***На правах рукописи***

**ГЛАЗАТОВ**

**Александр Николаевич**

**Разработка технологии электротермического получения**

**силико-алюминия с использованием малозольных восстановителей**

***Специальность 05.16.02 – Металлургия черных, цветных***

***и редких металлов***

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Санкт – Петербург 2007**

**Работа выполнена в ООО "Институт Гипроникель"**

*Научный руководитель –*

кандидат технических наук, доцент А.Ю. Баймаков

*Официальные оппоненты:*

доктор технических наук,

генеральный директор

ООО "ИНАЛМЕТ" Б.П. Онищин

кандидат технических наук, доцент В.Ф. Серебряков

*Ведущая организация* – Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов "ГИНЦВЕТМЕТ".

Защита диссертации состоится **"\_\_"\_\_\_\_\_\_\_\_\_2007 г**

в **ч мин** на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском государственном горном институте имени Г. В. Плеханова (техническом университете) по адресу: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, ом 2, **ауд. № \_\_\_**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного горного института.

Автореферат разослан "\_\_" \_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

д.т.н., доцент В.Н. Бричкин

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**[[1]](#footnote-1)\*

**Актуальность темы**. Значительная часть получаемого в электролизерах алюминия используется для получения литейных алюминиево-кремниевых сплавов. Между тем, существует принципиально другая возможность приготовления этих сплавов на основе силикоалюминия, полученного карботермическим восстановлением оксидного сырья в электропечах. Этот способ осуществлялся в Советском Союзе на Украине, на Днепровском алюминиевом заводе, ныне Запорожском алюминиевом комбинате (ЗАЛК) на печах мощностью 22,5 мВт.

К достоинствам способа электротермической переработки алюмосиликатного сырья на силикоалюминий относятся: совмещение энергоемких производств алюминия и кремния в одном плавильном агрегате и вовлечение в переработку большой группы непригодных для производства глинозема низкомодульных видов сырья (кианитов, силлиманитов, в т.ч. дистен-силлиманитовых концентратов (ДСК), каолинов, низко железистых бокситов и др.). По сравнению с электролизерами руднотермические печи характеризуются значительно более высокой удельной производительностью (т/м2 площади), низкими капитальными и эксплуатационными затратами.

Недостатками этой технологии являются низкое извлечение металла из сырья в рафинированный сплав (РС), составляющее по результатам эксплуатации промышленных трехфазных печей ~70-71% и высокое содержание примесей (железа, титана и др.), переходящих в РС из шихтовых материалов.

Наиболее предпочтительным восстановителем для получения качественного по примесям РС является нефтяной кокс из-за низкого содержания в нем золы. Однако степень использования нефтяного кокса сдерживается его повышенной электропроводностью и низкой реакционной способностью. В этой связирешающее значение при использовании повышенных количеств нефтяного кокса имеет разработка способов его активизации.

**Цель работы**. Улучшение технологических показателей плавки, повышающих конкурентоспособность электротермического способа, при использовании повышенного количества нефтяного кокса, а также других активных малозольных восстановителей.

**Методы исследований**. *Лабораторные исследования* восстановимости, кинетики восстановления, удельного электросопротивления (УЭС) шихт и прочности брикетов, *опытно-заводские испытания* по выплавке силикоалюминия и *анализ* данных работы промышленных печей при использовании шихт с различными восстановителями.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Степень восстановления алюмосиликатов углеродом обусловлена соотношением Al:Si в шихте, продолжительностью пребывания шихты в зонах низких и высоких температур, составом минерального сырья и восстановителя, летучие компоненты которого не участвуют в восстановлении, а образуемый пироуглерод повышает скорость протекания процесса.

2. Улучшение показателей плавки алюмосиликатов достигается на открытой и герметизированной печи за счет использования в составе восстановителя кокса низкотемпературного термоконтактного крекинга и повышенного содержания нефтяного кокса с введением в состав брикетов активирующих добавок сульфатов аммония и алюминия, а также применением "рыхлителей" шихты – гранул лигнина и древесной щепы.

**Научная новизна**

1. Показано, что на начальной стадии восстановления углерод шихты частично или полностью связывается в SiC. При содержании Si в выплавляемом силикоалюминии выше 60% основным восстановителем оксида алюминия является SiC, ниже 60% – SiC и свободный углерод шихты (Ссвоб. шихты),при взаимодействии с которым могут образовываться расплавы с оксикарбидными "комплексами" алюминия переменного состава.

