

На правах рукописи

УЛЬЕВА Гульнара Анатольевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СПЕЦИАЛЬНЫХ ВИДОВ КОКСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ  
ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ**

Специальность

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Карагандинском государственном индустриальном университете (г. Темиртау, Республика Казахстан) и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург, Россия)

Научный руководитель: Ким Василий Анатольевич,  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Дмитриев Андрей Николаевич,  
доктор технических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург),  
главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов

Гилева Лариса Юрьевна,  
кандидат технических наук, доцент,  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (г. Екатеринбург),  
доцент кафедры «Металлургия железа и сплавов»

Ведущая организация: ОАО «Уральский институт металлов»,  
(г. Екатеринбург)

Защита состоится «25» октября 2013 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал Ученого Совета института материаловедения и металлургии, аудитория Мт-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан «    » сентября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор

Карелов С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Ускорение научно-технического прогресса и подъем на качественно новый технический уровень электротермического производства высококремнистых сплавов неразрывно связаны с подбором недефицитных углеродистых восстановителей, обеспечивающих эффективность технологического процесса и требуемое качество металла. В настоящее время Казахстан имеет все предпосылки для создания на своей территории производства технического кремния с организацией полного технологического цикла. Однако, крайняя ограниченность лесных массивов, не позволяющая создать в стране собственное производство древесного угля, являющегося базовым углеродистым восстановителем при выплавке высококачественных сортов кремния, требует поиска новых технических решений.

Известно, что к рудной части и восстановителям при выплавке кремния предъявляют высокие требования, особенно по чистоте примесей. Традиционно используемые в качестве восстановителей углеродистые материалы: древесные и каменные угли, кокс, нефтяной кокс, а также торфяные брикеты и торфяной кокс, антрацит, полукокс различны по свойствам, особенно по структуре и по ряду причин не всегда могут применяться для производства кремния.

Особое место в Казахстане занимают длиннопламенные угли Шубаркольского месторождения. Их малая зольность, возможность добычи открытым способом, мощность пластов, чистота по сере и фосфору, близость бассейна к промышленным предприятиям послужили причиной изыскания экономически выгодных способов превращения их в сырье с получением специальных видов кокса. При этом существующие спецкокссы по структуре и свойствам, методам управления технологическим процессом во взаимосвязи с химическим составом и техническими характеристиками указанных восстановителей недостаточно систематизированы. Последние необходимо рассматривать с особенностями пористой структуры, так как ее развитость обуславливает, в конечном итоге, химическую активность восстановителя и удельное электросопротивление. Та-

ким образом, создание альтернативных видов восстановителей и их использование для технологии выплавки кремния с целью сокращения расхода древесного угля или полного его исключения из технологического процесса производства кремния является актуальной проблемой.

**Цель работы:** Исследование физико-химических характеристик, совершенствование технологии получения специального вида кокса и его использование для выплавки технического кремния.

**Задачи исследований:**

1. Выявить особенности микроструктуры спецкокса.
2. Выполнить сравнительный анализ различных методов определения пористости спецкокса.
3. Определить оптимальные технологические параметры процесса получения спецкокса с развитой пористой структурой.
4. Провести опытные испытания технологии выплавки кремния с использованием нового вида спецкокса – рексила.

**Методика исследований.**

Работа выполнена с использованием современных методов исследования физико-химических свойств материалов и металлургических процессов: микроструктура восстановителей изучена с применением электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-5910; фазовый состав – рентгенофазовым анализом на дифрактометре рентгеновском ДРОН-3; термогравиметрия – дифференциально-термическим анализом на дериватографе DERIVATOGRAPH Q-1500D; пористость – ртутной порометрией на ртутном порозиметре AutoPore IV 9500; удельная поверхность – методом низкотемпературной адсорбции на газоанализаторе TriStar II; реакционная способность – по ГОСТ 10089-89.

**Достоверность** полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик анализа технологических исследований и обеспечивается воспроизводимостью данных на этапах лабораторных, укрупненно-лабораторных и опытно-промышленных исследований.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- результаты исследования структуры различных видов восстановителей;
- новые представления о закономерностях формирования поровой структуры спецкоксов во взаимосвязи их со скоростью нагрева угля в области температур его деструкции;
- результаты испытаний по определению критической скорости нагрева угля, выше которой начинается процесс интенсивного порообразования;
- результаты опытных испытаний технологии выплавки кремния с использованием нового вида спецкокса (рексила).

**Научная новизна:**

1. Рассмотрена поровая структура коксов и спецкоксов, полученных соответственно из спекающихся и неспекающихся углей. Показано, что для спецкокса развитость поровой структуры в основном определяется скоростью нагрева угля в области температур его деструкции.
2. Установлена динамика изменения структуры спецкокса в зависимости от скорости нагрева угля в диапазоне температур его деструкции ( $350\div 550^{\circ}\text{C}$ ).
3. Экспериментально установлена критическая скорость нагрева ( $10\div 15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), выше которой происходит преимущественное формирование высокопористой структуры спецкокса.

**Практическая значимость работы:**

1. Предложены рациональные методы определения пористости спецкокса.
2. Выявлены закономерности формирования пористой структуры восстановителей, получаемых из неспекающихся углей.
3. Установлены оптимальные технологические параметры процесса получения спецкокса с развитой пористой структурой.
4. Установлены оптимальные соотношения восстановителей в составе шихты при выплавке кремния. Показано, что при 80% рексила (по  $C_{\text{ТВ}}$ ) достигаются наибольшие значения по производительности, степени извлечения и содержанию кремния в металле.

