

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новокузнецк – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет» на кафедрах металлургии цветных металлов и химической технологии, теплоэнергетики и экологии

Научный руководитель: Галевский Геннадий Владиславович,
доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ

Официальные оппоненты: Рошин Василий Ефимович,
доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ,
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский
государственный университет» (НИУ),
профессор кафедры металлургии и
литейного производства

Кашлев Иван Миронович,
кандидат технических наук,
ООО «Западно-Сибирский
электрометаллургический завод»,
главный технолог

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»,
г. Иркутск

Защита диссертации состоится «20» октября 2015 г. в 10-00 в аудитории ЗП на заседании диссертационного совета Д 212.252.01 при Сибирском государственном индустриальном университете по адресу: 654007, Кемеровская область, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, СибГИУ, факс 8 (3843) 46-57-92, e-mail: ds21225201@sibsiu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»

Автореферат разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.252.01 д.т.н., профессор



О.И. Нохрина

Общая характеристика работы

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 буроугольного 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 – Металлургия.

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, просвечивающая 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, шлак, 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 соб-

ственного 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 – Metallургия.

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 техногенного 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 «Металлургия: 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 Меж-

дународных 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность и сформулированы цель и задачи проведенных исследований, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, а также приведены сведения о ее структуре и апробации.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы и изучено современное состояние производства и применения в технологических процессах различного назначения твердых углеродистых материалов и предложена их классификация.

Установлено, 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. Однако при использовании неподготовленных бурых углей в качестве восстановителей возникает целый ряд технологических проблем, связанных с выделением летучих веществ. Поэтому на основе критического анализа технической и научной литературы сформулированы требующие решения задачи, обеспечивающие достижение поставленной в работе цели – разработки научных и технологических основ применения буроугольного полукокса в процессах металлизации и карбидизации оксидсодержащего техногенного сырья.

Во второй главе приведены результаты исследования физико-химических характеристик используемого углеродистого и оксидсодержащего техногенного сырья: полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БПК), коксовой мелочи ОАО «Кокс» (КМ), пыли сухого тушения кокса (КП), прокатной окалины, шламов газоочистки кислородно-конвертерного производства ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», микрокремнезема производств кремния ЗАО «Кремний» (МК-Кр) и ферросилиция марки ФС75 ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (МК-ФС).

Зольность на сухую массу БПК составляет 9,2 %, что ниже, чем у КПК, КМ и КП (10,0; 12,1 и 14,1 %). Содержание серы на сухую массу в БПК составляет 0,2 %, что ниже, чем в КМ и КП (0,56 и 0,41 %). Содержание фосфора на сухую массу в БПК составляет 0,007 %, в то время как в КПК, КМ и КП 0,031; 0,050 и 0,053 %. Реакционная способность БПК по CO_2 при 1000 °С составляет

3,72 см³/(г·с), КМ и КП – 1,08 и 0,33 см³/(г·с). Собственное удельное электросопротивление БПК составляет 25,0 Ом·см, КПК, КМ и КП – 11,649; 0,0196 и 0,0136 Ом·см. Полученные результаты подтверждают, что наиболее перспективно использование буроугольного полукокса.

Прокатная окалина – менее окисленное сырье, чем шлам. В окалине значительно ниже содержание серы и фосфора – 0,036 и 0,019 % против 0,21 и 0,15 % в шламе. Истинная плотность окалины – 4,6-4,9 г/см³, шлама – 3,5-5,0 г/см³. Проведенный анализ свойств оксиджелезосодержащего сырья позволяет сделать вывод о целесообразности его использования в процессе металлзации. При этом более предпочтительно использование окалины ввиду большего содержания в ней общего железа.

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 %. Частицы микрокремнезема имеют форму, близкую к сферической, их крупность находится в пределах 100 нм, величина удельной поверхности составляет 21000-24000 м²/кг. Полученные результаты подтверждают технологическую целесообразность применения микрокремнезема МК-Кр и МК-ФС в производстве микропорошков карбида кремния.