2. Установлено, что с уменьшением времени пребывания шихты в низкотемпературных зонах печи (около 1600оС) снижается степень образования расплавов с оксикарбидными "комплексами", а в зонах с высокой температурой (2000оС) – образования карбидов алюминия и кремния. При этом в обоих случаях степень восстановления шихты повышается.

3. Установлены кинетические зависимости процесса восстановления шихт с различным составом восстановителя. Определена энергия активации процесса восстановления (3,33·102 кДж/моль), которая свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

4. Установлена взаимосвязь между содержанием в восстановителе кокса низкотемпературного термоконтактного крекинга (КНТК) и электросопротивлением шихты и ее восстановительной способностью.

**Практическая значимость**

1. Разработаны способы значительного улучшения технологических показателей рудовосстановительного процесса при одновременном улучшении качества выплавляемого силикоалюминия по содержанию примесей, в т.ч:

– увеличения производительности печей по выпуску РС на ~29%;

– повышения извлечения алюминия и кремния до ~92%;

– снижения удельного расхода электроэнергии на 18% и минеральной части шихты на ~29%;

– повышения содержания нефтяного кокса в составе восстановителя до 60-80 % по Снлт путем:

• введения в состав брикетов добавок солей (NH4)2SO4 и Al2SO4;

• использования в качестве "рыхлителя" окускованного лигнина и древесной щепы. Добавка "рыхлителей" к брикетам позволяет использовать существующий распад электродов на печи, не прибегая к ее реконструкции.

2. Предложен новый эффективный и "чистый" по содержанию примесей восстановитель – КНТК, содержащий оксиды никеля и ванадия, металлы которых являются легирующими компонентами в литейных сплавах.

3. Предложен способ расчета дозировки (Cнлт.)брик., основанный на результатах анализа содержаний нелетучего и общего углерода в составе восстановителя.

4. Показана целесообразность герметизации печей при выплавке силикоалюминия из шихт с "рыхлителями", которая позволяет использовать в качестве восстановителя 100% нефтяного кокса при одновременном снижении общей дозировки Снлт в шихте.

**Апробация работы**. Основные результаты работы доложены на семинаре ЭКСПО "Высокотемпературные реакторы" (2006г., г. Санкт-Петербург) и Всероссийских научно-технических конференциях: "Электротермия-2006" в СПбГТИ (ТУ) и "Ресурсосберегающие и природозащитные технологии в производстве глинозема, алюминия, магния и сопутствующей продукции" в ВАМИ (2006г., г.Санкт-Петербург) и др.

**Публикации**. Материалы диссертации опубликованы в 18-ти печатных работах, получено 4 авторских свидетельства на изобретения.

**Структура и объем работы**. Диссертация изложена на 155 страницах, состоит из введения, 5 разделов с выводами, заключения по работе и включает 31 рисунок, 27 таблиц, а также список литературы из 159 наименований.

***Во введении*** обоснована актуальность, показана научная новизна, практическая значимость, сформулированы цель работы и основные положения, выносимые на защиту.

***В первом разделе*** приведены результаты анализа литературных данных о способах получения алюминиево-кремниевых сплавов, в том числе о процессе углетермического восстановления оксидов кремния и алюминия. Определены задачи работы.

***Во втором разделе*** изложено описание использованных методик. Лабораторные исследования *восстановимости* (степени восстановления)шихты проводили на печи Таммана. Методика имитировала последовательный сход шихты из колошниковой в реакционную зону промышленной печи. Шихты выдерживали в печи при температуре 2000оС в течение 20 минут (в отдельных опытах использовали другие параметры). *Кинетику восстановления* изучали на миниатюрной печи с графитовым нагревателем с малой инерционностью и высокой скоростью нагрева и охлаждения (до 500 о/мин) с системой для сбора газа. *Прочность* высушенных (105оС) ипрокаленных (1000оС) брикетов определяли на лабораторном прессе при давлении 19,6 мПа. *УЭС* шихт определяли методом измерения падения напряжения при постоянном токе. Опытно-заводские испытания проводили на однофазной двухэлектродной открытой и герметизированной (со сводом) печи с угольной подиной мощностью 200 кВА с графитированными электродами диаметром 150 мм опытного завода Всесоюзного (Всероссийского) алюминиево-магниевого института (ВАМИ). Все шихты рассчитывали на получение в силикоалюминии 63% Al. *Сульфатные добавки* дозировали совместно с другими компонентами при подготовке брикетов. Гранулы лигнина готовили с 20% масс. каолина.

