ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме

Исследование возможности получения углеродистого восстановителя ИЗ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «Кулан» ДЛЯ ферросплавных производств

Караганда 2020

РЕФЕРАТ

Отчет 29 с., 2 рис., 11 табл., 24 источника, 2 прил.

Целью НИОКР является исследование возможности получения кокса из углей месторождения «Кулан» для ферросплавных производств.

Объект исследований – уголь месторождения «Кулан».

На основе литературного обзора применяемых видов углеродистых восстановителей определены ключевые качественные показатели восстановителей для обеспечения эффективности ферросплавных производств.

Проведены комплексные исследования физико-химических и технологических свойств исходного угля и оценена его пригодность для получения кокса методом пиролиза.

Экспериментально определены ключевые параметры процесса коксования угля и установлена возможность получения кокса с улучшенными технологическими свойствами для карботермического получения ферросплавов.

Приведены данные промышленных испытаний по получению кокса в печи. Анализ качества кокса подтверждает его пригодность для использования в качестве восстановителя при выплавке ферросплавов в дуговых руднотермических печах.

|  |  |
| --- | --- |
| СОДЕРЖАНИЕ |  |
| ВВЕДЕНИЕ ...........................................................................………… | 4 |
| 1 | Обзор применяемых видов углеродистых восстановителей с определением ключевых качественных показателей для эффективности ферросплавных производств.………………………. | 5 |
| 2 | Исследование физико-химических свойств угля месторождения «Кулан»……………………………………………………………. | 11 |
| 3 | Исходные материалы и методика получения кокса «Кулан»…. | 12 |
| 4 | Исследование качественных показателей полукокса (технический и химический состав, структура, прочность, удельное электросопротивление и др.)………………………………………… | 14 |
| 5 | Техническая и экономическая оценка эффективности полукокса при электротермии ферросплавов………………………………….. | 22 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ……………….... | 23 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ………………………………………………………. | 25 |

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени при выплавке ферросплавов главным образом использовался коксовый орешек, но его дальнейшее применения в качестве основного восстановителя ограниченно рядом причин. С одной стороны, качественные характеристики коксового орешка не вполне отвечают специфичным требованиям технологии плавки определенных видов ферросплавов, что существенно снижает технико-экономические показатели производства. С другой стороны, в ферросплавной отрасли наблюдается острый дефицит мелких классов кокса, потребляемого электротермическим и агломерационным производствами. В перспективе ожидается ухудшение качества коксового орешка с позиций требований электротермических производств, а также, в связи с быстрым развитием ферросплавного производства в стране, прогнозируется увеличение его дефицита.

Указанные причины сдерживают развитие ферросплавной отрасли и побуждают производителей ферросплавов искать альтернативу коксовому орешку в виде различных углеродсодержащих восстановителей, отвечающих требованиям выплавки ферросплавов. Производство этих восстановителей должно иметь мощную сырьевую базу, достаточную для их получения в нужном объеме.

Казахстан располагает большими запасами некоксующихся углей, характеризующихся низким содержанием золы и вредных примесей (серы, фосфора), которые могут служить сырьем для производства восстановителей - специальных видов кокса - для ферросплавной промышленности.

Следует отметить, что оценка углеродистого восстановителя по действующим нормативным документам часто не характеризует его качество как восстановителя для получения различных ферросплавов в зависимости от способа получения, мощности и конструкции используемой рудовосстановительной печи, температуры восстановления, электрического сопротивления шихтовых материалов и общего сопротивления ванны печи, изменения электросопротивления с температурой, химической активности восстановителя по отношению к конкретному оксиду и других факторов. Свойства восстановителя и целесообразность его применения для выплавки определенных видов ферросплавов окончательно определяются при испытаниях в промышленных условиях.

Цель настоящей НИР – исследование возможности получения кокса из углей месторождения «Кулан» для ферросплавных производств.

Объект исследований –уголь месторождения «Кулан».

Задачей настоящих исследований является оценка пригодности нового твердого восстановителя –кокса угля месторождения «Кулан» для выплавки ферросплавов.

**1 Обзор применяемых видов углеродистых восстановителей с определением ключевых качественных показателей для эффективности ферросплавных производств**

Применительно к электротермическим процессам (ферросплавное производство) вопросы изучения качества углеродистых восстановителей и их влияние на технологию плавки ферросплавов давно находятся в поле зрения исследователей. Получение углеродистых восстановителей, отвечающих требованиям электротермических производств, является сложной проблемой, определяемой в основном правильностью выбора технологического процесса коксования и исходных углей. Следует отметить, что как в отечественной, так и в зарубежной практике этот вопрос пока не имеет оптимального и общепризнанного решения ни в теоретическом, ни в практическом аспектах.

В качестве углеродистого восстановителя в производстве ферросплавов широко используют металлургический кокс (коксик-орешек), который должен удовлетворять следующим требованиям (по ГОСТ 18686-73): содержание золы ≤ 10,5%; влаги ≤ 10,0%; серы ≤ 2,0%. Металлургический кокс получают коксованием каменноугольных шихт, состоящих из газового (25-30%), жирного (33-35%), коксующегося (17-20%), отощенного спекающегося (16-19%) и тощего (0-20%) угля. Коксование ведут в коксовых батареях при температуре 1000-1200º С. В исходных углях сера находится в виде сульфидов (FeS2, FeS), сульфатов (CaSO4, FeSO4), а также в виде органических соединений. Содержание сульфатной серы невелико (0,1-0,2%). Фосфор в углях присутствует только в неорганических формах (фосфаты кальция и др.) [1]. Наряду с металлургическим коксом в электротермии ферросплавов могут применяться антрацит, древесный уголь, каменные и бурые угли, нефтяной, пековый кокс, полукоксы, древесные отходы (щепа, стружка), специальные коксы (железококс, углекварцитовый кокс, коксы с повышенным содержанием газовых углей, с активирующими добавками и др.) и некоторые другие виды углеродистых материалов.