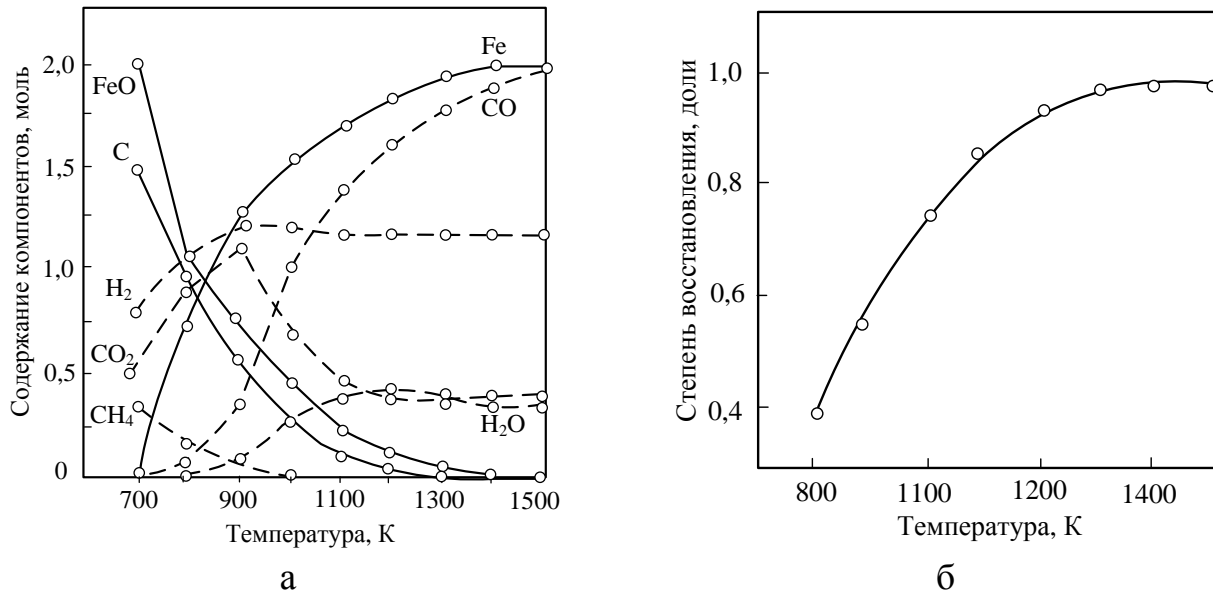
В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований и определения оптимальных параметров брикетирования композиций окалина, шлам - полукокс, коксовые мелочь, пыль с добавлением 10 % водорастворимого связующего – мелассы, изучения характеристик получаемых безобжиговых брикетов, термодинамического моделирования процесса металлзации исследуемого сырья, экспериментальных исследований и определения оптимальных режимов металлзации шихт составов оксидсодержащие компоненты (окалина, шлам) - (буро- и каменноугольный полукокс, коксовые мелочь и пыль), исследования физико-химических характеристик получаемых продуктов, технологического опробования исследуемого процесса, а также техническое предложение по промышленному использованию результатов исследования, включающее технологию производства металлизованных брикетов.

Разработана и реализована технологическая схема получения безобжиговых прочных брикетов из шихт составов окалина, 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 °С в течение 30 мин.

Проведено термодинамическое моделирование процесса металлзации исследуемого сырья. Зависимости равновесных составов и равновесной степени восстановления железа в системе Fe – O – C – H от температуры при соотношении Fe : O : C : H = 2 : 3 : 2,4 : 3,2 и давлении P = 0,1 МПа представлены на рисунке 1. В системе Fe – O – C – H равновесная степень восстановления железа из его оксида Fe₂O₃ при температуре 1200 К составляет 0,925, при 1300-1500 К достигает максимального значения – 0,967.

