

4. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.И., Белостоцкая И.С., Ершов В.В., Внутримолекулярный обмен водорода в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле// Доклады АН СССР, 1973, 210. - С.361.

5. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Исследование протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к триэтиламину методом ЭПР// Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 10. - С.2213.

6. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Белостоцкая И.С., Ершов В.В., Кабачник М.И. Исследование методом ЭПР протонного обмена в 3,6-ди-трет. бутил-2-оксифеноксиле// Изв. АН СССР, сер.хим., 1974. - С.2467.

7. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Мулдахметов З.М. Кислотно-основные свойства семихинонных радикалов. - В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и строения вещества», Караганда, 1982. - С.26.

8. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Перенос протона от 3,6-ди-трет. бутил-2-оксифеноксила к третичным аминам// Изв. АН СССР, сер.хим., 1976. - С.190.

9. Масалимов А.С., Никольский С.Н., Абдыкаримова А.П., Прокофьев А.И., Мулдахметов З.М. Исследование методом ЭПР кинетики протонного переноса к тебаину// Изв. АН Каз.ССР, сер.хим., 1989, № 2. - С. 15.

10. Пустолайкина И.А. Исследование возможности предсказания значения величины pK_a методами квантовой химии. // Вестник КарГУ. Серия «Химия». – 2009. - №3. – С.4-9.

11. Пустолайкина И.А. Квантовохимическая оценка протолитической способности ряда ОН-кислот ab initio-методами// Вестник Карагандинского университета. - Серия химия. – 2011. - №3(63). – С.3-8.

12. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09, Revision C.01. - Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2009. – 389p.

13. Dennington R., Keith T., Millam J. GaussView, Version 5. - Semichem Inc., Shawnee, Mission KS. - 2009. – 347p.

14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. – 1989. - 446с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ИЗ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ

Раздобреев В.Г., инженер 1-ой категории; Ким В.А., д.т.н., профессор;

Бивойно Д.Г., инженер 1-ой категории;

Джундибаев М.К., ведущий инженер; Кударинов С.Х., снс

Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева

г. Караганда, Республика Казахстан

Республика Казахстан обладает богатыми запасами высокозольных энергетических углей с низким содержанием фосфора и серы, добываемых открытым способом. С целью расширения области использования высокозольных углей, учитывая полезность отдельных составляющих золы, представляющих базовые компоненты флюсовых добавок шихты, были проведены исследования по возможности получения из них комплексных углеродных восстановителей (высокозольного кокса) для процессов выплавки ферросплавов.

Изыскание углеродистых восстановителей по качественным показателям отвечающим требованиям ферросплавного производства, представляет определенную сложность. Так коксы, предназначенные для электротермического производства, должны обладать следующими важными свойствами: низким содержанием золы и ее благоприятным химическим составом; слабой склонностью к образованию упорядоченной структуры графита, оказывающей негативное влияние на протекание процесса в электропечи; высоким удельным электросопротивлением, обеспечивающим производительную работу электропечи; высокой реакционной способностью; достаточной механической прочностью, максимально исключающей содержание мелочи; низким содержанием фосфора и серы.

Высокозольный кокс предназначен для комплексной замены углерода и флюсов, вносимых с шихтовыми материалами. Использование шихты, содержащей высокозольный кокс, позволит в определенной мере восполнить дефицит металлургического кокса и повысить технико-

экономические показатели процесса выплавки ферросплавов. Применение дешевых углеродистых восстановителей может не только отразиться на экономических показателях, но и явиться фактором обеспечения максимальной восстановительной способности шихты, улучшения хода печи и создания условий для наиболее полного извлечения ведущего элемента.

К высокозольным коксам можно дополнить общепризнанные требования следующими условиями:

- высокозольный кокс предназначен для комплексной замены углерода и флюсов, вносимых с шихтовыми материалами, при этом расход его зависит от марки выплавляемого ферросплава;
- помимо реакционной способности и удельного электросопротивления важен состав минеральной части золы высокозольного кокса, который должен оказывать благоприятное влияние на процесс шлакообразования в электропечи.