***В третьем разделе*** приведены результаты лабораторных исследований по изучению механизма и кинетики процесса восстановления алюмосиликатных шихт в широком диапазоне составов силикоалюминия с использованием различного сырья и восстановителя, выдержки шихты при низких и высоких температурах. Также представлены результаты исследований влияния на процесс содержания летучих компонентов восстановителей, в т.ч. пироуглерода, взаимосвязи составов сырья и восстановителя, сульфатных добавок.

***В четвертом разделе*** представлены результаты плавок шихт с повышенным содержанием нефтекокса и КНТК на однофазной двухэлектродной печи.

***В пятом разделе*** приведены результаты анализа многолетних данных производства силикоалюминия на трехфазной печи при использовании шихт с различным составом восстановителя.

**ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

***Степень восстановления алюмосиликатов углеродом обусловлена соотношением Al:Si в шихте, продолжительностью пребывания шихты в зонах низких и высоких температур, составом минерального сырья и восстановителя, летучие компоненты которого не участвуют в восстановлении, а образуемый пироуглерод повышает скорость протекания процесса.***

■ В опытах на печи Таммана (рис. 1) с использованием в шихтах различного минерального сырья (*кривые 1-3, 5*) и технического карбида кремния (*кривая 4)* при одинаковом составе углеродистого восстановителя: газового угля и нефтяного кокса в соотношении 70:30 по Снлт. (дозировка 95% от стехиометрии) установлено:

▪ Извлечение кремния из сырья в диапазоне составов силикоалюминия с расчетным содержанием Si ~34-60% имеет достаточно близкие значения и практически не зависит от формы используемого углерода в шихте: в виде SiC или свободного углерода шихты. Восстановление оксида кремния протекает по реакции (1).



Рис. 1 – Извлечение Al и Si из шихт в зависимости от расчетного состава силикоалюминия

(массового соотношения Al:Si в шихте)

SiO2 + 3С = SiC + 2СО (1)

▪ Для шихт с соотношением Al:Si = 2:3 (~60% кремния в силикоалюминии) извлечение алюминия так же, как и кремния, не зависит от формы углерода в шихте: SiC или Ссвоб. шихты. Оксид алюминия восстанавливается по суммарной реакции (2).

Аl2O3 + 3SiC = 2Al + 3Si + 3СО (2)

При соотношении в шихтах Al:Si > 2:3 свободный углерод, оставшийся после завершения стадии образования SiC, может образовывать с Аl2O3 оксикарбидные "комплексы" (моно и -тетра оксикарбиды алюминия Al2OC и Al4O4C) по реакциям (3 и 4).

Al2O3 + 3C = Al2OC + 2CO (3)

Al2OC + Al2O3 = Al4O4C (4)

Эти "комплексы" плавятся при более низких температурах (1840-1950°С) по сравнению с Аl2O3 (~2050°С) с соответствующим понижением реакционной способности углерода, перешедшего из шихты в оксикарбидный расплав. Этим объясняется наклон *кривой 4* на рис. 1. В опытах с алюмосиликатными шихтами(*кривые 1-3*) степень образования этих "комплексов" уменьшалась из-за блокировки поверхности Ссвоб. шихты образующимися по реакции (1) частицами SiC.

■ Исследованиями на печи Таммана (таблица 1) шихты промышленного состава, включающей каолин и ДСК в соотношении по массе 65:35, глинозем и восстановитель: газовый уголь и нефтяной кокс в соотношении 70:30 по нелетучему углероду при дозировке Снлт. 95% от стехиометрии (расчетное содержание Al в силикоалюминии 63% масс.) установлено:

▪ С увеличением времени выдержки шихты при 1600°С восстановимость шихты уменьшается, что объясняется возрастанием степени образования SiC по реакции (1). Оставшийся Ссвоб. шихты взаимодействует с Аl2O3 с образованием оксикарбидных "ком-плексов" алюминия, составляющих жидкую фазу шлаков. Основным поставщиком этой фазы в руднотермических печах являются участки с низкими температурами (межэлектродные или межтигельные зоны), что подтверждается практикой работы этих печей. Количество шлаков при выплавке силикоалюминия на однофазной одноэлектродной и двухэлектродной печах, а также трехфазной трехэлектродной печи по числу этих зон на 1 электрод составляет, соответственно, ~8-10, 17-20 и 25-30%.

▪ В случае "передержки" шихты при 2000оС восстановимость снижается из-за взаимодействия восстановленного металла с углеродом тигля (в плавке на печах с углеродом подины или электрода).