Проведена при температуре 1173 К и длительности 40 мин. металлзация брикетированных шихт составов окалина, шлам - полукокс, коксовые мелочь, пыль и выполнен сопоставительный анализ ее показателей, определены степень

металлизации и содержание металлического железа в металлизированном продукте (таблица 1).



— конденсированные продукты; --- газообразные продукты

Рисунок 1 – Зависимости равновесных составов (а) и равновесной степени восстановления железа (б) 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

Таблица 1 – Качество металлизированных продуктов при использовании различных углеродистых восстановителей и оксиджелезосодержащего сырья

Состав брикетированных композиций	η , %	Содержание в металлизированном продукте, %							
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	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

Получены математические модели, описывающие зависимость степени металлизации от температуры, длительности, реакционной способности восстановителя и содержания в нем летучих веществ, в виде следующих уравнений (1)-(2):

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

$$\eta_2 = -430,28 + 10,52 K + 0,55 T + 8,80 \tau - 0,08 K \cdot \tau - 0,01 T \cdot \tau, \quad (2)$$

[в уравнениях V^{daf} – выход летучих веществ из БПК (0,6-9,5 %); T – температура (600-900 °C); τ – длительность металлизации (15-50 мин.); K – реакционная способность восстановителя по CO_2 (0,33-3,72 см³/(г·с))].

Графические зависимости степени металлизации от основных факторов представлены на рисунках 2-3.

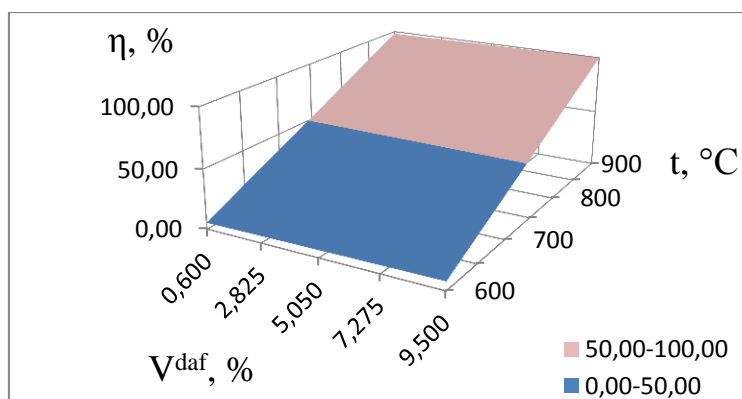


Рисунок 2 – Графическое представление зависимости $[\eta_1] = f(V^{daf}, t)$ при $\tau = 40$ мин.