5. Показана эффективность применения нового вида спецкокса – рексила для выплавки кремния, исключая использование в составе шихты дефицитного древесного угля.

### **Апробация работы.**

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Современные проблемы инновационных технологий в образовании и науке» (Казахстан, г. Чимкент, 2009 г.); 7-ой Юбилейной международной научно-технической конференции «Энергетика, телекоммуникации и высшее образование в современных условиях» (Казахстан, г. Алматы, 2010 г.); IV Международной конференции «Инновационные идеи и технологии – 2011» (Казахстан, г. Алматы, 2011 г.); Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина (Россия, г. Москва, 2012 г.); XIII Всемирном конгрессе ферросплавщиков (Казахстан, г. Алматы, 2013 г.); Международная конференция «Modern Science: Problems and Perspectives» (США, г. Лас-Вегас, 2013 г.).

### **Личный вклад автора.**

Научно-теоретическое обоснование, подготовка и непосредственное участие в проведении исследований, анализе, обобщении и обработке полученных результатов, в подготовке научных публикаций.

### **Публикации.**

По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных работ, из них: 2 статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 9 статей в других журналах и сборниках научных трудов.

### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Материал изложен на 123 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков, 24 таблицы, 15 приложений. Библиографический список включает 94 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** освящена сущность изучаемой проблемы по диссертационной работе, обоснована актуальность темы, сформулирована цель, показаны новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** проведен анализ данных о видах твердых углеродистых восстановителей, полученных различными способами и применяемых в электротермических процессах (нефтекокс, спецкокс «Сары-Арка» (назван по месторождению), спецкокс «ХМИ» (технология получения этого вида кокса была разработана в Химико-металлургическом институте), карбонизат, древесный уголь) в сравнении с доменным коксом; физико-химических свойствах указанных восстановителей. В таблице 1 приводятся технические показатели неспекающегося шубаркольского длиннопламенного угля, в таблице 2 – физико-химические свойства восстановителей, полученных из неспекающегося угля.

Таблица 1 – Технические показатели неспекающегося шубаркольского длиннопламенного угля

№	Показатели	Обозначение	Значение
1.	Влага общая, %	$W_t^r$	14,500
2.	Зольность, %	$A^d$	5,000÷13,000
3.	Выход летучих веществ, %	$V^{daf}$	43,500
4.	Высшая теплота сгорания, МДж/кг	$Q_i^{daf}$	30,140
5.	Низшая теплота сгорания, МДж/кг	$Q_i^r$	22,400
6.	Общая сера, %	$S_t^d$	0,500
7.	Углерод, %	C	76,990
8.	Водород, %	H	5,350
9.	Азот, %	N	1,480
10.	Кислород, %	O	15,300
11.	Фосфор, %	P	0,015

Особое внимание уделено сравнению данных по наиболее важному свойству углеродистых восстановителей – реакционной способности коксов. Показано, что существующие методы ее оценки, в том числе и стандартизованные, не решают в полной мере проблему достоверной оценки восстановителей с широким диапазоном размеров пор. В этой связи правомерен и актуален поиск рацио-

нальных методов определения реакционной способности восстановителей, используемых в электротермии.

Таблица 2 – Физико-химические свойства углеродсодержащих восстановителей

Вид кокса	Доменный кокс	Нефтекокс	Древесный уголь	Спецкокс Сары-Арка	Спецкокс (технологии ХМИ)	Карбонизат
Крупность, мм	20,0÷60,0	8,00÷30,00	Менее 100,00	5,0÷40,0	5,0÷25,0	5,0÷40,0
Сернистость, %	До 1,5	1,00÷1,50	<1,00	<1,0	<1,0	0,4
Зольность, %	12,8÷15,5	0,11	1,96	6,0÷10,0	6,0÷10,0	2,0÷5,0
Выход летучих веществ, %	0,8÷1,2	7,90	17,49	4,0÷7,0	4,0÷10,0	1,0÷3,5
Структурная прочность, %	83,4÷87,6	71,00	40,00	67,4	65,0	68,0÷72,0
Влажность, %	До 4,0	4,20	12,20	15,0÷20,0	<4,0	<4,0
Ств, %	83,0	88,00	73,00	88,0	81,0	92,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	<0,1	2,00	16,70	3,0	6,8	12,4
Пористость, %	35,0	16,00÷25,00	79,00÷83,00	22,0÷25,0	30,0÷40,0	45,0÷50,0

**Во второй главе** изложены результаты экспериментальных исследований закономерностей формирования структуры спецкокса во взаимосвязи со скоростью нагрева неспекающегося угля.

Для обеспечения лучших металлургических свойств восстановителей, используемых в электротермии, необходимо сформировать структуру с развитой, сообщающейся системой пор, что создает комплекс транспортных артерий, обеспечивающих доступ окислительного реагента вглубь куска углеродистого восстановителя, так как пористость определяет такие важные металлургические характеристики, как удельное электросопротивление и реакционная способность. В этой связи экспериментально изучено влияние скорости нагрева на формирование пористой структуры путем проведения серии лабораторных испытаний по получению спецкокса при различных скоростях нагрева угля (от 2 до 360°С/мин).

Показано, что при получении специального вида кокса из слабоспекающихся и неспекающихся углей необходимо учитывать возможность заметного влияния скорости нагрева угля на структуру и свойства спецкокса. При этом важной задачей является определение граничных значений скоростей нагрева, при которых происходит преимущественное развитие того или иного механизма формирования структуры спецкокса.