■ Исследованиями свойств (рис. 2, а, б, в, г) шихт с использованием каолина и глинозема и смеси предварительно прокаленного газового угля и нефтяного кокса в соотношении 70:30 по Снлт с дозировкой 95% масс. против стехиометрии с расчетным содержа-

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |

Рис. 2 – Изменение от температуры прокалки: состава газового

угля (а, 1–зола, 2 –летучие компоненты, 3 –нелетучий углерод),

УЭС угля (б) и шихты (в), восстановимости шихты (г)

нием 60% Al в силикоалюминии определено:

Летучий углерод практически не участвует в восстановлении оксидов алюминия и кремния. Показатели восстановимости и УЭС шихты близки к максимальным значениям при содержании летучих компонентов в угле всего лишь ~1% (рис. 2, а, в, г). Такое содержание летучих компонентов получено в газовом угле, прокаленном при ~1000оС, т.е. до начала протекания восстановительных реакций.

▪ Содержание золы (рис. 2, а) в прокаленных углях растет с

увеличением температуры прокалки до 1000-1300°С, а при дальнейшем повышении температуры несколько уменьшается, что можно объяснить началом восстановления оксидов собственной золы.

▪ Снижение восстановимости и УЭС шихты (рис. 2, в, г) с повышением температуры прокалки углей выше 1000°С происходит в результате упорядочения структуры углерода и понижения его химической активности (рис. 2, б) при графитизации.

■ Исследованиями на лабораторной печи со сбором отходящего газа (рис. 3 и 4) шихт из каолина и ДСК в массовом соотношении 65:35, глинозема, а также непрокаленного и предварительно прокаленного в течение 2-х часов при температурах 800 и 1200°С без доступа воздуха восстановителя, включающего газовый уголь и нефтяной кокс при различном соотношении по Снлт. при дозировке 95% против стехиометрии с расчетным содержанием Al 63% масс показано:

Рис. 3 – Скорости восстановления в зависимости

от продолжительности опыта и температуры:

---- не прокаленные восстановители (t, оС: 1-2200, 2-2100, 4-2050,

6-2000, 8-1900); ––– прокаленные (3-2200, 5-2100, 7-2050, 9-2000)



▪ Скорость восстановления алюмосиликатов в стационарном режиме (горизонтальные площадки) в шихтах с использованием непрокаленного восстановителя значительно выше, чем с прокаленным восстановителем (рис. 3), что обусловлено влиянием образующегося на поверхности минералов пироуглерода.

▪ Слой пироуглерода, образованный на частицах крупно-зернистого (фр. –0,5 +0,1 мм) ДСК, плотно связан с кристаллической решеткой оксидов и, по-видимому, деформирует ее пограничный слой, активизируя его. Этим можно объяснить большую скорость восстановления газовым углем. Однако максимальное содержание углерода, осевшего на поверхности частиц ДСК, при пиролизе летучих компонентов одного угля по отношению к минеральной части не превышает 1,4 % масс (рис. 4). Следовательно, пироуглерод оказывает влияние лишь на кинетику процесса, повышая скорость протекания восстановительных реакций.

При 800оС пиролиз летучих компонентов восстановителей еще не заканчивается, и продолжается при 1200оС. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами опытов с прокалкой газового угля при температурах 500-1000оС (см. рис. 2, а).

▪ По экспериментальным данным определена постоянная величина энергии активации процесса восстановления шихт с различным составом непрокаленного восстановителя, составляющая 3,33 ·102 кДж/моль, что свидетельствует о протекании восстановления алюмосиликатов в кинетической области.

■ В опытах (рис. 5) на печи Таммана с шихтами (*1*-*3*) с использованием различного минерального состава и восстановителя при дозировке Снлт. 95% против стехиометрии, рассчитанных на получение силикоалюминия с содержанием 63% Al установлено:▪ По мере увеличения содержания нефтяного кокса в смеси восстановителей восстановимость шихты уменьшается. Однако в зависимости от минерального состава сырья полученные кривые носят различный характер, что связано с образованной при муллитизации (1300-1400оС) легкоплавкой смеси муллита с кристобалитом, количество которой у каолина при нагреве до 1600-1800оС в ~4 раза выше, чем у ДСК (реакции 5 и 6).



Al2O3·2SiO2 → 1/3(3Al2O3·2SiO2) + 4/3SiO2 (5)

Al2O3·SiO2 → 1/3(3Al2O3·2SiO2) + 1/3SiO2 (6)

По возрастанию массовой доли этой фазы, шихты располагаются в следующий ряд: песчано-глиноземные–с каолином и ДСК– каолин-глиноземные.