Основные требования к качеству углеродистых материалов различны для каждой группы ферросплавов и включают контроль следующих показателей [2]:

1. содержание твердого (нелетучего) углерода, золы, летучих веществ, рабочей влаги и серы;
2. химический состав золы;
3. удельное электрическое сопротивление (УЭС);
4. пористость;
5. физико-механические свойства (гранулометрический состав, прочностные характеристики);
6. восстановительная способность по отношению к оксидам определенного элемента.

Последнее требование специфично для процессов получения ферросплавов, так как обычно используемая характеристика – реакционная способность восстановителя (константа взаимодействия углерода с CO2 при 950, 1000 и 1050º С с образованием CO) при непрерывной плавке в ферросплавных печах не имеет однозначного определяющего значения.

Реакционная способность, определяемая по значению CO/CO2 и восстановительная способность, выявляемая по степени восстановления оксидов металлов, имеют качественное подобие. Но в реальных условиях ферросплавного процесса (высокие температуры, низкий столб шихты в ферросплавной печи, неизбежный процесс образования карбидов металлов и газообразных низших оксидов металлов и т.д.) наиболее правильной характеристикой является восстановительная способность углеродистого материала с учетом его электрического сопротивления и других параметров [3].

Содержание влаги зависит от гигроскопичности материала, способа его получения, тушения, условий транспортировки и хранения. Большие колебания по влажности приводят к нарушению технологических и электрических параметров работы печей вследствие снижения точности дозировки.

Повышенная влажность восстановителя ухудшает тепловой баланс плавки ввиду затрат на испарение влаги и частично диссоциацию воды. Кроме того, повышенная влажность восстановителя создает трудности с его рассевом, особенно при отделении мелочи <5 мм. Чрезмерное снижение влажности кокса также нежелательно, так как это повышает выход мелких классов кокса и резко увеличивает пыление при транспортировке и дозировании восстановителя. Кроме того, работа на сухом коксе способствует ухудшению работы колошника (горячий ход) и уменьшению глубины посадки электродов. Работа на увлажненном коксе может улучшить режим плавки благодаря снижению температуры колошника и повышению электросопротивления и реакционной способности кокса вследствие его паровой активации [2].

В целом, требования по содержанию влаги могут быть сформулированы исходя из абсолютной величины этого показателя, оптимальной для конкретного электрометаллургического процесса.

Требования по предельному содержанию летучих веществ в восстановителе для выплавки ферросплавов до настоящего времени окончательно не сформулированы. Применяемые на практике материалы существенно различаются по содержанию летучих веществ.

Вместе с тем, углеродистые материалы с высоким выходом летучих веществ имеют повышенные значения электросопротивления и реакционной способности и низкую склонность к графитизации. Применение углеродистых восстановителей низкой степени готовности имеет экономические преимущества из-за низкой стоимости и высокой доступности по сравнению, например, с металлургическим коксом.

Таким образом, качество углеродистого материала и его пригодность для использования в качестве восстановителя при выплавке ферросплавов, зависят не только от количества летучих веществ, но и от доли входящих в их состав компонентов, способных в условиях электроплавки образовывать пиролитический углерод (смола, бензол, метан и другие углеводороды).

В составе углеродистых материалов содержится определенное количество минеральных примесей, которое колеблется в широких пределах у разных видов восстановителей. Химический состав золы представлен в основном оксидами кремния, железа, алюминия, магния и кальция. При этом рассматривать золу восстановителя как балласт не всегда оправдано. Например, содержащийся в золе кремнезем может восстанавливаться и переходить в сплав при производстве кремнистых сплавов или использоваться как флюс при выплавке углеродистого феррохрома. Поэтому важен не показатель общей зольности восстановителя, а количество золы и отдельных минеральных примесей, вносимых на единицу твердого углерода восстановителя [1]. Количество твердого углерода подсчитывается по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Кроме влияния на химический состав готового продукта, минеральные примеси в большой степени определяют физико-химические свойства восстановителей и в конечном итоге технико-экономические показатели электротермического процесса.

Оксиды ряда элементов, содержащихся в золе восстановителей, оказывают активирующее (Fe, Ca, Mn, щелочные элементы), или пассивирующее (Al, Si) влияние на реакционную способность углеродистых материалов по отношению к кислороду и углекислоте. Минеральные примеси влияют на электропроводность, характер изменений структуры и пористого строения восстановителя, процесс графитизации, а также на состав и свойства реакционных расплавов в печи, в формировании которых оксиды золы принимают непосредственное участие. Вследствие этого при выборе восстановителя для того или иного процесса необходимо руководствоваться как их химическим составом, так и металлургическими свойствами. В таблице 1 приведены составы и свойства наиболее широко применяемых углеродистых восстановителей.

Жесткие требования практически для всех видов ферросплавов выдвигаются к концентрации фосфора. Фосфор содержится в золе восстановителя в виде р2о5 [4], является вредной и трудноудаляемой примесью. Для производства высококремнистых ферросплавов количество фосфора в коксе не должно превышать 0,04% [5].

Также важной характеристикой качества углеродистых восстановителей для выплавки ферросплавов являются физико-механические свойства, к которым относятся структурная прочность и гранулометрический состав.