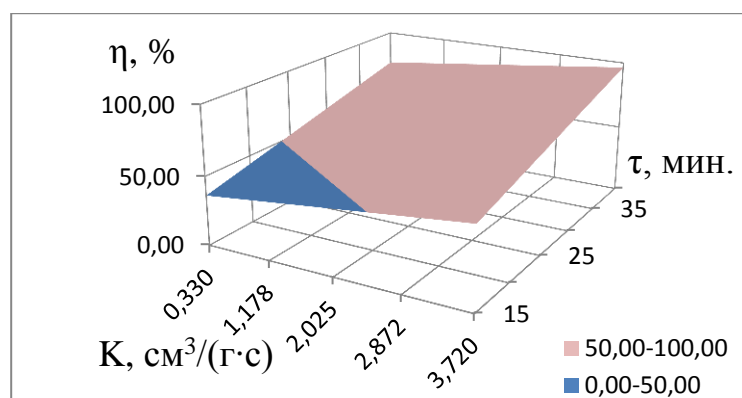


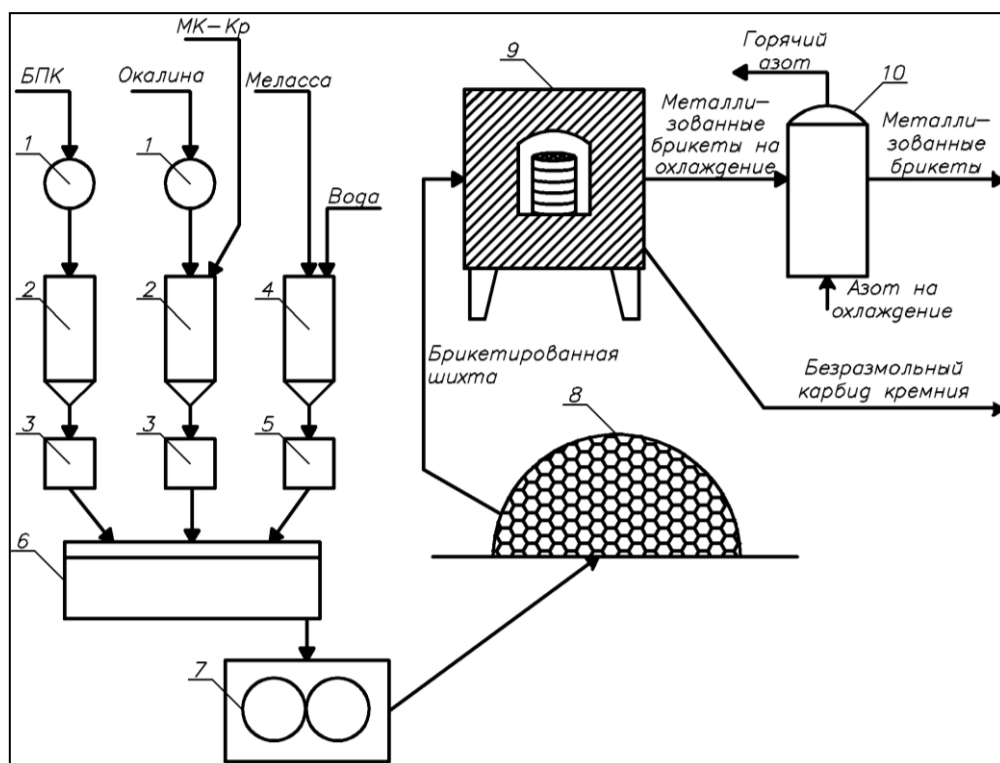
Рисунок 3 – Графическое представление зависимости $[\eta_2] = f(K, \tau)$ при $t = 900$ °C

Анализ полученных результатов показал, что оптимальными температурно-временными условиями металлизации брикетированной шихты окалина - буроугольный полукокс с реакционной способностью $3,72 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$ являются температура 1173 К и длительность 40 мин. Результаты экспериментального исследования процесса металлизации в целом подтверждают основные выводы, вытекающие из его термодинамического анализа.

Проведена физико-химическая аттестация продуктов металлизации, включающая исследование их фазового, химического, гранулометрического составов и морфологии. Основные показатели качества металлизированных продуктов при использовании различных углеродистых восстановителей и техногенного оксиджелезосодержащего сырья представлены в таблице 1. 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.

В условиях экспериментального участка ООО «Полимет» проведено технологическое опробование исследуемого процесса и получена опытная партия ($0,5 \text{ т}$) металлизированных брикетов из прокатной окалины и БПК. Аппаратурно-

технологическая схема получения металлизированных брикетов представлена на рисунке 4.