■ Исследованиями на печи Таммана шихт с добавками сульфатов аммония, алюминия и кальция из каолина и ДСК в соотношении по массе 65:35, глинозема, газового угля и нефтяного кокса в соотношении по Снлт. 70:30 с дозировкой 95%, рассчитанных на 63% Al установлено:

▪ По активирующему влиянию на восстановление алюмосиликатов сульфаты располагаются в следующем порядке по убыванию: (NH4)2SO4, Al2SO4 и CaSO4. Восстановимость шихты повысилась, соответственно, на ~31, 20 и 16%;

▪ Добавка сульфатов аммония и алюминия обеспечивает высокую реакционную поверхность восстановителя брикетов за счет низких температур разложения (>218-350оC) при диссоциации. При этом повышается глубина взаимодействия субоксидов Al2Oг и SiOг с углеродом шихты, что способствует более полному восстановлению сырья;

▪ Сульфат кальция в присутствии углерода восстанавливается при температурах 800-900оС по реакции (7):

CaSO4 + 2C = CaS + 2CO2 (7),

что приводит к увеличению пористости брикетов за счет уменьшения объема и улучшению контакта образующихся A2O и SiO с углеродом шихты.

■ Исследованиями шихт (таблица 2) с использованием в качестве восстановителя кокса низкотемпературного термоконтактного крекинга (Собщ -91,8; Снлт. -87,2; % масс: SiO2 -0,16; Аl2О3 -0,04; Fe2O3 -0,19; TiO2 -0,01; P205 -0,02; CaO -0,07; MgO -0,01; S -6,0; Na20 -0,07; V2O5 -1,17; NiO -0,44), рассчитанных на получение силикоалюминия с 63% Al, при дозировке Cнлт. в шихте 95% определено:

▪ Наиболее высокими прочностными свойствами брикетов за счет уменьшения объема восстановителя обладают шихты с использованием КНТК и нефтяного кокса.

Показатели УЭС и восстановимости шихт, наоборот, выше

Таблица 2 – Результаты опытов шихт с КНТК

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | "Базо-  вая" | №№ опытных шихт с КНТК | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. Состав, % масс: |  |  |  |  |  |  |
| - каолин | 34,7 | 34,7 | 35,5 | 37,6 | 37,6 | 37,6 |
| - глинозем | 14,2 | 14,2 | 14,5 | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| - ДСК | 18,7 | 18,7 | 19,1 | 20,2 | 20,2 | 20,2 |
| - КНТК | - | 7,5 | 12,7 | 8,1 | 13,45 | 26,9 |
| -газовый уголь | 24,9 | 24,9 | 18,2 | - | - | - |
| - нефтяной кокс | 7,5 | - | - | 18,8 | 13,45 | - |
| Итого: | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 2. Распределение Снлт. |  |  |  |  |  |  |
| - КНТК |  | 30,0 | 50,0 | 30,0 | 50,0 | 100,0 |
| -газовый уголь | 70,0 | 70,0 | 50,0 | - | - | - |
| -нефтяной кокс | 30,0 | - | - | 70,0 | 50,0 | - |
| 3. Мех. прочность брикетов, мПа: |  |  |  |  |  |  |
| - высушенных, 105оС | 8,17 | 8,29 | 8,55 | 8,60 | 10,20 | 10,36 |
| - прокаленных., 1000оС | 1,58 | 1,62 | 1,98 | 1,95 | 2,36 | 2,39 |
| 4. УЭС, Ом∙м | 0,145 | 0,193 | 0,247 | 0,185 | 0,222 | 0,380 |
| 5. Восстановим-ть, % | 46,18 | 47,73 | 49,68 | 46,90 | 48,52 | 52,18 |

при использовании смеси КНТК с газовым углем, что объясняется большими значениями указанных характеристик для угля.

▪ Лучшие показатели получены для шихты с использованием в качестве восстановителя одного КНТК (*шихта 5*): прочность высушенных и прокаленных брикетов повысилась соответственно на 26,8 и 51,3%, УЭС увеличилось в 2,6 раза, восстановимость возросла на 13%.

Высокая активность КНТК обусловлена низкими температурами коксования, а также увеличением реакционной поверхности за счет отгонки серы при нагреве шихты.