Структура спецкокса, полученного при медленных скоростях нагрева (менее  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), характеризуется высокой плотностью, наблюдаются неспекшиеся части угля, разделенные трещинами. При этом в теле кокса образуются отдельные несплошности (пустоты), располагаемые, как правило, на границе зерен и слоев исходного угля (рисунок 1). Структура спецкокса в целом неоднородна.

При более высоких скоростях коксования, более  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  начинают исчезать границы между частицами угля, сохраняющиеся вплоть до скорости нагрева  $22\div 25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (рисунок 2). Процесс порообразования наиболее заметно проявляется при скорости нагрева  $15\div 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , при этом сам образец не меняет своих размеров, появляются незаполненные промежутки между зернами и поры характеризуются сложной формой и имеют оплавленные края. Также в структуре кокса в отдельных местах сохраняются межкусковые трещины, но уже в целом в структуре начинается проявление однородности.

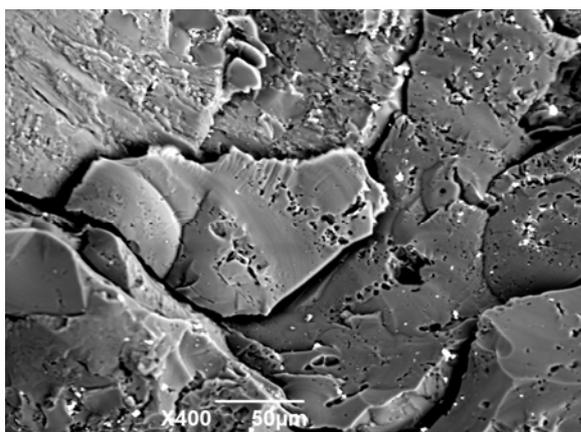


Рисунок 1. Фрактографическая микроструктура спецкокса, скорость коксования до  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , 400x

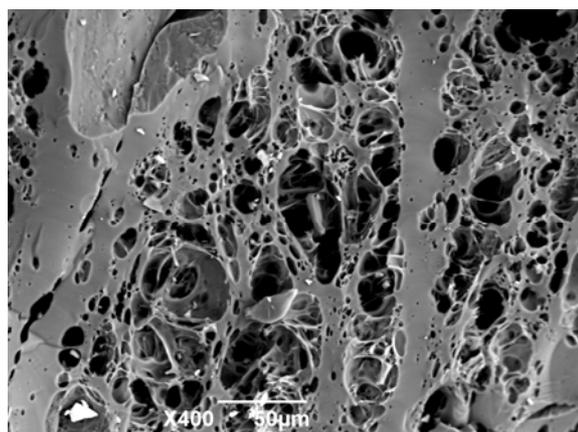


Рисунок 2. Фрактографическая микроструктура спецкокса, скорость коксования  $14,2\div 22,6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , 400x

Отмеченная закономерность хорошо прослеживается при скорости нагрева  $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и более (рисунок 3), где заметным образом развивается процесс внутризернового порообразования с формированием пор округлой формы с сужающимися каналами. Можно видеть, что при рассмотренных скоростях нагрева структура кокса характеризуется высокоразвитой системой пор. Форма пор становится округлой, стенки пор тонкие, ровные. В данном случае структура подобна гомогенной вспененной массе.

Структурные характеристики спецкоксов определяют их восстановительные свойства. На основе фрактографических данных были рассчитаны средний размер пор и толщина межпоровых стен (таблица 3).

Как следует из таблицы 3, с повышением скорости нагрева уменьшается средний размер пор, стенки пор утончаются. Причем, средний размер пор уменьшается, а их количество увеличивается. Спецкокс получается мелкопористым, тонкостенным и характеризуется системой сложных сообщающихся ориентированных пор.

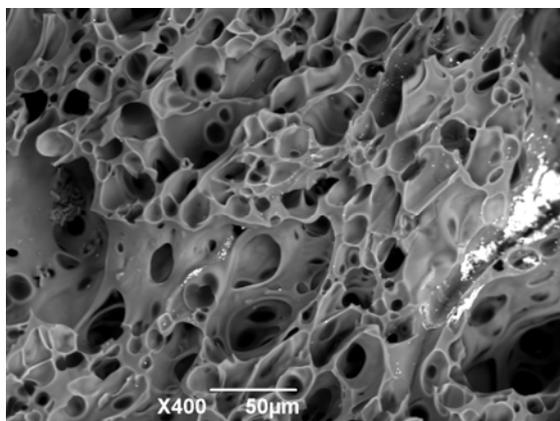


Рисунок 3. Фрактографическая микроструктура спецкокса, скорость коксования более  $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , 400х

Таблица 3 – Параметры микроструктуры спецкокса в зависимости от скорости нагрева

Интервал скорости нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	Средний размер пор, $\mu\text{к}$	Толщина межпоровых стен, $\mu\text{к}$
до 10	24,93	10,87
15÷30	17,29	6,45
30÷50	14,73	5,00
более 50	12,58	3,96

Таким образом, из рассмотренных данных следует, что критической скоростью нагрева можно считать скорость нагрева в 10°С/мин. При этой скорости начинает формироваться пористая структура спецкокса. При этом развитие пористости связано с газопроницаемостью и зависит от вспучиваемости пластической массы угля. Спецкокс представляет собой хорошо сплавленный материал с порами правильной формы и гладкими межпоровыми стенками; в целом структура его однородна.

Помимо того, что скорость нагрева влияет на формирование конечной структуры твердого восстановителя, она также оказывает заметное влияние на его физико-химические свойства. В таблице 4 приведены данные о свойствах одной из разновидностей спецкокса – рексила (название состоит из двух слов «reduction» – восстановление, «silicium» – кремний).