Исследованиями, выполненными в ХМИ им. Ж. Абишева с применением метода диаграммно – термодинамического анализа оксидных систем, установлены фазовые диаграммы многокомпонентных систем, в которых по существу протекают процессы восстановления и первичного шлакообразования при выплавке таких сплавов, как силикомарганец и углеродистый феррохром. По результатам моделирования равновесий в шлаковых системах была разработана и внедрена на ОАО ЧЭМК (РФ) технология выплавки силикомарганца и углеродистого феррохрома с применением высокозольных углей Карагандинского бассейна, позволяющая заменить используемые в шихте отсеvy кварцита на диоксид кремния, вносимый зольной составляющей угля [1].

Положительный результат, достигнутый при частичной замене кокса высокозольным углем, дал основания для дальнейших исследований и создания новой технологии переработки высокозольных углей Карагандинского бассейна для дальнейшего использования в процессах выплавки ферросплавов.

Важно отметить, что 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. Поэтому на сегодняшний день назрела необходимость разработки и внедрения новых технологий коксопроизводства, позволяющих получать комплексные восстановители для выплавки ферросплавов из высокозольных углей. В связи с этим особую актуальность приобретает проблема получения специального вида кокса из высокозольных углей Карагандинского бассейна.

Задачей настоящих исследований являлось проведение лабораторных испытаний по получению комплексных углеродистых восстановителей из высокозольных углей месторождений Батыр, Куучек и Сары-Адыр. Характерной особенностью каменных углей указанных месторождений является наличие спекаемости, величина "У" достигает до 15-20 мм, низкое содержание фосфора и высокое диоксида кремния, достигающая до 54-64 % в составе золы, а также дешевизна углей, добываемых открытым способом.

Высокозольные угли указанных месторождений расположены в Карагандинской области и относятся к слабоспекающимся. Исходные пробы были представлены углем фракции 0-40 мм, гранулометрический состав которых, представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Гранулометрический состав высокозольных углей

Месторождение	Фракция, мм	
	+5-40, %	0-5, %
Батыр	52,4	47,6
Сары-Адыр	90,1	9,9
Куучек	66,2	33,8

Коксование углей производили в лабораторной шахтной печи объемом 0,04 м³ методом термоокислительного пиролиза. Загрузка угля производилась сверху через загрузочный люк. Выпуск готового кокса осуществлялся через колосниковую решетку в нижней части печи. Подача воздушного дутья и выпуск отходящих газов производились через специальные патрубки, расположенные в нижней и верхней части печи. Процесс получения кокса протекал в режиме автотермии, при котором обеспечивалась высокоскоростная термоокислительная обработка угольного сырья, за счет селективного сжигания в слое летучих веществ. Продолжительность

коксования зависела от высоты угольной загрузки, которая в лабораторной установке достигала до 400-600 мм.

Технический анализ и химический состав золы углей месторождений «Батыр», «Сары-Адыр» и «Куучек» приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Технический анализ и химический состав золы высокозольных углей

Месторождения	Технический анализ, %			Химический состав золы, %							
	W_p	V^{daf}	A^c	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P	S
Батыр	2,32	22,3	19,08	54,85	34,76	6,09	2,69	н/о	1,47	0,06	0,07
Сары-Адыр	1,75	23,7	38,07	54,66	35,83	2,76	0,46	0,16	0,87	0,043	0,44
Куучек	0,54	17,58	26,04	58,56	22,01	5,80	3,3	3,56	0,72	0,006	0,11

Примечание: W_p -влаги угля рабочая; V^{daf} -выход летучих веществ угля на сухое и беззольное состояние; A^c -зольность угля на сухое состояние.

Характерной особенностью термоокислительного коксования является возможность достижения высших (управляемых) скоростей нагрева угля в области температур его декструкции, что позволяет целенаправленно формировать требуемую поровую структуру кокса. При этом в отличие от слоевого коксования термоокислительному пиролизу подвергается шихта, состоящая из фракционированного угля, крупностью до 40-60 мм, причем исходная крупность угля практически сохраняется и у образующегося кокса, обладающего, как правило, более высокой реакционной способностью при достаточно высоких показателях прочности куска.