***Улучшение показателей плавки алюмосиликатов достигается на открытой и герметизированной печи за счет использования в составе восстановителя кокса низкотемпературного термоконтактного крекинга и повышенного содержания нефтяного кокса с введением в состав брикетов активирующих добавок сульфатов аммония и алюминия, а также применением "рыхлителей" шихты – гранул лигнина и древесной щепы.***

■ В опытно-заводских плавках на однофазной двухэлектродной печи (рис. 6) шихт с сульфатами (NH4)2SO4 и Al2(SO4)3 в количестве 2% масс, приготовленных на основе "базовой" шихты (без добавки сульфата), % масс: каолин – 35,3; ДСК – 19,0; глинозем – 14,4; уголь газовый – 15,3 и нефтяной кокс – 16,0 при соотношении газового угля и нефтяного кокса в брикетах 40:60 по Cнлт и общей дозировке 100% против стехиометрии (распад электродов 550-560 мм, средняя мощность печи ~124 кВт) установлено:



Рис. 6 – Результаты плавок шихт

с сульфатами

▪ Увеличение производительности печи по рафинированному сплаву, соответственно, на ~12 и 8%;

▪ Снижение удельного расхода электроэнергии на ~12 и 8%.

■ Плавками шихт с соотношением каолина и ДСК 62:38 масс. и глиноземом с повышенным содержанием нефтяного кокса (40 и 80% по Cнлт. в смеси с газовым углем) с "рыхлителями": гранулами лигнина (дозировка углерода в брикетах и в виде "рыхлителя" по Cнлт. составила ~88:9) и древесной щепой (~84:13%) по сравнению с "базовой" шихтой (без "рыхлителей") с соотношением угля и кокса по Снлт 70:30 (распад электродов 490-500 мм, мощность 117-132 кВт) установлено:

▪ Добавка "рыхлителей" позволяет снизить "спекание" колошника и улучшить сход брикетов в печи;

▪ Производительность печи при плавках шихт, содержащих 40 и 80% нефтекокса в составе восстановителя в брикетах, с использованием гранул лигнина повысилась на ~15 и 29%, а удельный расход электроэнергии и минеральной части шихты снизился, соответственно, на ~14 и 18% и ~21 и 29%.

Выход при рафинировании возрос, соответственно, до ~87 и 92%.

▪ Производительность печи при плавках брикетированных шихт с аналогичным составом восстановителя с применением древесной щепы повысилась на ~15 и 9%. Удельный расход электроэнергии и минеральной части шихты сократился, соответственно, на ~18 и 17% и ~15%.

Снижение части показателей при увеличении содержания нефтяного кокса в брикетах свидетельствует о необходимости увеличения дозировки "рыхлителя" для этого состава восстановителя.

■ Плавками (рис. 7) на герметизированной печи (со сводом) песчано-глиноземных шихт на основе кварцевого песка и пыли кальцинации глинозема (шихты *1* и *2*) и глинозема (*3*) с добавкой 20% масс. каолина от минеральной части, содержащих 100% нефтяного кокса в брикетах, с применением "рыхлителей" (распад электродов 490-500 мм, средняя мощность печи ~133 кВт) установлено:

▪ Герметизация печи способствует снижению дозировки Снлт. в шихте до 90% или на ~7%;

Рис. 7 – Результаты плавок шихт с

"рыхлителями" на герметизированной печи



▪ Лучшие показатели получены плавке шихты с использованием в качестве "рыхлителя" древесной щепы. Производительность по сравнению с "базовой" шихтой (без "рыхлителей) повысилась на ~13%, расход электроэнергии и минеральной части снизился, соответственно, на ~11 и 17%;

▪ Снижение дозировки Снлт. в шихте ниже 90% (до ~83%) ухудшает показатели плавки.

■ В плавках шихт с соотношением каолина и ДСК 65:35 масс. и глиноземом с КНТК и газовым углем в соотношении 50:50 и 30:70 по Снлт. с дозировкой Снлт. против стехиометрии, соответственно, 99 и 104%, рассчитанной (см. формулу 1), исходя из содержания нелетучего и общего углерода в смеси восстановителей (распад электродов 400-410 мм, мощность ~182 -194 кВт) установлено:

▪ Производительность печи возросла на ~10 и 22%, а удельный расход электроэнергии и минеральной части шихты снизился, соответственно на ~8 и 11 и ~12 и 17%;

▪ Извлечение V и Ni в силикоалюминий составило ~85-90%.

■ Анализом практических данных ЗАЛКа с учетом фактического и теоретического расхода нелетучего углерода установлено:

▪ Степень окисления Снлт. шихтыкислородом воздуха возрастает по мере увеличения содержания нефтяного кокса в смеси с газовым углем (рис. 8, а). Это компенсируется одновременным повышением дозировки восстановителя в брикетах (рис. 8, б).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Рис. 8 – Изменение степени окисления нелетучего углерода шихты

и дозировки восстановителя в брикетах при различном составе

восстановителя в брикетах

▪ Дозировка нелетучего углерода против стехиометрии в брикетах может быть рассчитана по формуле 1.



