разработан и передан ООО «Полимет» для опытно-промышленного освоения технологический процесс получения безразмольного карбида кремния, включающий брикетирование микрокремнезема и буроугольного полукокса, карбидизацию брикетов, химическое обогащение продуктов карбидизации.

В условиях экспериментального участка проведено опробование технологического процесса получения карбида кремния. В качестве сырья использовались микрокремнезем, образующийся при производстве кристаллического кремния, и полукокс из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Порошкообразная шихта брикетировалась способом «холодного» брикетирования с водорастворимым связующим (мелассой), вводимым в количестве



10 %. Карбидизация проводилась в камерной электропечи сопротивления СНО-3.6.2,5/1,5 с нагревателями из дисилицида молибдена мощностью 17,5 кВт, в рабочем пространстве которой размещались наполненные брикетами графитовые контейнеры. Получена партия карбида кремния 0,5 т. Условия получения карбида кремния и его характеристики приведены в таблице.

Таблица – Условия получения карбида кремния и его характеристики

Условия получения и обогащения карбида кремния и его основные характеристики	Значение
Состав шихты, %:	
- микрокремнезем (МК)	58,04
- буроголистый полукокс (БПК)	41,96
Удельная поверхность компонентов шихты, м <sup>2</sup> /кг:	
- микрокремнезем	22000
- буроголистый полукокс	265000
Температура карбидизации шихты, К	1923
Длительность карбидизации шихты, мин.	40
Химическое обогащение продуктов карбидизации:	
- концентрация раствора соляной кислоты, %	35
- соотношение Т : Ж	1 : 2
- температура, К	383
- длительность, час	3
Фазовый состав	β-SiC
Химический состав, %:	
SiC	90,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14
CaO	0,52
MgO	0,12
Fe	0,11
SiO <sub>2</sub>	7,25
C <sub>своб.</sub>	0,80
Si <sub>своб.</sub>	0,24
Выход карбида кремния, %	97,30
Крупность и морфология частиц карбида кремния:	
- удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	9000
- размерный диапазон, мкм	0,2 - 1,0
- форма	неправильная

При односменной работе с коэффициентом использования оборудования 0,58 объем производства карбида кремния составит 84 т/год на 1 электропечь при себестоимости 36000 руб./т и удельном расходе электроэнергии 1100 кВт·ч/т.

По показателям химического и фазового составов и дисперсности карбид кремния может быть рекомендован к применению в следующих областях: для производства бортовых футеровочных плит алюминиевых электролизеров взамен угольных блоков; подин и капселей печей для обжига фарфора взамен угольных или графитовых; в качестве наполнителей различного назначения.

ООО «Полимет» произведено опробование безразмольного карбида кремния в составе композиционного карбидоалмазного абразивного наполнителя при изготовлении планшайбы типа 6A2 диаметром 60×200 мм методом холодной заливки на основе полиэфирной смолы повышенной теплостойкости ПН-11 для огранки полудрагоценных камней. В составе композиции используются абразивный микропорошок карбида зернистостью М3 - М5 и алмазный порошок зернистостью -40 мкм, вводимые в количестве 25 и 30 % соответственно. Применение безразмольного карбида кремния позволит на 100 % заменить абразивный микропорошок и снизить содержание алмазного порошка на 16,7 % при сохранении твердости, теплостойкости, теплопроводности, качества обработки поверхности, эффективности и работоспособности абразивного инструмента. Экономическая эффективность при этом составляет 15,9 (100 %-ная замена карбида) + 67984 (16,7 %-ное снижение содержания алмаза) = 68000 руб./кг абразивного наполнителя. Экономическая эффективность определена для стоимости абразивных микропорошков карбида 80000 руб./т, порошка безразмольного карбида - 45000 руб./т, алмазного порошка - 750000 руб./кг.

Составлен:

Ведущий специалист

ООО «Полимет»

Старший преподаватель

кафедры теплоэнергетики и


экологии СибГИУ

 О. В. Кохан

 А. Е. Аникин

## Приложение Б. Акт о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Сибирский государственный индустриальный университет»


 УТВЕРЖДАЮ  
 Проректор по научной работе  
 и инновациям,  
 д.т.н., профессор  
 \_\_\_\_\_ М. В. Темлянецв  
 «11» марта 2015 г.

### АКТ

#### о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Результаты научно-исследовательской работы «Развитие научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессах восстановительной переработки оксидсодержащего техногенного сырья», выполненной на кафедре теплоэнергетики и экологии, кафедре металлургии цветных металлов и химической технологии старшим преподавателем А. Е. Аникиным под руководством д.т.н., профессора Г. В. Галевского, в 2015 г. внедрены в учебный процесс на основании решения кафедры ТЭиЭ (выписка из протокола заседания кафедры № 23 от 11.03.2015 г.) и кафедры МЦМиХТ (выписка из протокола заседания кафедры № 278 от 06.03.2015 г.). Указанные результаты используются в учебном процессе при подготовке студентов, обучающихся по направлению 150400 – Металлургия, и включены в курсы лекций дисциплин «Моделирование процессов и объектов в металлургии», «Металлургические технологии», «Техногенное сырье и вторичные материалы», «Конструкции и оборудование цехов для переработки техногенного и вторичного сырья», «Рециклинг материалов», курсовое и дипломное проектирование, КНИР.

Начальник управления научных исследований,  
к.т.н., доцент


 А. И. Куценко

Начальник учебно-методического управления,  
к.т.н., доцент


 О. Г. Приходько

Заведующий кафедрой  
теплоэнергетики и экологии,  
к.т.н., профессор


 С. Г. Коротков

Заведующий кафедрой металлургии  
цветных металлов и химической технологии,  
д.т.н., профессор


 Г. В. Галевский