Вывод лабораторной установки на режим коксования заключался в постепенном подъеме температуры в слое угля до 900-1000 °С за счет тепла от горения летучих веществ. Коксование угля происходило за счет нагрева угля при продвижении высокотемпературной зоны горения по высоте слоя, причем в слое загрузки можно выделить зоны сырого угля и готового кокса, между которыми существует граница раздела. Основные параметры процесса: расход воздуха и температура в слое угля устанавливались так, чтобы обеспечить нагрев угольной загрузки до заданной температуры, при минимальных потерях твердого углерода, за счет его газификации и горения.

Технологические параметры термоокислительного коксования углей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Технологические параметры термоокислительного коксования углей

	«Батыр»		«Сары-Адыр»		«Куучек»	
	опыт№1	опыт№2	опыт№1	опыт№2	опыт№1	опыт№2
Фракция исх. угля, мм	+5-40	+5-40	+5-40	+5-40	+5-40	+5-40
Вес, кг	10	10	18	18	14,92	10,22
Высота слоя, см	36	36	59	59	49	36
Расход воздуха, л/мин	220	170	220	160	145	195
Время коксования, мин	100	120	230	250	330	157
Средняя температура слоя, °С	1067	1031	1094	904	860	1010
Скорость коксования, см/мин	0,36	0,3	0,26	0,24	0,15	0,22
Выход кокса, %	65	66	63	71	75,8	70

Низкое содержание летучих веществ в высокозольном угле приводило к тому, что выделяемые из печи коксовые газы не горели на свече. Усадки и вспучивания угольной загрузки не наблюдалось. В металлургической практике для оценки механической прочности недоменного кокса используют показатель структурной прочности. Структурную прочность кокса оценивали по выходу класса >1мм, образующихся в стальном цилиндре, объемом 50 см³ из кокса класса 3-6 мм, согласно ГОСТ 9521-74. Данные по структурной прочности представлены в таблице 4. Технические анализы и химические составы золы коксов, полученных из углей месторождений «Батыр», «Сары-Адыр» и «Куучек» представлены в таблице 5

Таблица 4 – Структурная прочность кокса

Месторождение	Структурная прочность, %
Батыр	75,2
Сары-Адыр	84,6
Куучек	85,1

Таблица 5 - Технический анализ и химический состав золы коксов

Месторождения	Технический анализ, %			Химический состав золы, % ср.							
	W _p	V ^{daf}	A ^c	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P	S
Батыр	1,08	2,33	23,76	54,85	34,86	6,09	2,69	н/о	1,47	0,072	0,05
Сары-Адыр	0,45	1,93	54,62	54,66	35,83	2,76	0,46	0,16	0,87	0,043	0,04
Куучек	0,27	1,8	36,79	63,70	24,70	5,80	2,0	1,68	0,72	0,008	0,05

Примечание: W_p-влаги кокса рабочая; V^{daf}-выход летучих веществ кокса на сухое и беззольное состояние; A^c-зольность кокса на сухое состояние.

В целом результаты выполненных исследований позволяют утверждать, что при термоокислительном коксовании высокозольных углей открытой добычи возможно получение комплексных углеродистых восстановителей со свойствами, удовлетворяющими требованиям электротермии ферросплавов. При этом отличительной особенностью высокозольных коксов является низкое содержание фосфора, наличие более 54 % диоксида кремния в составе золы и дешевизна. Несомненным достоинством технологии выплавки ферросплавов с применением высокозольного кокса также является работа колошника руднотермической печи в более благоприятных условиях, исключая негативные факторы, присущие случаю применения сырого угля в составе шихтовых материалов. Показана принципиальная возможность получения высокозольного кокса с достаточной механической прочностью и кусковатостью, причем реакционная способность полученных высокозольных коксов выше, чем у коксового орешка – основного вида кокса электротермии ферросплавов.

Литература:

1. Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Исаков Ф.М. и др. Выплавка силикомарганца с использованием высокозольного карагандинского угля в условиях ЧЭМК // Комплексная переработка минерального сырья (сборник трудов). – Алматы, 2002. – С. 346-353.