(Cнлт.)брик. ≅ , (1)

где: ∑ (Снлт.)восст. и ∑ (Собщ.)восст. – содержания нелетучего и общего углерода в смеси используемых восстановителей в брикетах, % масс; 114 – эмпирический коэффициент, соответствующий опыту промышленной эксплуатации печей.

**ВЫВОДЫ**

1. Показано, что на начальной стадии процесса выплавки силикоалюминия восстанавливается SiO2. Оставшийся углерод частично или полностью связывается в SiC, количество которого зависит от массового соотношения Al2O3: SiO2 в шихте. На следующей стадии по мере схода шихты восстанавливается Al2O3. При содержании Si в силикоалюминии выше 60% масс. основным восстановителем Al2O3 является SiC, ниже этого значения – SiC и свободный углерод шихты. Ссвоб. шихты при взаимодействии с Al2O3 образует легкоплавкие расплавы, содержащие оксикарбидные "комплексы" алюминия переменного состава, которые составляют жидкую фазу шлаков и разрушаются при высоких температурах в зоне дуги.

2. Продолжительность пребывания шихты в междуэлектродных зонах низких (1600оС) температур печи при ее замедленном сходе способствует увеличению количества образовавшегося SiC и возникновению в шихте дефицита более активного Ссвоб. шихты, который в этих зонах переходит в расплав с образованием оксикарбидных "комплексов". При "задержке" шихты в высокотемпературных (2000оС) зонах возрастает вероятность взаимодействия уже восстановленного металла с углеродом подины или электродов с образованием карбидов алюминия и кремния.

3. Практикой эксплуатации печей различного типа установлена пропорциональная зависимость выхода шлака от числа междуэлектродных зон. В упомянутых зонах восстановление не завершается и образуется шлак, включающий оксикарбидные "комплексы" и SiC, выходящий из летки вместе с металлом. Это свидетельствует о предпочтительном использовании в производстве электротермического силикоалюминия мощных однофазных печей.

4. Установлена постоянная величина энергии активации процесса, составляющая 3,33 ·102 кДж/моль, что свидетельствует о протекании восстановления алюмосиликатов в кинетической области.

5. Установлено, что летучие компоненты восстановителя практически полностью, до ~1,1% масс, удаляются из брикетов при температурах ниже 1000оС, характерных для поверхностного слоя колошника печи, и не участвуют в восстановительных реакциях.

6. Образование пироуглерода в результате протекания реакций пиролиза летучих компонентов может иметь место лишь в нижних горизонтах колошника, где нет доступа воздуха. Пироуглерод, осаждаясь в малых количествах (до 1,4% масс.) на поверхности минералов, по-видимому, деформирует ее пограничный слой, активизируя его, и оказывает влияние на кинетику процесса, повышая скорость протекания восстановительных реакций.

7. Анализом данных промышленной эксплуатации трехфазных печей установлена взаимосвязь между дозировкой углерода в брикетах и степенью окисления нелетучего углерода. С увеличением содержания нефтяного кокса в смеси восстановителей окисление Снлт. повышается, при этом недостаток летучих компонентов требуется компенсировать повышением дозировки восстановителя в шихте. Выведена расчетная формула содержания Снлт. в брикетах с учетом нелетучего и общего углерода в смеси восстановителей и эмпирического коэффициента:



(Cнлт.)брик. ≅

8. Показатель восстановления помимо состава восстановителя также зависит от минеральной части шихты. В порядке возрастания массовой доли легкоплавкой фазы, шихты располагаются в следующий ряд: песчано-глиноземные – с каолином и ДСК – каолин-глиноземные. Для "удержания" в объеме брикета образующейся при нагреве легкоплавкой фазы необходима мешающая слиянию капель расплава в текущую массу "губка". Эту роль выполняет "пористый", после удаления летучих компонентов, восстановитель. Его "объемное" содержание в шихте должно уменьшаться при увеличении содержания нефтяного кокса в смеси с углем по Снлт. в обратной пропорции количеству минеральных составляющих, образующих жидкую фазу, в основном каолина.

9. Установлено, что добавка в брикеты сульфатов аммония и алюминия (1-2% масс.) в связи с низкими (>218-350оC) температурами их диссоциации увеличивает поверхность и реакционную способность восстановителя. При этом повышается глубина взаимодействия субоксидов Al2Oг и SiOг с углеродом шихты, что способствует более полному восстановлению сырья. Добавка CaSO4 повышает пористость брикетов за счет выделения CO2 при его восстановлении углеродом при 800-900оС. Плавками шихт с добавками (NH4)2SO4 и Al2(SO4)3 на однофазной двухэлектродной печи опытного завода вами мощностью 200 кВА показана возможность увеличения содержания малозольного нефтяного кокса в смеси с газовым углем по Снлт. до 60%.