Отрицательное воздействие на показатели работы электропечи оказывают как мелкие классы, так и крупные куски восстановителя. Величина кусков кокса влияет на электрический режим печи. Применение восстановителя класса менее 5 мм снижает газопроницаемость шихты, способствует увеличению запыленности газов и приводит к выбросам шихты. Крупный кокс отрицательно влияет на глубину посадки электродов.

Оптимальная фракция кокса 5-30 мм. Применение восстановителя фракционного состава 5-30 мм обеспечивает относительно высокую газопроницаемость, устойчивые электрический и технологический режимы работы печи. С увеличением размеров кусков кокса и руды значение УЭС должно возрастать, если поверхностные доли этих компонентов не изменяются. Если размер кусков кокса уменьшается при неизменном размере кусков руды, то удельное электросопротивление шихты снижается. Чрезмерное уменьшение размеров кусков шихты ухудшает газопроницаемость столба шихты в ванне печи, что приводит к падению производительности и технико-экономических показателей процесса выплавки ферросплавов. На практике расчет гранулометрического состава шихты проверяют исследованием работы печей на шихте различного гранулометрического состава.

Таким образом, подбор оптимального гранулометрического состава восстановителя в зависимости от технологических особенностей процесса и физико-химических свойств самого углеродистого материала является существенным фактором улучшения технико-экономических показателей производства.

Наряду с исходным гранулометрическим составом восстановителя на количество отходов (-5 мм), образующихся при дроблении и рассеве восстановителя в процессе его подготовки, а также на содержание мелочи в готовом продукте при транспортировке в печь, существенное влияние оказывают прочностные характеристики углеродистого материала.

Оценку механической прочности кокса принято осуществлять по его структурной прочности, но не все используемые показатели прочности кокса могут характеризовать его склонность к образованию мелочи.

Более четкая связь наблюдается между образованием мелочи при дроблении и показателями истираемости и структурной прочности кокса. Количество мелочи может быть уменьшено при снижении истираемости кокса и увеличении прочности его материала (структурной и на раздавливание).

Согласно требованиям ГОСТов, механическая прочность кокса для ферросплавов должна удовлетворять следующим требованиям: остаток в большом барабане (ГОСТ 5952-51) не менее 200-250 кг, М40 (ГОСТ 82-58) 50-60%, структурная прочность (ГОСТ 9521-74) 45-55%.

Таблица 1 - Характеристика углеродистых восстановителей

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Металлурги-ческий кокс | Коксик-орешек | Полукокс | Древесный уголь |
| Технический анализ, %:A*d*V*daf*W*p*Cт | 10,661,440,440,8987,02 | 10,81,21,31,3486,66 | 27,05,61,90,9171,49 | 1,4514,542,10,0483,97 |
| Реакционная способность при 1323 К, мл/(г∙с) | 0,69 | 0,929 | 8,0 | 11,1 |
| *ρуд,*Ом∙м (фракция 3-6 мм) | 1,21 | 1,48 | 7500 | 2·106 |
| Структурная прочность,% | 83,0 | 85,0 | 63,7 | 39,0 |
| Плотность, г/см3:истиннаякажущаяся | 1,820,91 | 1,950,93 | 1,580,93 | 1,40,4 |
| Пористость, % (см3/г) | 53,1 (0,49) | 49,7 (0,51) | 55,0 (0,67) | 63,8 (1,1) |
| Состав золы, %:SiO2Al2O3CaO + MgOFe2O3P2O5K2O + Na2O | 35,423,33,833,80,242,13 | 36,522,23,933,70,242,64 | 75,711,23,07,60,031,18 | 1,93,441,10,855,120,29 |

В числе свойств углеродистых материалов большое значение имеет способность к графитизации. Неграфитируемые углеродистые материалы характеризуются структурой, представленной плоскими полимеризованными слоями, аналогичными графитовым, но располагающимися небольшими пакетами, внутри которых нет взаимной упорядоченности между плоскостями в отличие от структуры графита, получающейся в результате термической обработки углеродистого графитируемого материала. Графитизация обусловливает уменьшение химической активности, электрического сопротивления и удельной поверхности углерода, что ухудшает способность углеродистого материала к восстановлению оксидов.

Основными качественными характеристиками углеродистых восстановителей принято считать показатели реакционной способности, удельного электросопротивления и гранулометрический состав. Наиболее распространенным является классический слоевой процесс коксования [6]. Для обеспечения основных требований слоевого процесса коксования необходимо применение хорошо спекающихся углей с большой толщиной пластического слоя. Достижение необходимых температур слоевого процесса коксования (1000-1100°С) осуществляется путем внешнего обогрева камеры коксования за счет сжигания газа. Получаемый при слоевом коксовании кокс обладает высокой механической прочностью, но, к сожалению, имеет низкие реакционную способность и удельное электросопротивление, а также недостаточно развитую пористую структуру.

Сказанное выше в полной мере характеризует и коксовый орешек, получающийся при сортировке металлургического кокса, который в настоящее время пока является основным видом углеродистого восстановителя, используемого при производстве ферросплавов. В перспективе качество коксового орешка с позиций требований электротермических производств еще более ухудшится за счет широкого распространения на коксохимических предприятиях повышенной конечной температуры и скорости нагрева шихты, внедрения термической подготовки шихты, метода сухого тушения кокса и др. [7-9].

Создание достойного заменителя древесного угля, являющегося базовым углеродистым восстановителем для выплавки высокомарочных сортов кремния, представляет исключительно важную задачу для современного кремниевого производства.