Из таблицы 4 следует, что с повышением скорости нагрева возрастет скорость газификации, следовательно, и реакционная способность рексила, а удельная поверхность и йодовое число (сорбционная способность по йоду) увеличиваются до некоторого значения, а затем уменьшаются. Можно видеть, что методы определения реакционной способности по ГОСТ 10089-89 и методу газификации в зависимости от скорости нагрева коррелируют. Но они не коррелируют с методом определения реакционной способности по химическому составу золы кокса.

Таблица 4 – Данные о технических показателях спецкокса в зависимости от скорости нагрева

Интервал скорости нагрева, °С/мин	Реакционная способность, см <sup>3</sup> /(г·с) (по СО <sub>2</sub> , ГОСТ 10089-89)	Реакционная способность по составу золы, %	Скорость газификации, г/мин	Йодовое число, %	Удельная поверхность по йодовому числу, м <sup>2</sup> /г
до 10	1,22	18,47	0,005	2,20	14,07
15÷30	4,25	18,99	0,017	5,75	36,80
30÷50	4,32	18,73	0,020	5,10	32,63
более 50	4,77	19,66	0,024	5,04	32,25

**В третьей главе** приведены результаты исследований поровой структуры различных видов восстановителей.

Показано, что наиболее приемлемым методом определения поровой структуры специальных видов кокса, получаемых из неспекающихся углей, является метод электронной микроскопии (растровой). Данный метод не требует специальных установок и методик по предварительной пробоподготовке образцов и характеризуется полной передачей общего вида реальной поровой структуры образца и морфологии его поверхности. Этот метод можно считать наиболее информативным методом на современном этапе.

Выполнена сопоставительная оценка различных методов определения пористости восстановителей (таблица 6). В частности показано, что пористость, определенная косвенными методами по ртутной порометрии и ГОСТ 10220-82, совпадает со значениями пористости, определенной ускоренным методом.

Таблица 6 – Характеристики пористой структуры рексила, определенные различными методами

Метод	Пористость, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Плотность, г/мл	Средний диаметр пор	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Ртутная порометрия	36,14	15,2950	1,367	117,28 мк	-
Низкотемпературная адсорбция	-	12,6738	-	9,75 Å	0,0028
Электронная микроскопия	-	-	-	14,96 мк	-
ГОСТ 10220-82:					
- дистиллированная вода	36,74	1,0344	1,034	-	-
- спирт этиловый	23,46	-	0,887	-	-
- четыреххлористый углерод	20,00	-	1,873	-	-
- бензол	15,90	-	0,908	-	-
- толуол	23,40	-	0,941	-	-
- ацетон	20,08	-	0,875	-	-
- йод	4,50	36,8000	1,148	-	-
- керосин	9,29	-	1,003	-	-
Ускоренный метод	36,33	-	-	-	-

Примечание: «-» – невозможно определить данный параметр.

Определена удельная внутренняя поверхность пор спецкокса (рексила), которая была рассчитана также несколькими методами (таблица 7).

Согласно данным таблицы 7, с ростом скорости нагрева угля удельная внутренняя поверхность пор спецкокса увеличивается. Как видно, при использовании метода ртутной порометрии получены невысокие значения удельной поверхности, так как данный метод пригоден для определения этой характеристики у крупнопористых материалов. Можно видеть, что метод низкотемператур-

ной адсорбции способен дать адекватное качественное отображение реальной внутренней поверхности спецкокса. В тоже время по абсолютному уровню определяемой величины наиболее достоверным методом оценки удельной поверхности является метод по йоду, который может применяться для определения этой характеристики тонкопористых материалов, так как учитывает поры малых размеров.

Таблица 7 – Результаты определения удельной поверхности рексила в зависимости от скорости нагрева

Метод определения	Удельная поверхность	
	медленный нагрев (до 10°С/мин)	быстрый нагрев (более 10°С/мин)
Низкотемпературная адсорбция, м <sup>2</sup> /г	0,14	12,67
Ртутная порометрия, м <sup>2</sup> /г	6,55	15,30
Сорбционная способность по йоду, м <sup>2</sup> /г	33,27	36,80

**В четвертой главе** были исследованы восстановительная способность и удельное электросопротивление рексила, полученного в промышленных условиях по скорректированной технологии (термоокислительная карбонизация угля протекает со скоростью его нагрева 30÷50°С/мин), в сравнении с другими твердыми восстановителями.

Выполнен термогравиметрический анализ системы оксид железа-рексил при помощи дериватографа марки «DERIVATOGRAPH Q-1500D» с линейным подъемом температуры от 20 до 1000°С со скоростью 10°С/мин в инертной атмосфере (аргон). Для получения сопоставительной оценки восстановительной способности были также рассмотрены системы с образцами доменного кокса и графита в смеси с гематитом.

По полученным дериватограммам установлено, что в рассмотренном температурном интервале доменный кокс не проявляет себя как восстановитель, не наблюдаются проявления эндо- или экзопиков. Небольшая убыль по массе происходит в образце с графитом. В тоже время при нагреве в инертной среде шихты с участием рексила происходит интенсивное восстановление железа, сопровождаемое образованием новых устойчивых фаз.

Таким образом можно сделать вывод, что графит является восстановителем, проявляющим активность при достижении температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ , в то время как рексил начинает реагировать в смеси с гематитом уже при температурах около  $600^{\circ}\text{C}$ . То есть при использовании рексила в качестве восстановителя эффективное взаимодействие наступает при более низких температурах, что будет способствовать экономии электро- и энергозатрат.