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 металлизированных брикетов

Рисунок 4 – Аппаратурно-технологическая схема получения металлизированных брикетов и карбида кремния

Основные качественные характеристики полученных металлизированных брикетов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Качественные характеристики металлизированных брикетов

Показатель	Степень металлизации η , %	Содержание в металлизированном продукте, %							
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	S	P	C	CaO	MgO
Значение	97,0-	92,0-	89,8-	2,8-	0,06-	0,016-	1,7-	1,0-	0,25-
	98,0	93,0	90,6	3,2	0,08	0,018	1,9	1,2	0,35

Разработано техническое предложение для ОАО «Амурметалл», включающее 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, и комплекс оборудования на основе вращающейся барабанной печи. Годовая экономия от замены металлолома металлизированными брикетами в составе шихт дуговых сталеплавильных печей может составить от 39,6 до 62,4 млн. руб.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований и определения оптимальных параметров брикетирования композиций микрокремнезем - полукокс, коксовые мелочь, пыль с добавлением 10 % водо-

растворимого связующего – мелассы, изучения характеристик получаемых безобжиговых брикетов, термодинамического моделирования процесса карбидизации исследуемого сырья, экспериментальных исследований и определения оптимальных режимов карбидизации шихт составов оксидсодержащих компонент (кремнезем) - (буро- и каменноугольный полукоксы, коксовые мелочь и пыль, нефтекокс), исследования физико-химических характеристик получаемых продуктов, технологического опробования исследуемого процесса, а также техническое предложение по промышленному использованию результатов исследования, включающее технологию производства безразмольного микропорошка карбида кремния.

Разработана и реализована технологическая схема получения безобжиговых прочных брикетов из шихт составов микрокремнезем - полукоксы, 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.

Проведено термодинамическое моделирование процесса карбидизации исследуемого сырья. Результаты расчетов равновесных составов систем Si – O – C и Si – O – C – H приведены на рисунке 5.

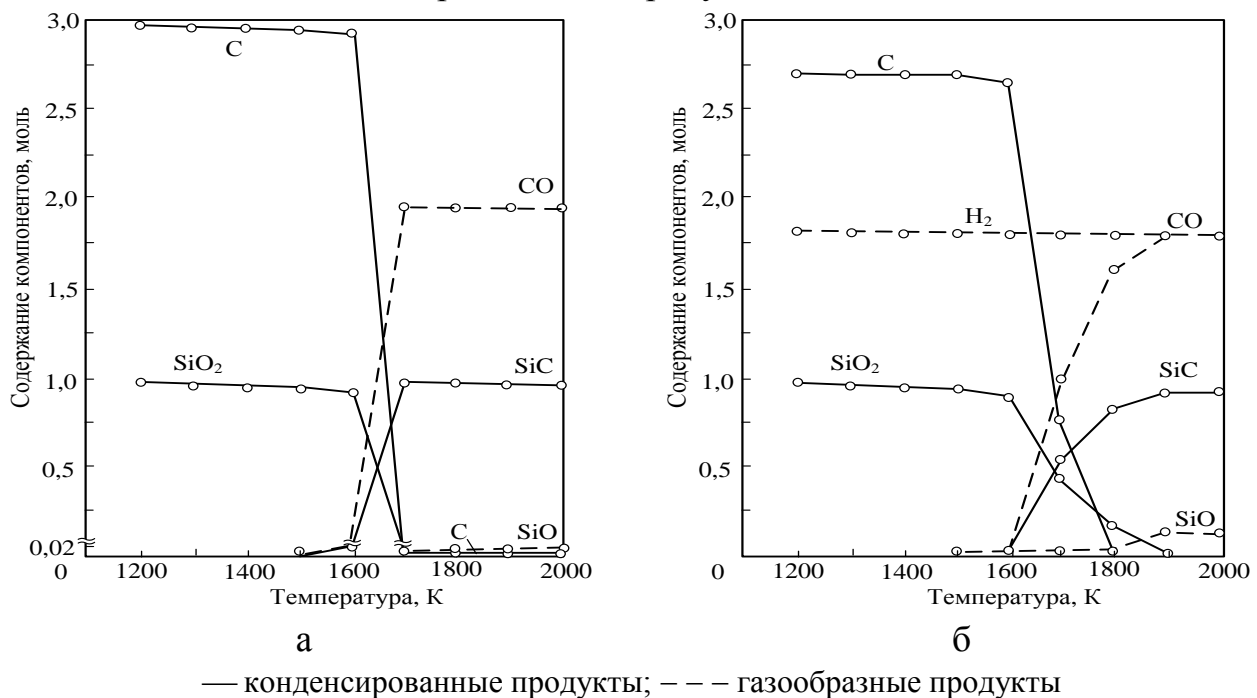
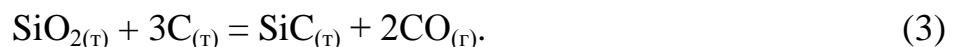