Производительность печи по выпуску рафинированного сплава при использовании сульфатов аммония и алюминия возросла, соответственно, на ~12 и 8%, а удельный расход электроэнергии снизился на ~12 и 8%.

10. Применение "рыхлителей", гранул лигнина и древесной щепы, позволяет повысить содержание нефтяного кокса в смеси с газовым углем до 80% по Снлт. При проведении плавок производительность печи (при использовании лигнина) за счет уменьшения "спекания" колошника и улучшения схода шихты увеличилась на ~29%, расход электроэнергии и минеральной части шихты снизился, соответственно, на ~18 и 29%. С повышением содержания нефтяного кокса в смеси с углем требуется увеличивать количество "рыхлителя".

11. Плавками на герметизированной печи 200 кВА установлена возможность 100% использования нефтяного кокса в восстановителе с применением "рыхлителей". Производительность печи (при использовании древесной щепы) повысилась на ~13%, расход электроэнергии и минеральной части шихты сократился, соответственно, на ~11 и 17%. Герметизация снижает подсос воздуха на колошнике, уменьшая окисление летучих компонентов и нелетучего углерода шихты. Это способствует уменьшению дозировки Снлт. в шихте на ~7%.

12. Исследованиями шихт с коксом низкотемпературного термоконтактного крекинга установлено: прочность высушенных и прокаленных брикетов повышается, соответственно, на ~27 и 51%, электросопротивление – в 2,6 раза, а восстановимость на ~13%. Высокая активность КНТК обусловлена низкими температурами коксования и развитой реакционной поверхностью за счет отгонки серы при нагреве шихты. Эффективность КНТК подтверждена результатами опытных плавок: производительность печи возросла на ~22%; удельный расход электроэнергии и минеральной части шихты снизился на ~11 и 17%. Применение КНТК позволяет дополнительно получить в силикоалюминии V и Ni в количествах ~1 и 0,4% масс, соответственно. Эти элементы являются легирующими добавками в литейных сплавах AK12M2MгН, АЛ30СХ и др.

13. Ожидаемая экономическая эффективность использования предлагаемых разработок определяется повышением извлечения алюминия и кремния из сырья до 92%, увеличением на ~18% производительности руднотермических печей по выплавке рафинированного силикоалюминия и объема выпуска продукции и снижением на ~21% расхода основных шихтовых материалов. Она также обусловлена соответствующим сокращением эксплуатационных затрат (капитальных удельных вложений и трудозатрат) и на ~18% расхода электроэнергии. За счет улучшения качества сплава по содержанию примесей в ~4,5 раза снижается количество образуемых фильтр–остатков и на ~6% Al-сырца при производстве литейных сплавов.

**ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**:

1. Баймаков А.Ю. Электротермия в производстве алюминия и алюминиево-кремниевых сплавов. / А.Ю. Баймаков, А.Н. Глазатов, М.Р. Русаков, А.М. Салтыков // Цветные металлы. 2007. № 8. С.68-73.

2. Баймаков А.Ю. Кинетика восстановления алюмосиликатов углеродом. / Баймаков А.Ю., Брусаков Ю.И., Глазатов А.Н., Микшин В.П., Занцинская И.С., Калинин М.А. // Цветные металлы. 1986. № 8. С.48-49.

3. Глазатов А.Н. Исследования по применению кокса низкотемпературного термоконтактного крекинга в электротермии алюминиево-кремниевых сплавов и кремния. / Глазатов А.Н., Брусаков Ю.И., Богданов А.П., Баймаков А.Ю., Покрывайло Л.В. // Сборник научных трудов ВАМИ: Перспективные технические решения в производстве глинозема, алюминия и кремния. 1987. С.163-167.

4. Глазатов А.Н. Изучение реакционной способности свободного и связанного углерода по отношению к оксиду алюминия при электротермическом восстановлении алюмосиликатов Глазатов А.Н., Баймаков А.Ю. // Руднотермические печи (конструкции, исследование и оптимизация технологических процессов, моделирование). Сб. трудов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Электротермия–2006" под редакцией Ю.П. Удалова. СПб. 2006. С.241-250.

1. \* Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., гл. научн. сотр. М.Р. Русакову за помощь и соруководство, а также к.т.н. Ю.И. Брусакову за творческое участие в проведении работы. [↑](#footnote-ref-1)