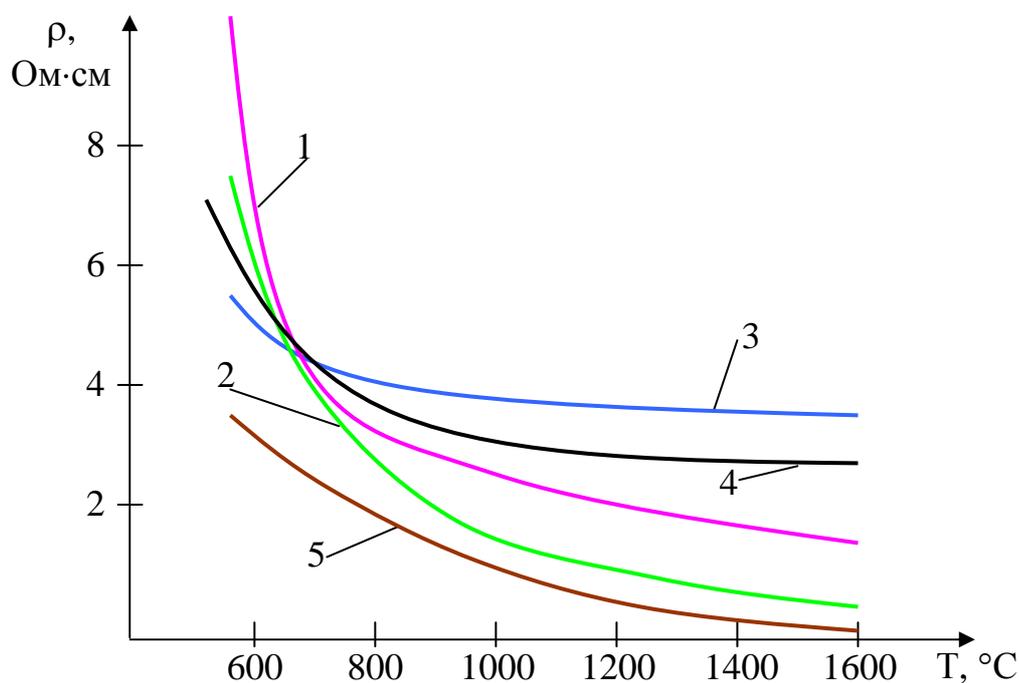
В соответствии с данными рентгенофазового анализа, выполненного на рентгеновском приборе ДРОН-3, выявлено, что заметного восстановления в шихте с доменным коксом не произошло, в шихте с графитом обнаружены проявления вюстита, а в шихте с рексилом восстановление произошло до металлического железа.

На основе полученных дериватограмм были рассчитаны кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов (скорость реакции, энергия активации, порядок реакции, доля прореагировавшего вещества). Так, из расчетных данных энергии активации реакций восстановления следует, что процессы восстановления протекают в кинетическом режиме реагирования и приемлемы для ферросплавных реакций.

Важной характеристикой шихтовых материалов для карботермических процессов получения кремнистых сплавов является удельное электросопротивление (УЭС). УЭС твердых восстановителей измеряли в диапазоне  $25\div 1600^{\circ}\text{C}$  по методике, разработанной в ИМЕТ УрО РАН (рисунок 4).

Значения УЭС представленных материалов существенно различаются при низких температурах. Электросопротивление древесного угля в начальный момент опыта заметно выше, чем у рексила, а также спецкокса «ХМИ». УЭС нефтяного кокса также выше, чем у рексила и спецкокса «ХМИ». Однако с ростом температуры значение УЭС всех материалов снижается, причем наиболее сильно это проявляется у древесного угля. Так, в интервале температур от комнатной до  $700^{\circ}\text{C}$  электросопротивление древесного угля снижается на 3 порядка, а нефтекокса и рексила уменьшается в 30 и в 4 раза соответственно.

При  $650\div 700^\circ\text{C}$  удельное электросопротивление всех исследованных восстановителей выравнивается. С дальнейшим ростом температуры наблюдается монотонное уменьшение электросопротивления всех восстановителей. Причем при температурах развития кремневосстановительных реакций ( $1600^\circ\text{C}$ ) наблюдается неоспоримое преимущество рексила перед другими восстановителями, например, УЭС древесного угля составляет 1,32, а рексила 3,67 Ом·см. Удельное электросопротивление доменного кокса приводится для сравнения; видно, что значение его УЭС самое низкое и при  $1300^\circ\text{C}$  и выше уровни последнего и нефтяного кокса совпадают.