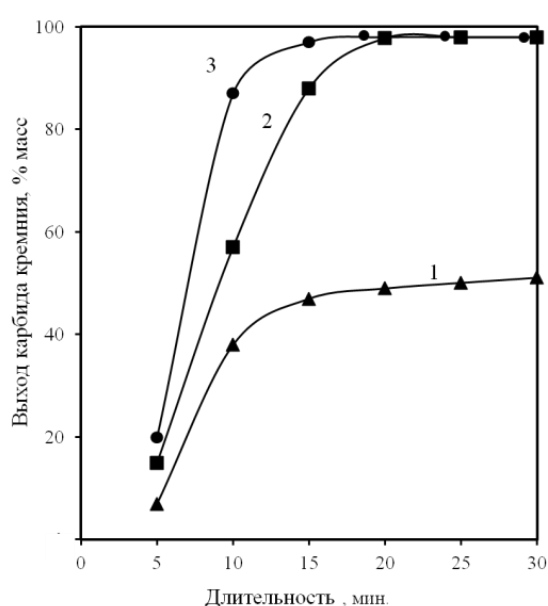
Рисунок 5 – Зависимость равновесных составов систем Si – O – C и Si – O – C – H от температуры при соотношениях Si : O : C = 1 : 2 : 3 (а) и Si : O : C : H = 1 : 2 : 2,7 : 3,6 (б) и давлении P = 0,1 МПа

В обеих системах процесс карбидообразования является доминирующим:



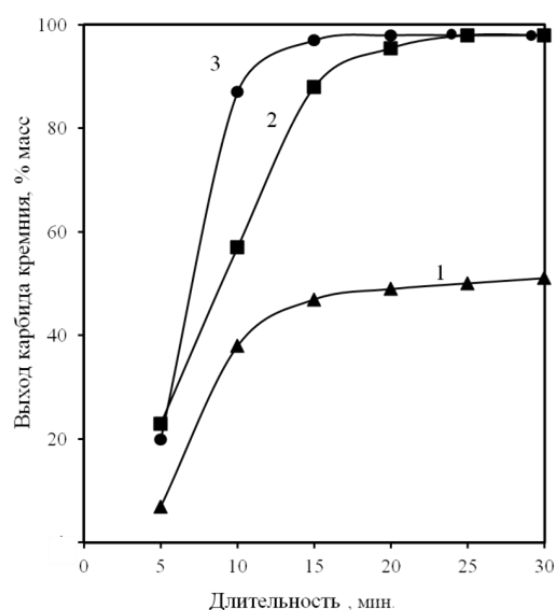
При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание карбида в продуктах достигается при 1700 К и составляет 99,4 %, а при 10 %-ном недостатке углерода при 1900 К – 100 %.

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 %. Определены оптимальные температурно-временные условия карбидизации брикетированной шихты микрокремнезем - буроугольный полукокс: температура 1923-1973 К при длительности 15-20 мин. (рисунок 6).