Таблица2 -Химический состав и свойства различных видов углеродных восстановителей

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Доменный кокс | Нефтяной кокс | Древесный уголь |
| Технический анализ, %Ad | 12,8-15,5 | 0,29 | 1,5-4 |
| Vdaf | 0,8-1,2 | 7,13 | 10-20 |
| Wp | ˂ 4 | 4,2 | 6,2 |
| Sdt | ˂ 1,5 | 0,58 | 0,002 |
| Структурная прочность, % | 83,4-87,6 | 64,3 | 39,0 |
| Реакционная способность при 1273 К, мл/(г·с) | 0,27 | 0,42 | 8,1 |
| Удельное электросопротивление, ом·см, при:700 К1900 К |  | 20,0 | 155,0 |
| 0,32 | 0,87 | 1,32 |
| Химический состав золы, % |  |  |  |
| SiO2 |  | 46,3 | 2-5 |
| Al2O3 |  | 24,3 | 3-14 |
| CaO+MgO |  | 10,5 | 35-60 |
| Fe2O3 |  | 14,2 | 1-5 |
| P2O5 |  | 0,24 | 3-5 |
| K2O+Na2O |  | 0,13 | 15-17 |
| TiO2 |  | н/у | н/у |

Таким образом, использование различных углеродистых восстановителей при выплавке различных видов ферросплавов является необходимым не только по экономическим соображениям, но и для обеспечения максимальной восстановительной способности смеси, улучшения хода печи и создания оптимальных условий для наиболее полного извлечения ведущего элемента из руд.

Между тем, себестоимость шихты, включающей новые виды углеродистых восстановителей, при равном с традиционной шихтой содержании углерода, может быть значительно снижена, поскольку входящие в ее состав материалы обладают существенно меньшей стоимостью и дефицитностью.

**2 Исследование физико-химических свойств угля месторождения «Кулан».**

В производстве ферросплавов, исходя из накопленного практического опыта, наиболее эффективными восстановителями на сегодняшний день являются углеродистые материалы, полученные из молодых углей низкой стадии метаморфизма. При этом качество кокса будет зависеть как от характеристики исходного угля, так и от режимов его термообработки.

В проводимых нами исследованиях полученные пробы угля месторождения «Кулан» 376,4 кг, были использованы для исследования физико-химических и технических характеристик, а также для отработки режимов коксования и получения опытных образцов кокса.

Рассев пробы угля месторождения «Кулан» по фракциям показал:

- фракция 0-10 мм – 77,5 кг,

- фракция 10-20 мм – 76,95 кг,

- фракция 20-30 мм – 71,1 кг,

- фракция 30-300 мм – 151,2 кг.

Фракцию 30-300 мм подвергали измельчению на щековой дробилке. После рассева на грохоте фракции 10-30 мм – 125,5 кг, т.е. 83% соответственно. Фракции 0-10 мм – 25,7 кг, т.е. 17%.

Определение технического анализа предоставленных проб угля проводилось в аккредитованной испытательной лаборатории ТОО «НИЦ «УГОЛЬ» по стандартным методикам. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

# Таблица 3 – Технический анализ угля месторождения «Кулан»

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование месторождения угля | Фракция, мм | Технический анализ, % |
| Wr(влага) | Аd(зола) | Vd(выход летучих) |
| Кулан | 0-150 | 2,22 | 37,10 | 38,81 |

Согласно результатам технического анализа, выход летучих веществ в представленных углях превышает 38%, что позволяет проводить коксование угля в режиме термооокислительного пиролиза.

По литературным данным известно, что оксиды ряда элементов, содержащихся в золе восстановителей, оказывают активирующее (Fe, Ca, Mn, щелочные элементы), или пассивирующее (Al, Si) влияние на реакционную способность углеродистых материалов по отношению к кислороду и углекислоте. Также минеральные примеси влияют на электропроводность, характер изменений структуры и пористого строения восстановителя, процесс графитизации, а также на состав и свойства реакционных расплавов в печи, в формировании которых оксиды золы принимают непосредственное участие [7-9].

Угли характеризуется относительно невысоким содержанием серы и фосфора, что позволяет получить полукокс с приемлемым уровнем вредных примесей.

Таким образом, по результатам лабораторных исследований представленные угли месторождения «Кулан» пригодны для получения полукокса путем термооокислительного коксования. При этом по качественным показателям кокс будет полностью соответствовать стандарту для коксового орешка, широко применяемого в производстве ферросплавов.

Протокол испытаний прилагается к настоящему отчету (Приложение А).

**3 Исходные материалы и методика получения кокса «Кулан»**

В качестве исходного сырья для получения углеродистого восстановителя - кокса используются угли месторождения «Кулан» фракции 10-30 мм. Ниже приведен технический анализ и физико-химические характеристики угля.

|  |  |
| --- | --- |
| Наименование | Кулан |
| Крупность | 0-150 мм |
| Влажность | 2,22% |
| Зольность | 37,10% |
| Содержание летучих веществ | 38,81% |
| Насыпная плотность | 850 кг/м3 |

Для получения прочного кускового материала из фракционированного угля использовали метод высокоскоростного термоокислительного коксования, основанный на скоростном нагреве частиц угля теплом, выделяющимся при сжигании летучих продуктов термической деструкции. В данном процессе формирование структуры коксового вещества идет через ряд реакций деструкции угольного вещества и синтеза новых соединений с образованием веществ кокса, дальнейшие превращения которого ведут к формированию науглероженного материала кокса. Эксперименты проводили в лабораторной шахтной печи (реторте) емкостью 0,05 м3.

Печь представляет собой аппарат шахтного типа периодического действия, выполненный в виде стального цилиндра диаметром 230 мм и высотой 1200 мм. В нижней части печи смонтирована подвижная колосниковая решетка, через которую в печь подается воздушное дутье. Верхняя часть печи оборудована откидной крышкой для загрузки исходного материала. На крышке закреплен патрубок отвода печных газов, снабженный устройством для дожигания газа в виде щелевого инжектора.