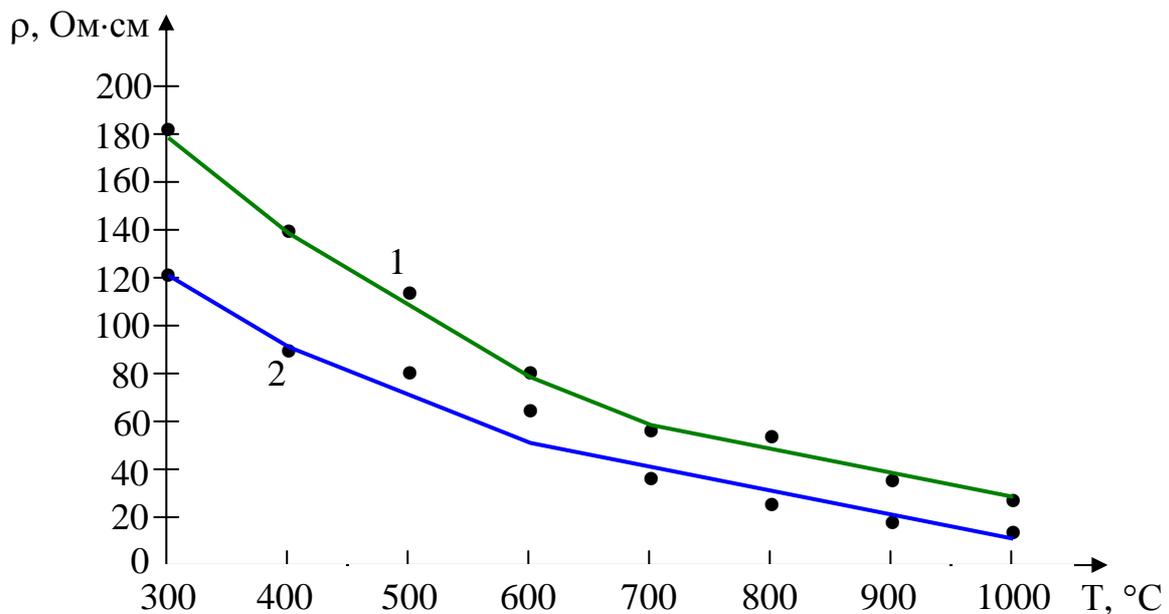


1 – древесный уголь; 2 – нефтяной кокс; 3 – рексил;  
4 – спецкокс «ХМИ»; 5 – доменный кокс

Рисунок 4. Зависимость электросопротивления восстановителей от температуры

Удельное электросопротивление восстановителя определяет электропроводность шихтовой композиции, от которой зависят глубина посадки электродов в печи, расход электроэнергии и другие показатели технологического процесса. Поэтому важным представляется рассмотрение УЭС шихты, содержащей различные виды восстановителей. Так, на рисунке 5 представлен график темпера-

турной зависимости удельного электросопротивления шихты с рексилем (80%) и шихты с древесным углем и щепой. Можно видеть, что шихта с древесным углем характеризуется меньшим значением УЭС во всем исследованном диапазоне температур. При комнатной температуре рексил отличается пониженным удельным электросопротивлением по сравнению с древесным углем, однако шихта с рексилем при температуре выше 300°C превосходит шихту с древесным углем по значениям УЭС. Смешение восстановителя рексила с кварцитом сопровождается повышением электросопротивления данной шихтовой композиции. Можно полагать, что в данном случае возрастает контактное электросопротивление между углеродистым материалом и кварцитом из-за наличия в шихте рексила, имеющего высокую пористость.



1 – шихта (кварц + рексил 80% + уголь 20%);  
2 – шихта (кварц + древесный уголь 50% + щепа 15÷30%)

Рисунок 5. Изменение удельного электросопротивления шихт с рексилем (1) и древесным углем (2) в зависимости от температуры

На рисунке 6 приведена микроструктура промышленного образца рексила, полученного из длиннопламенного шубаркольского угля по скорректированной технологии, с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-5910, в таблице 8 приводятся параметры его поровой структуры, а в таблице 9 – технический анализ.

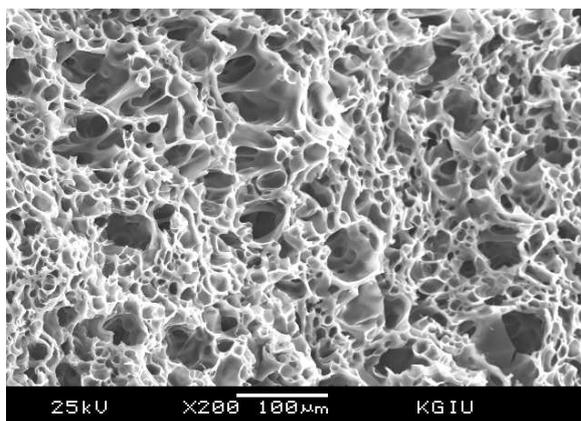


Рисунок 6. Микроструктура рексила, 200х

Как видно, наблюдаемая структура промышленного образца рексила включает поры разных размеров и сложных форм, разделенных разнообразными по геометрии межпоровыми стенками (рисунок 6). Поры переходят одна в другую, сливаются в общее пространство и образуют систему непрерывных коридоров в основном веществе. По своей форме они приближаются к сферическим образованиям, соединяемых более узкими, чем их диаметры, переходами в сложные, глубоко разветвленные системы. Структура рексила в целом изотропна, однородна, тонкопористая. То есть высокоскоростной термоокислительный пиролиз неспекающегося угля при скоростях нагрева  $30\div 50^\circ\text{C}/\text{мин}$  способствует формированию развитой тонкопористой структуры с преимущественным образованием переходных сообщающихся пор, что приводит к повышению реакционной способности, являющейся одним из важных свойств восстановителей, применяемых в электротермических процессах.

Таблица 8 – Характеристика микроструктуры промышленного образца рексила,  $\mu\text{м}$

Размер пор		Средний размер пор	Средняя толщина межпоровых стенок
вдоль	поперек		
18,12	11,01	14,57	4,22

Таблица 9 – Характеристика рексила

Химический состав золы, %						Технический анализ, %			
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>ТВ</sub>	A <sup>d</sup>	W <sup>p</sup>	V <sup>d</sup>
48,06	7,32	18,62	2,00	2,78	0,460	94,34	4,03	1,64	1,63

По уровню содержания вредных примесных элементов (S, P) рексил сопоставим с древесным углем (количество примесей, вносимых на 100 кг углерода,

у рексила составляет 2,8%, что сопоставимо с 1,8÷5,0% у древесного угля). В то же время по содержанию твердого углерода рексил существенно превосходит древесный уголь (92%). Структурная прочность у рексила выше (72÷75%), чем у древесного угля, но ниже чем у нефтяного кокса. Реакционная способность, определенная по ГОСТ 10089-89, составляет  $4\div 8 \frac{см^3}{г \cdot с}$ .