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

а



1 – 1873 К : (\blacktriangle) = $(5,23 \div 46,26) \pm (0,19 \div 1,11)$;
 2 – 1923 К : (\blacksquare) = $(22,30 \div 96,78) \pm (0,59 \div 1,33)$;
 3 – 1973 К : (\bullet) = $(23,51 \div 97,62) \pm (0,67 \div 1,38)$

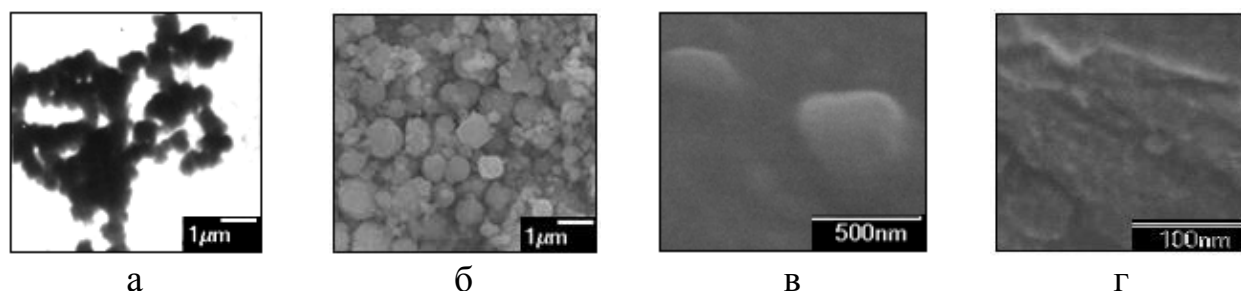
б

Рисунок 6 – Зависимость выхода карбида кремния от температуры и длительности термообработки для шихт МК-ФС - БПК (а) и МК-Кр - БПК (б)

Результаты экспериментального исследования процесса карбидизации в целом подтверждают основные выводы, вытекающие из его термодинамического анализа.

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 кубической модификации β -SiC с удельной поверхностью 8000-9000 м²/кг и размерным диапазоном частиц 0,2-1 мкм. Микрофотографии карбида кремния, полученного из шихты МК-Кр - БПК, представлены на рисунке 7 (ПЭМ и РЭМ – просвечивающая и растровая электронная микроскопия).



а, б – ансамбль частиц (ПЭМ и РЭМ);

в, г – отдельная частица и микрорельеф ее поверхности (РЭМ)

Рисунок 7 – Микрофотографии карбида кремния (шихта МК-Кр - БПК)

В условиях экспериментального участка ООО «Полимет» проведено технологическое опробование исследуемого процесса и получена опытная партия (0,5 т) карбида кремния из микрокремнезема МК-Кр и БПК. Аппаратурно-технологическая схема получения металлизированных брикетов и карбида кремния представлена на рисунке 4. Основные качественные характеристики полученного карбида кремния представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Качественные характеристики карбида кремния

Показатель	Содержание в продукте, %							
	SiC	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	SiO ₂	C _{своб.}	Si _{своб.}
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

Технико-экономический анализ возможности организации в условиях ООО «Полимет» получения заказных партий карбида кремния (объем производства 84 т/год на одну электропечь, удельный расход электроэнергии 1,1 тыс. кВт·ч/т, себестоимость 36000 руб./т), а также сравнение достигнутых качественных и стоимостных показателей с аналогичными показателями для микропорошков карбида кремния, поставляемых отечественными и зарубежными фирмами, свидетельствует об определенных конкурентных перспективах разработанного технологического решения. 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 68000 руб./кг абразивного наполнителя.

Разработано техническое предложение для ЗАО «Кремний», включающее 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, и комплекс оборудования на основе карусельной электропечи. Получаемый карбид кремния предлагается использовать для изготовления бортовых футеровочных блоков алюминиевых электролизеров с объемом реализации 1,3 млрд. руб./год.

Заключение содержит краткие выводы по работе.

В приложениях приведены акты, подтверждающие внедрение результатов работы.

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 полукокс. 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°C), удельной поверхности ($264 \text{ м}^2/\text{г}$), удельному электросопротивлению ($25,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) значительно превосходит коксовые 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 % SiO_2 и представлен частицами нанодисперсного диапазона до 100 нм, склонных к агрегированию. Полученные резуль-

таты 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 °С в течение 30 мин.

