

10. Смирнов А.Н. Физическое моделирование условий формирования непрерывнолитой сортовой заготовки в кристаллизаторе высокопроизводительной МНЛЗ / А.Н. Смирнов, В.Е. Ухин, Е.Ю. Жибоедов // Процессы литья. – 2009, №1. – С.33-42.
11. Смирнов А.Н. Моделирование условий деформации твердой корочки заготовки в кристаллизаторе сортовой МНЛЗ / А.Н. Смирнов, В.Е. Ухин // Металл и литье Украины. – 2009, № 7-8. – С.69-74.

Надійшла до редакції 01.11.2011

Рецензент к.т.н., доц. В.В. Кочура

© Смирнов А.Н., Ухин В.Е., Шутов И.В., Головатый В.А.

УДК 669.18:519.876.3:621.43.013.1

К.Л. Шпилевой, Ю.В. Костецкий

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ НЕФЕЛИНОВОЙ РУДЫ

Рассмотрена принципиальная возможность проведения восстановительной плавки нефелинового сиенита с получением электрокорунда. Проведены термодинамические расчёты и экспериментальные исследования данного процесса.

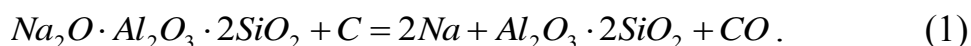
Ключевые слова: нефелиновый сиенит, электрокорунд, компьютерное моделирование, восстановительная плавка.

Введение

В Государственной программе развития минерально-сырьевой базы Украины на период до 2030 года отмечается, что существующий минерально-сырьевой комплекс не удовлетворяет потребности отечественных предприятий керамической промышленности в полевошпатовом сырье [1]. Ежегодно в Украину ввозятся приблизительно 300 тыс. тонн полевошпатовых концентратов (преимущественно из Турции и РФ). В то же время Украина располагает значительными собственными запасами данного сырья. Эксплуатация данных месторождений может быть выгодной лишь при относительно больших объемах добычи и переработки. Так технико-экономические расчёты показывают возможность рентабельной комплексной переработки руд Мазуровского месторождения в ежегодных объёмах от 0,5 до 1,5 млн. тонн [2, 3]. Таким образом, необходимый для рентабельной отработки месторождения, объём добычи нефелиновых руд будет существенно превышать возможные объёмы её реализации внутри страны. Выходить с данной продукцией на внешние рынки, учитывая огромную конкуренцию, представляется проблематичным. Следовательно, актуальной задачей является поиск новых областей применения нефелин-полевошпатового сырья и разработка новых технологий его переработки в товарную продукцию.

Принято считать, что щелочные алюмосиликаты, в частности руды, содержащие нефелин и полевые шпаты, непригодны для использования в качестве сырья для выплавки алюминиево-кремниевых сплавов в электродуговых печах [4-6]. Это связано в первую очередь с высоким содержанием оксидов щелочных металлов, которые в процессе электротермической плавки спекают и оплавляют загруженную в печь шихту, что приводит к образованию газонепроницаемой корки на колошнике печи и нарушении хода восстановительного процесса. Кроме того, шлаки, содержащие значительное количество оксидов калия и натрия, ускоряют износ углеродистой футеровки ферросплавной печи. Однако это не свидетельствует о непригодности нефелиновых руд к электротермической плавке. Проблема заключается лишь в подходе к проведению восстановительного процесса [7].

Некоторые аспекты этой задачи рассматривались авторами в работах [8,9]. В частности была оценена возможность использования нефелинового сиенита в качестве сырья для выплавки комплексного раскислителя стали – ферросиликоалюминия. При этом проблему высокого содержания оксидов щелочных металлов в нефелиновом сиените было предложено решать путём возгонки восстановленных калия и натрия в газовую фазу, с последующим выведением её из печного пространства. Известно, что нефелин может вступать во взаимодействие с углеродом при температуре ниже температуры его плавления [10]. Разложение нефелина может происходить уже при температуре 1250°C по реакции [10]:



Однако, на практике, данный процесс никогда не проходит до конца, даже при более высоких температурах и длительной выдержке [10].

Постановка задачи исследования

В настоящей работе сделана попытка оценить возможность использования нефелинового сиенита в качестве сырья для производства электрокорунда с попутным выпуском ферросилиция. Выплавка нормального электрокорунда из бокситового агломерата осуществляется в электродуговых печах с выпуском продуктов плавки через отдельные лётки в изложницы или блок-процессом. Причем вместо боксита можно использовать отечественное алюмосиликатное сырьё, например каолин (см. рис. 1) [4]. Химический состав нефелинового сиенита имеет некоторые отличия от химического состава каолина (см. таблицу 1).

Принимая во внимание различия в химическом составе каолина и нефелинового сиенита можно сделать несколько предположений об особенностях протекания процесса восстановления, а также о количестве и качестве получаемых продуктов плавки нефелиновой руды.