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований установлено, что полученный по скорректированной технологии рексил из неспекающегося угля обладает улучшенными металлургическими свойствами (таблица 10).

Таблица 10 – Сравнительные металлургические характеристики углеродсодержащих восстановителей

Восстановитель	Средний размер пор, мк	Реакционная способность, $\frac{см^3}{г \cdot с}$	Удельное электросопротивление, ρ, Ом·см (при 1600°С)
Доменный кокс	170,73	0,27	0,32
Нефтяной кокс	313,51	0,31	0,45
Древесный уголь	15,10	8,00÷12,00	1,32
Спецкокс «Сары-Арка»	9,90 (средний поперечный размер трещин)	1,00÷1,50	1,83
Спецкокс (технология ХМИ)	21,30	1,50÷4,00	2,70
Карбонизат	18,88	1,50÷4,00	3,32
Рексил	14,57	4÷8	3,67

**В пятой главе** приведены результаты укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке технического кремния с использованием опытной партии нового вида восстановителя – рексила (см. табл.9).

При подборе шихтовых материалов были рассмотрены свойства рудного сырья для выплавки технического кремния (жильные кварцы, кварцевые пески, кварциты и кварцитовидные песчаники), проведено сравнение восстановителей, требований к ним и их физико-технологические свойства с целью обоснованного выбора для проведения опытных испытаний.

Выплавка технического кремния в укрупнено-лабораторных условиях проведена в открытой рудотермической печи мощностью 200 кВт·А непрерывным методом с периодическим выпуском расплава. В качестве рудного материала использовался кварц месторождения «Актас» (Казахстан) фракции 10÷25 мм. Разогрев электропечи производили в течение 12 часов. Плавка в печи проводилась непрерывно, с периодической загрузкой шихтовых материалов по мере их проплавления. Выпуск продуктов плавки – периодический, через каждые 2 ч.

Опытная кампания состояла из следующих этапов (таблица 11):

1. Базовый период: выплавка технического кремния стандартных марок с использованием шихтовой навески (древесный уголь+каменный уголь+щепа+кварц), применяемой на ТОО «Силициум Казахстан».

Таблица 11 – Техничко-экономические показатели опытной кампании

Показатели	Период испытаний			
	1 (базовый)	2	3	4
Шихта, кг: Кварц	10,0	10,0	10,0	10,0
Древесный уголь	3,8	-	-	-
Рексил	-	3,0	4,1	5,1
Уголь шуб.	3,3	4,0	1,6	-
Щепа	3,3	-	-	-
Степень извлечения кремния, %	77,0	81,0	91,0	76,0
Производительность, кг/час	2,7	2,9	3,3	2,5
Содержание кремния среднее, %	96,5	97,2	97,8	96,4
Удельный расход электроэнергии, МВт·ч/т	15,53	16,34	14,95	16,84

2. Отработка состава шихты без древесного угля и щепы путем их замены на рексил и каменный уголь (доля рексила 60% по  $C_{ТВ}$ ).

3. Отработка состава шихты с увеличенной долей рексила (до 80% по  $C_{ТВ}$ ).

4. Выведение из состава шихты каменного угля и отработка 2-х компонентной шихты (кварц и 100% рексила).

В течение базового периода было переработано около 300 кг кварца, получено 116,0 кг кремния следующего усредненного состава, %: Si – 96,5; Al – 1,20; Fe – 1,65; Ca – 0,14. Согласно ГОСТ 2169-69 полученный металл соответ-

ствуется марке технического кремния Кр3. Извлечение Si в среднем за кампанию составило 77%. По окончании базового периода печь перевели на новую шихту.

Отработка состава шихты без древесного угля и щепы путем замены их на рексил и шубаркольский уголь в соотношении по  $C_{ТВ}$  60 и 40% соответственно (вариант 2) сопровождалась ростом удельной производительности печи с 2,7 до 2,9 кг/ч и степени извлечения кремния до 81%.

Более высокие показатели процесса достигнуты в третьем периоде испытаний при отработке состава шихты с увеличенной долей рексила до 80% по  $C_{ТВ}$  (вариант 3). В целом процесс выплавки кремния при замене древесного угля рексилем и выводом из шихты щепы и части шубаркольского угля характеризовался глубокой посадкой электродов и устойчивой токовой нагрузкой. Шихта равномерно прогревалась, создавая благоприятные условия для интенсивного развития процесса восстановления. Увеличилась производительность печи до 3,3 кг/ч, степень извлечения кремния до 91%. Реакционная зона характеризовалась высокой температурой, металл выходил активно.

Перевод печи на режим работы с полным выводом из состава шихты шубаркольского угля и отработкой двухкомпонентной шихты (кварц+рексил) (вариант 4) сопровождался нарушением стабильности плавки, снижением производительности, извлечения кремния. Это привело к снижению качества выплавляемого металла.

Каменный уголь является не только поставщиком углерода ( $C_{ТВ}$ ), но также и разрыхлителем шихты на колошнике, создающим условия для равномерного выхода реакционных газов, образующихся в горне печи. Поэтому очевидно, что благоприятные условия для протекания восстановительных реакций могут быть достигнуты при определенной доле разрыхляющего материала в составе шихты.