4) Разработаны научные основы и определены технологические режимы металлизации оксиджелезосодержащего сырья, включающие термодинамическое моделирование взаимодействий в системе $Fe - O - C - H$, 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 $Si - O - C$ и $Si - O - C - H$, 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, гранулометрического 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 м²/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 элек-

троэнергии 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.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК

1. Динельт В. М. 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.
2. **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.
3. 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.
4. Полях О. А. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О. А. Полях, В. В. Руднева, Н. Ф. Якушевич, Г. В. Галевский, **А. Е. Аникин** // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – № 8. – С. 5–12.
5. **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.

Труды периодических изданий и научно-практических конференций

6. Dinel't V. M. 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.
7. 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.

8. Polyakh O. A. 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.
9. Никишанин М. С. Кинетика восстановления кремнезема различными углеродистыми восстановителями / М. С. Никишанин, А. В. Сафонов, В. М. Динельт, **A. E. Аникин** // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2008. – Вып. 21. – С. 9–11.
10. Динельт В. М. 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, **A. E. Аникин**, И. В. Суровцева // Научное наследие И.П. Бардина : тр. Всерос. науч.-техн. конф. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2008. – С. 29–33.
11. Динельт В. М. Брикеты на основе мелкозернистого буроугольного полукокса из углей Канско-Ачинского бассейна / В. М. Динельт, В. М. Страхов, В. И. Ливенец, М. С. Никишанин, **A. E. Аникин**, И. В. Суровцева // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе : сб. докладов II Международ. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2008. – С. 83–86.
12. **Аникин А. Е.** Получение железо-углеродных брикетированных композиций и оценка их качественных характеристик / **A. E. Аникин**, В. М. Динельт // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2009. – Вып. 24. – С. 57–60.
13. **Аникин А. Е.** Получение частично или полностью металлизированных продуктов из железоуглеродистых композиций на основе отходов / **A. E. Аникин**, В. М. Динельт, П. А. Ламаш // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты : сб. тр. III Всерос. науч.-практ. конф. с международ. участием. – Новокузнецк: Изд-во НФИ КемГУ, 2009. – С. 65–68.
14. **Аникин А. Е.** Применение буроугольного полукокса из углей Канско-Ачинского бассейна для получения частично или полностью металлизированных продуктов / **A. E. Аникин**, В. М. Динельт // Энергетика в глобальном мире : сб. тезисов докладов I Международ. науч.-техн. конгресса. – Красноярск : Версо, 2010. – С. 250–251.
15. **Аникин А. Е.** Буроугольный полукокс березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна: производство, свойства, применение / **A. E. 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.
16. Полях О. А. Применение отходов коксохимического производства в электротермии карбида кремния / О. А. Полях, **A. E. 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.

17. **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.
18. **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.
19. **Аникин А. Е.** Производство, свойства и применение буроугольного полукокса Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна / **А. Е. Аникин**, Г. В. Галевский // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество : тр. XVIII Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2014. – С. 115–120.
20. **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.
21. **Аникин А. Е.** Техногенный микрокремнезем: основные характеристики и свойства, получение, металлургическое опробование и применение / **А. Е. Аникин**, Г. В. Галевский, В. В. Руднева, О. А. Полях // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии : сб. науч. тр. – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2014. – Вып. 33. – С. 90–103.
22. **Аникин А. Е.** 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.
23. **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. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд-во УрФУ, 2015. – С. 393–396.

Подписано в печать « » 2015 г. Формат бумаги 60×84, 1/16. Усл. печ. л. 1,17.
Уч. изд. л. 1,08. Тираж 100 экз. Заказ _____.

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»
654007, Кемеровская область, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,
Издательский центр ФГБОУ ВПО «СибГИУ»