Подача дутья осуществляется от компрессора с максимальной производительностью до 400 л/мин. Расход воздуха замеряли газосчетчиком барабанного типа ГСБ-400М.

Печь снабжена тремя термопарами типа ХА, установленными через равные промежутки. Нижняя термопара, установленная на высоте 30 мм от колосниковой решетки, подключена к термореле для автоматического отключения компрессора при достижении необходимой температуры в области колосника.

Процесс коксования ведется в режиме окислительного обжига с формированием зоны горения в слое материала. Регулирование температуры и скорости процесса осуществляется путем изменения расхода воздуха, подаваемого в зону горения.

В рабочем режиме зона горения представляет собой локальную область высоких температур (от 750 до 950°С), в которой происходят экзотермические реакции окисления горючих составляющих исходного материала. За фронтом горения остается разогретая масса твердого остатка (кокс). При движении зоны горения слой угля последовательно проходит стадии нагрева, сушки, пиролиза и горения летучих веществ, в результате чего происходит формирование пористой структуры твердых частиц. Побочным продуктом термического разложения угля является горючий газ, содержащий водород, монооксид углерода, азот и другие компоненты. Газ отводится на свечу для дожигания за пределами печи. Конечный газ после дожигания состоит из CO2 и водяного пара, а выбросы вредных и токсичных веществ в атмосферу полностью исключаются.

Коксование осуществляли при температуре 934оС в течение 6 ч 20 мин. Процесс карбонизации обеспечивается теплом, получаемым непосредственно в слое угольной загрузки от горения летучих веществ угля. После завершения пиролиза (коксования) кокс охлаждали в печи в течение 1 часа до 100-150°С.

Выход кокса составил для угля месторождения «Кулан» 71,3%.

Вывод печи на режим карбонизации заключается в постепенном подъеме температуры в слое до 900-1000°С за счет сжигания угля. Расход воздуха устанавливается согласно предварительно определенным значениям. При нормальном протекании процесса карбонизации зажигание угольной загрузки происходит сразу же после подачи дутья.

Карбонизация угля происходит сверху вниз, причем в слое топлива можно выделить зоны сырого угля и готового карбонизата, между которыми существует граница раздела. Расход воздуха и температура в слое угля устанавливаются так, чтобы обеспечивался нагрев угольной загрузки до 900-1000°С при минимальных потерях твердого углерода за счет его горения и газификации.

Проведение процесса термоокислительного коксования включает следующие стадии:

- подготовка угля фракции 10-30 мм;

- загрузка через верхний люк;

- выгрузка продукта термоокислительного пиролиза производится через нижний люк;

- продукты пиролиза – горючий газ отводится через патрубок;

- дутье подается снизу через газораспределительное устройство;

- для контроля температуры по высоте слоя расположены термопары.

Выход сухого кокса составляет 71,3% от массы загруженного угля. Количество отходящих газов соответствует 3,5-4,0 кг/кг угля. Теплотворная способность газа 750-850 ккал/кг. Насыпная масса кокса 620 кг/м3.

**4 Исследование качественных показателей полукокса (технический и химический состав, структура, прочность, удельное электро-сопротивление и др.)**

Технический анализ и исследования по определению удельного электросопротивления и реакционной способности полученного кокса из углей месторождения «Кулан» выполнялись согласно следующих нормативных документов:

ГОСТ 23083-78 Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Методы отбора и подготовки проб для испытаний [10];

ГОСТ 10538-87 (СТ СЭВ 5776-86) Топливо твердое. Методы определения химического состава золы [11];

ГОСТ 6382-2001 (ИСО 562-98, ИСО 5071-1-97) Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ [12];

ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) Топливо минеральное. Методы определения зольности[13];

ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81) Методы определения влаги [14];

ГОСТ 27589-91 (ИСО 687-74) Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе [15];

ГОСТ 10220-82 Кокс каменноугольный. Методы определения плотности и пористости [16];

ГОСТ 10089-89 Кокс каменноугольный. Метод определение реакционной способности [17];

ГОСТ 4668-75Материалы углеродистые. Метод измерения удельного электрического сопротивления [18].

Показатели технического анализа и химический состав золы полукокса приведены в таблицах 4-7.

# Таблица 4 – Технический анализ полукокса из угля месторождения «Кулан»

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Наименование показателя | Еденицы измерения | Значение показателя |
| 1 | Общая влага в рабочем состоянии топлива, Wrt | % | 0,8 |
| 2 | Массовая доля аналитической влаги, Wa | % | 0,28 |
| 3 | Зольность на сухое состояние топлива, Ad | % | 56,15 |
| 4 | Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива, Vdaf | % | 2,72 |
| 5 | Массовая доля общей серы на сухое беззольное состояние топлива, Sdt | % | 0,40 |
| 6 | Массовая доля углерода на сухое состояние топлива, Cdaf | % | 98,17 |
| 7 | Массовая доля хлора на сухое состояние топлива, Cld | % | 0,03 |
| 8 | Массовая доля мышьяка на сухое состояние топлива, Asd | % | 0,0003 |
| 9 | Массовая доля фосфора на сухое состояние топлива, Pd | % | 0,015 |
| 10 | Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, Qsdaf | кДж/кг (ккал/кг) | 29890 (7139) |
| 11 | Низшая теплота сгорания рабочего топлива, Qri | кДж/кг (ккал/кг) | 12900 (3083) |
| 12 | Структурная прочность, Пс | % | 85,65 |
| 13 | Реакционная способность, К | см3/гс | 7,53 |
| 14 | Пористость, Pr | % | 17,35 |