Таким образом, результаты опытных испытаний, проведенных на экспериментальной руднотермической печи мощностью 200 кВт·А, показывают, что рексил является достойным заменителем древесного угля, обеспечивающим не только достижение высоких технологических показателей по отдельным пара-

метрам электротермии кремния, но также и возможность заметного снижения себестоимости конечной продукции, так как стоимость рексила по фактическим расходам будет ниже стоимости древесного угля.

Излом кристаллического кремния имел серо-стальной цвет с выраженными пластинами кристаллов. Структура сплава плотная, без раковин и инородных включений. Химический состав полученного металла соответствует требованиям ГОСТ 2169-69. Металл отдельных выпусков характеризовался высокой концентрацией кремния (Si – 98,82%, Al – 0,38% , Fe – 0,40%). Качество кремния удовлетворяет требованиям стандарта.

### **Заключение**

1. На основании выполненных исследований показано, что для обеспечения оптимальных металлургических свойств восстановителей, используемых в электротермии, важно иметь сообщающуюся систему пор, что создает комплекс транспортных артерий, обеспечивающих доступ газа-реагента вглубь куска углеродистого восстановителя.

2. Установлено, что наиболее простым и эффективным методом оценки структуры спеккокса является метод электронной микроскопии, который позволяет определять размеры пор и толщину межпоровых стенок.

3. В результате комплексных исследований выявлено, что полученный по скорректированной технологии (увеличение скорости нагрева неспекающегося угля до  $30\div 50^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) новый вид спеккокса – рексил обладает лучшими металлургическими свойствами (пористость, удельное электросопротивление, реакционная способность, восстановительная способность) в сравнении с другими углеродсодержащими восстановителями, используемых при электротермии кремния.

4. Установлена принципиальная возможность использования рексила (до 80% по  $C_{\text{ТВ}}$ ) в составе углеродной части шихты в качестве базового восстановителя, способного заменить древесный уголь в шихтовых композициях для выплавки высококремнистых сплавов.

5. В настоящее время усовершенствованная технология получения рексила принята к внедрению на ТОО «Армак 1». Данный восстановитель применяется на постоянной основе на ТОО «Силициум Казахстан» при производстве технического кремния (г. Караганда, Казахстан). Электроплавка ведется на шихте, состоящей из кварца, рексила, шубаркольского угля и щепы. Получают кремний марок Кр00 (99%Si) и Кр01(98%Si) с объемом производства 25000 т/г.

**Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Ульева Г.А., Ким В.А. Анализ и обоснование выбора существующих методов определения пористости спецкокса // Кокс и химия. 2012. №5. С.12-17.

2. Ким В.А., Ульева Г.А. О микроструктуре спецкокс, используемых в электротермии // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И.Носова. №2. 2012. С.20-23.

3. Ульева Г.А., Ким В.А О восстановительной способности различных видов кокса // Электromеталлургия. 2013. №11 (elmet@nait.ru, дата обращения: 18.07.2013).

Другие публикации:

1. Ульева Г.А., Ким В.А. / Исследование микроструктуры различных видов кокса // Республиканский научный журнал «Технология производства металлов и вторичных материалов» Карагандинского государственного индустриального университета. 2007. №2(12), С. 29-36.

2. Ульева Г.А., Мирзаев А.А., Бекжигитова К.А., Назарбекова С.П. / Использование современных электронных микроскопов фирмы «JEOL» для изучения микроструктуры углеродсодержащих материалов // Труды Международной научно-практической конференции «Современные проблемы инновационных технологий в образовании и науке». Том 1. 2009. С. 371-378.

3. Ким В.А., Ульева Г.А. Влияние температуры на объемное упорядочение структуры спецкокса / Промышленность Казахстана. – 2010. №2(59). С. 44-45.

4. Ким В.А., Щербентовский В.В., Ульева Г.А., Ким С.В. Промышленные испытания нового вида твердого восстановителя – карбонизата для выплавки кремния / Промышленность Казахстана. – 2010. №3(60). С. 20-23.

5. Ким В.А., Ульева Г.А., Стенюшкин А.В. / Исследование изменения пористости и структуры тела спецкокса от скорости нагрева // Вестник Алматинского университета энергетики и связи. Материалы 7-ой Юбилейной международной научно-технической конференции «Энергетика, телекоммуникации и высшее образование в современных условиях». 2010. №3/1(10). С. 12-18.

6. Ким В.А., Ульева Г.А., Кударинов С.Х. / Влияние скорости нагрева (коксования) на структуру спецкокса // Материалы IV Международной конференции «Инновационные идеи и технологии – 2011». 2011. С. 33-35.

7. Ким В.А., Ульева Г.А., Жучков В.И. / Применение нового вида восстановителя (рексила) при выплавке кристаллического кремния // Тезисы Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина, 2012. С. 102.

8. Kim V., Ulyeva G. / Effect of heating rate (coking) on special coke structure // International Conference «Modern Science: Problems and Perspectives». Las Vegas, NV, USA. April 15, 2013. Volume 4. P. 455-457.

9. Kim V., Tolymbekov M., Kim S., Ulyeva G., Kudainov S. / Carbon reductant for silicon metal production // Proceedings of INFACON XIII The Thirteenth International Ferroalloys Congress Efficient Technologies in Ferroalloy Industry. Almaty, Kazakhstan, June 9-12, 2013. Volume 1. P. 519-526.

---

Плоская печать

Формат 60 x 84 1 / 16  
Тираж 100

Бумага писчая  
Заказ № \_\_\_\_\_

---

Ризография НИЧ УрФУ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19