Таблица 5 – Химический состав золы полукокса из угля месторождения «Кулан»

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Наименование показателя | Еденицы измерения | Значение показателя |
| 1 | Массовая доля диоксида кремния, SiO2 | % | 54,43 |
| 2 | Массовая доля оксида алюминия, Al2O3 | % | 34,10 |
| 3 | Массовая доля оксида железа, Fe2O3 | % | 3,75 |
| 4 | Массовая доля триоксида серы, SO3 | % | 1,82 |
| 5 | Массовая доля оксида кальция, CaO | % | 2,52 |
| 6 | Массовая доля оксида магния, MgO | % | 0,30 |
| 7 | Массовая доля диоксида титана, TiO2 | % | 1,28 |
| 8 | Массовая доля оксида фосфора, P2O5 | % | 0,43 |
| 9 | Массовая доля оксида калия, K2O | % | 0,32 |
| 10 | Массовая доля оксида натрия, Na2O | % | 0,14 |
| 11 | Массовая доля оксида марганца, Mn3O4 | % | 0,4 |

Протокола испытаний также прилагаются к настоящему отчету в (Приложение А).

Важнейшей характеристикой углеродистого восстановителя для электротермических процессов является удельное электрическое сопротивление.

Абсолютное значение УЭС связано с концентрацией золы и летучих веществ в восстановителе. В большинстве случаев максимальному содержанию последних соответствуют бóльшие абсолютные значения электросопротивления. В литературе имеется множество данных по удельному электрическому сопротивлению различных углеродистых материалов, анализ которых свидетельствует о большой разнице в значениях УЭС восстановителей при нормальных условиях. Минимальным сопротивлением (3-5 Ом·см) обладают высокотемпературные материалы (основные разновидности коксового орешка, газовые коксы и др.).

Так как с повышением температуры электросопротивление углеродистых материалов значительно снижается, практический интерес представляет сравнение значений удельного сопротивления восстановителей в рабочих условиях, то есть при высоких температурах металлургического процесса.

Смешением различных восстановителей можно изменить электрическое сопротивление шихты, концентрацию вредных и полезных элементов в сплаве, вносимых золой восстановителей. Использование углей для коксования и пониженная температура процесса предопределяют более высокие значения удельного электрического сопротивления вещества полукоксов по сравнению с промышленными коксами.

Для определения зависимости УЭС полукокса от температуры нами использована методика, разработанная профессором В.И. Жучковым в ИМЕТ УрО РАН, которая позволяет определять электросопротивление материалов и шихт при температурах до 1800°С в насыпном слое с одновременной фиксацией степени их размягчения (усадки). Установка для определения электросопротивления и термопластических характеристик показана на рисунке 1.



1 – Углеродно-графитовая трубка; 2 – Медное обжимное кольцо; 3 – Водоохлаждаемая крышка; 4 – Водоохлаждаемый корпус; 5 –Алундовый стакан; 6 – Исследуемыйуголь; 7 – Защитная футеровка; 8 – Термопара; 9 – Нижний электрод; 10 – Трансформатор; 11 – Графитовое дно для алундового стакана; 12 – Верхний электрод; 13 – Водяное охлаждение; 14 –Груз; 15 – Рычаг; 16 – Индикатор нутрометрический часового типа.

Рисунок 1 - Печь Таммана (в разрезе).

Экспериментальная установка состоит из нагревательной печи, вмещающей в себя цилиндр (5) из электроизоляционного материала (алунд), рабочее пространство которого было заполнено исследуемым углем (6) высотой слоя 40 мм и крупностью 3-6 мм. Рабочий объем цилиндра ограничивался снизу неподвижнымугольно-графитовым токоподводящим электродом (9), напряжение к которым подавалось от трансформатора (10) с фиксированием тока и напряжения вольтамперметром. Через верхний подвижный угольно-графитовый электрод (12) на исследуемый материал оказывалось с помошью груза (14) давление, равное 0,4 кг/см². Сопротивление переходных контактных соединений исключается путем использования потенциометрического способа измерения падения напряжения на исследуемом участке, ограниченном потенциометрическими кольцами, с подключенным к ним вольтметром. С целью предотвращения появления микродуг между частицами, подаваемое напряжение должно составлять не более 1,5-2,0 В.

Экспериментальная установка состоит из нагревательной печи, вмещающей в себя цилиндр (5) из электроизоляционного материала (алунд), рабочее пространство которого было заполнено исследуемым углем (6) высотой слоя 40 мм и крупностью 3-6 мм.

Рабочий объем цилиндра ограничивался снизу неподвижным угольно-графитовым токоподводящим электродом (9), напряжение к которым подавалось от трансформатора (10) с фиксированием тока и напряжения вольтамперметром. Через верхний подвижный угольно-графитовый электрод (12) на исследуемый материал оказывалось с помощью груза (14) давление, равное 0,4 кг/см².

Удельное электрическое сопротивление рассчитывается по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| *ρ*= *R*×*S* *L* | (1) |

где R – сопротивление ;

 S – площадь поперечного сечения цилиндра;

 L – расстояние между верхним и нижним электродами.

Температура исследуемого материала замерялась непрерывно термопарой типа ВР 5-20, помещенной в отверстие цилиндра через нижний электрод. Скорость повышения температуры составляет 17-20 град/мин, что соответствует скорости нагрева шихты в электропечах. Изменение высоты слоя восстановителя фиксировалось индикатором (16).

Полученные результаты удельного электросопротивления представлены в таблице 6 и на рисунке 2.

Таблица 6 – Значения удельного электросопротивления кокса из угля месторождения «Кулан».

|  |  |
| --- | --- |
| Наименование | Кокс «Кулан» |
| t, 0C | УЭС, Ом\*см |
| 20 | 10,2 |
| 100 | 11,1 |
| 200 | 10,4 |
| 300 | 9,51 |
| 400 | 8,84 |
| 500 | 8,02 |
| 600 | 7,43 |
| 700 | 6,97 |
| 800 | 6,41 |
| 900 | 5,67 |
| 1000 | 4,28 |
| 1100 | 3,89 |
| 1200 | 2,56 |
| 1300 | 1,89 |

Рисунок 2 - УЭС кокса из угля месторождения «Кулан» в сравнении со стандартным доменным коксом

Результаты физико-химических исследований свойств кокса из угля месторождения «Кулан» представлены в таблице 7 в сравнении со свойствами доменного кокса.

Таблица 7 - Сравнительные технические характеристики доменного кокса и кокса из угля месторождения «Кулан»

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование | A, %(зольность) | V, %(выход летучих) | P, %(содержание фосфора) | Реакционная способность, см3/г·с | Удельное электросопро-тивление,Ом·см (200С) |
| Кокс «Кулан» | 56,15 | 2,72 | 0,015 | 7,53 | 10,2 |
| Доменный кокс | 12-14 | 0,5-1,0 | 0,06-0,08 | 0,5-0,7 | 4,31 |

Опытный кокс «Кулан», полученный способом термоокислительного коксования (таблица 9) превосходит доменный коксовый орешек по реакционной способности в 10-12 раз, удельному электросопротивлению более, чем в 2 раза, что благотворно скажется на производительности электропечей и удельном расходе электроэнергии при выплавке ферросплавов.

Содержание летучих веществ в углеродных восстановителях, используемых в электротермических производствах, находятся в пределах 3%. Такое содержание летучих веществ в восстановителе поддерживает стабильную работу колошника, минимизирует угар твердого углерода полукокса и, как следствие, обеспечивает максимальное использование углерода в восстановительной реакции.

Опытный кокс «Кулан», полученный способом термоокислительного коксования имеет ощутимо низкое содержание фосфора - 0,015%, что положительно скажется на конечном содержании фосфора в сплаве, при его использовании в качестве восстановителя.

Содержание серы в полученных коксах в пределах 0,4%, что сопоставимо с содержанием серы в используемых восстановителях. По указанным параметрам полученный кокс «Кулан» отвечает требованиям потребителей.

Также проведен сравнительный анализ физико-химических свойств кокса из угля месторождения «Кулан» и ряда других используемых восстановителей. В таблице 8 приведены основные физико-химические характеристики углеродных восстановителей.

Сравнительный анализ показывает, что, как восстановитель для выплавки ферросплавов, кокс из угля месторождения «Кулан» характеризуются высокими физико-химическими свойствами.

Реакционная способность кокса высока и уступает только ленинск-кузнецкому полукоксу, превосходя этот показатель остальных восстановителей в несколько раз. По уровню удельного электрического сопротивления кокс уступает только ленинск-кузнецкому полукоксу.

Таблица 8 - Физико-химические свойства восстановителей

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Кокс | Полукокслкзп | кокс«Кулан» |
| магнитогорский | западно-сибирский | заринский | кнр |
| Пористость, % | 44,2 | 43,4 | 44,7 | 51,0 | 38,0 | 17,35 |
| Реакционнаяспособность, мл/г∙с | 0,38 | 0,50 | 0,58 | 1,70 | 8,02 | 7,53 |
| УЭС (по кл.3-6мм, р=0,2 кг/см2 ) Ом∙см | 2,4 | 3,9 | 3,8 | 4,9 | 9,31·104 | 10,2 |

Испытания по определению физико-механических свойств полученного кокса проведены согласно:

ГОСТ 2093-82 (СТ СЭВ 2614-80) Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава [19];

ГОСТ 9434-75 Кокс каменноугольный. Классификация по размеру кусков [20];

ГОСТ 4790-80 (СТ СЭВ 3828-82) Топливо твердое. Метод фракционного анализа [21];

ГОСТ 5954.1-91 (ИСО 728-81) Кокс. Ситовый анализ класса крупности 20 мм и более [22];

ГОСТ 5954.2-91 (ИСО 2325-86) Кокс. Ситовый анализ класса крупности менее 20 мм [23];

ГОСТ 9521-90 Угли каменные. Метод определения коксуемости. (Определение структурной прочности) [24].

Усредненный фракционный состав кокса приведен в таблице 9. Содержание класса менее 5 мм в испытанной пробе составляет 3,94 %, и практически не содержит фракции выше 30 мм.

Последнее обстоятельство позволяет исключить его дробление и, как следствие, образование дополнительного количества мелочи. Выход класса 5-30 мм находится на уровне 96,05 %, причем большую часть составляет полукокс класса 10-30 мм, что способствует стабильной работе руднотермической печи.

Таблица 9 – Фракционный состав кокса из угля месторождения «Кулан»

|  |
| --- |
| Класс кокса, мм |
| 0-5 | 5-10 | 10-30 |
| Выход фракций, % |
| 3,94% | 6,63% | 89,42% |

В металлургической практике для оценки качества кокса используют показатель структурной прочности.

Структурную прочность восстановителей оценивали по выходу класса >1мм после совместного вращения восстановителя класса 3-6 мм, объемом 50 мл и 5 стальных шаров диаметром 15,08 мм, в течение 40 минут, со скоростью 25 об/мин., согласно гост 9521.

В таблице 10 приведены результаты исследования структурной прочности полукокса и углеродистых восстановителей, применяющихся на ферросплавных заводах в настоящее время. Структурная прочность составляет 85,65% и выше уровня в сравнении с остальными восстановителями и удовлетворяет требования к восстановителям в производстве ферросплавов.

Таблица 10 - Структурная прочность восстановителей

|  |  |
| --- | --- |
| Восстановитель | Структурная прочность, % |
| Коксовый орешек | 84,2 |
| Кокс КНР | 74,6 |
| Полукокс лкзп | 78,5 |
| Кокс «Кулан» | 85,65 |

Таким образом, исходя из полученных результатов испытаний, как восстановитель для выплавки ферросплавов, полукокс характеризуется высокими качественными показателями. Высокая структурная прочность кокса в сравнении с остальными восстановителями является хорошей предпосылкой для применения в качестве восстановителя в руднотермических печах.

Сравнительные данные по физико-механическим свойствам показывают, что полукокс практически не уступает восстановителям, применяющимся в настоящее время в производстве ферросплавов. Фракционный состав, представленный классами 5-30 мм - 96,05%, и структурная прочность 85,65% соответствуют требованиям, предъявляемым к коксу для электротермии.

На основании физико-химических и физико-механических свойств выработаны общие требования, предъявляемые к качеству полукокса для выплавки ферросплавов. Определены такие показатели качества, как реакционная способность, удельное электросопротивление, структурная прочность, технический состав, массовые доли общей серы и фосфора и гранулометрический состав.

Общие требования к качеству кокса для выплавки ферросплавов приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Общие требования к качеству кокса для выплавки ферросплавов.

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели качества |  |
| Гранулометрический состав, мм | 5-30 |
| Структурная прочность, %, не менее | 45-55 |
| Удельное электросопротивление (УЭС при 20°С), ом∙см, не менее | 3-5 |
| Реакционная способность, см3/г∙с, не менее | 0,5 |
| Выход летучих веществ, % | 2-20 |
| Влажность, % | 2-7 |
| Зольность, % | 10-50 |
| Содержание серы, % | 0,1-0,5 |
| Содержание фосфора, % | 0,01-0,10 |

**5 Техническая и экономическая оценка эффективности полукокса при электротермии ферросплавов**

Требования к технологическим показателям углеродистого восстановителя для производства ферросплавов, сформулированные в предыдущей главе, являются универсальными для любого процесса, основанного на карботермическом восстановлении оксидов рудного сырья. В то же время, специфичные характеристики кокса из угля месторождения «Кулан» представляют особый интерес для выплавки комплексных ферросплавов применяемых в качестве раскислителя, либо лигатуры, так как полученный кокс имеет большое содержания кремния и алюминия в зольной части, так необходимых для этих комплексных сплавов.

Кроме того, кокс полученный термоокислительным способом имеет существенно меньшую стоимость в сравнении с такими широко применяемыми материалами, как коксик-орешек и древесный уголь. Учитывая, что массовая доля восстановителя в составе шихты может достигать 30% можно ожидать существенного снижения себестоимости ферросплава при внедрении в производство кокса, полученного термоокислительным способом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХИСТОЧНИКОВ

1 Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.

2 Серов Г.В., Мизин В.Г. – «Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов». Кемерово: КЗФ, 1967. – 259 с.

3 Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов – М.: СП Интермет – Инжиниринг, 1999. – 764 с.

4 Ферросплавная металлургическая компания. [www.interferrum.kz](http://www.interferrum.kz). 04.12.2019.

5 ТОО «Поблужский ферроникелевый комбинат» [www.pfk.com.ua](http://www.pfk.com.ua). 04.12.2019.

6 Онусайтис Б.А. Образование и структура каменноугольного кокса. М.: АН СССР, 1960. 420 с.

7 гроскинский О. Руководство по коксованию. пер. с нем. - М.: металлургия, 1966. t. 1. - 406 с.

8 щедровицкий я.с. высококремнистые ферросплавы. – Свердловск: металлургиздат, 1961. - 256 с.

9 кадарметов х.н. производство углеродистого феррохрома: Обзорная информация. – М.: ЦНИИ и ТЭИ, 1983. № 1. – 28 с.

10 ГОСТ 23083-78 Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Методыотбора и подготовки проб для испытаний.

11 ГОСТ 10538-87 (СТ СЭВ 5776-86) Топливо твердое. Методы определения химического состава золы.

12 ГОСТ 6382-2001 (ИСО 562-98, ИСО 5071-1-97) Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ.

13 ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) Топливо минеральное. Методы определения зольности.

14 ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81) Методы определения влаги.

15 ГОСТ 27589-91 (ИСО 687-74) Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе.

16 ГОСТ 10220-82 Кокс каменноугольный. Методы определения плотности и пористости.

17 ГОСТ 10089-89 Кокс каменноугольный. Метод определение реакционной способности.

18 ГОСТ 4668-75 Материалы углеродистые. Метод измерения удельного электрического сопротивления.

19 ГОСТ 2093-82 (СТ СЭВ 2614-80) Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава.

20 ГОСТ 9434-75 Кокс каменноугольный. Классификация по размеру кусков.

21 ГОСТ 4790-80 (СТ СЭВ 3828-82) Топливо твердое. Метод фракционного анализа.

22 ГОСТ 5954.1-91 (ИСО 728-81) Кокс. Ситовый анализ класса крупности 20 мм и более.

23 ГОСТ 5954.2-91 (ИСО 2325-86) Кокс. Ситовый анализ класса крупности менее 20 мм.

24 ГОСТ 9521-90 Угли каменные. Метод определения коксуемости. (Определение структурной прочности)

**ПРИЛОЖЕНИЯ**