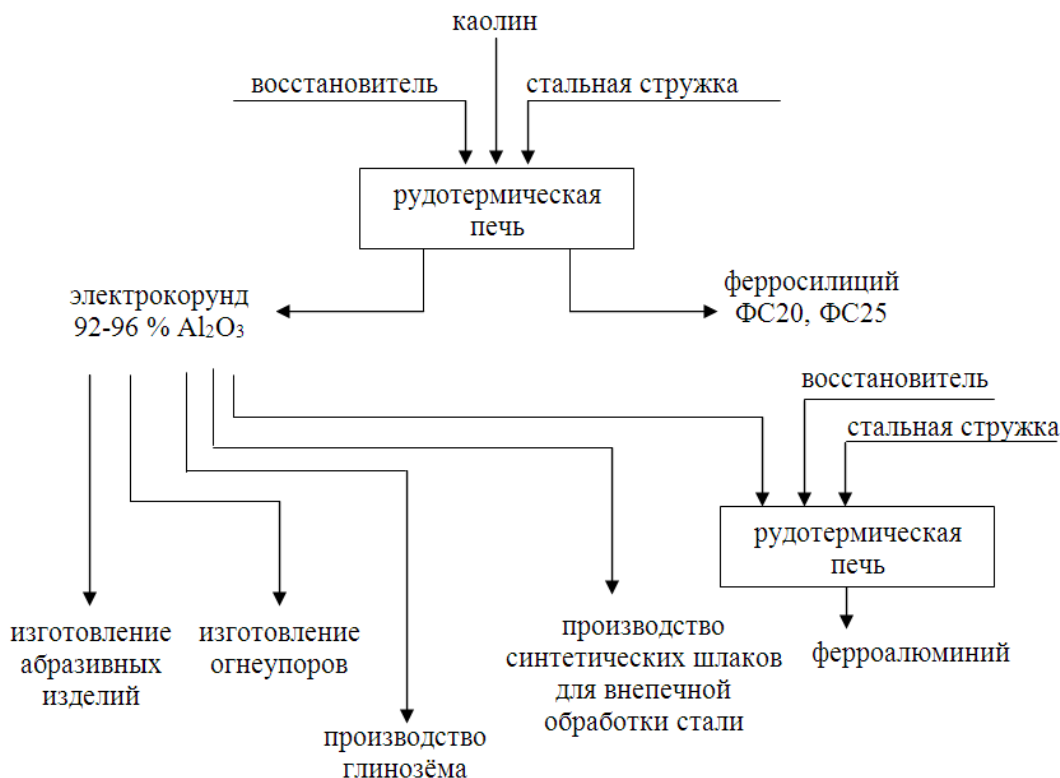


Рисунок 1 – Технологическая схема комплексного использования каолинов.

Таблица 1 – Химический состав каолина (на прокалённое вещество) и нефелинового сиенита, % масс.

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
каолин	45-54	35-43	1,3- 2,5	0,2- 0,3	0,1- 0,2	0,9- 1,2	0,2	1,0
нефелиновый сиенит	56-60	20-22	2,5- 4,0	0,7- 1,5	0,3- 0,8	0,2- 0,3	5-7	4-5

Во время электротермической плавки нефелиновой руды, очевидно, будет происходить предварительное расплавление руды и металлического железа. Присутствие углеродистого восстановителя инициирует процесс восстановления оксидов натрия и калия из шлакового расплава. Восстановленные щелочные металлы в газообразном состоянии будут возгоняться и вместе с другими компонентами газовой фазы поступят в систему дожигания печных газов и пылеулавливания. После окисления кислородом воздуха конденсированные оксиды калия и натрия осядут в системе циклонов и фильтров. Необходимо предусмотреть возможность выгрузки этого продукта для последующей переработки. Для улавливания пыли в данном случае нельзя использовать мокрую систему пылеулавливания, по-

сколькx во влажной среде будут происходить реакции с образованием агрессивных щелочных растворов.

По мере повышения температуры ход восстановительного процесса будет ускоряться. При температуре порядка 1800°C создаются благоприятные условия для восстановления кремния. Восстановленный кремний растворяется в первичном железо-углеродном расплаве.

Обычно при производстве электрокорунда после завершения восстановительного процесса из печи выпускают ферросилиций и шлак, представляющий собой собственно электрокорунд, содержащий более 90 % Al_2O_3 . Можно прогнозировать, что выход электрокорунда в ходе восстановительной плавки с использованием нефелинового сиенита будет существенно меньшим. А вот выход ферросилиция не должен сильно отличаться, т.к. содержание кремнезёма в рассматриваемом сырье незначительно отличается от его содержания в каолине.

Продукт из системы пылеулавливания, содержащий оксиды калия и натрия, также может быть реализован на рынке, поскольку представляет определённый интерес для химической, цементной, керамической и стекольной промышленности. Это позволит повысить экономическую эффективность процесса, и в определённой степени компенсировать более низкий выход электрокорунда. Возможная технологическая схема процесса выплавки электрокорунда и ферросилиция из нефелинового сиенита приведена на рис. 2.

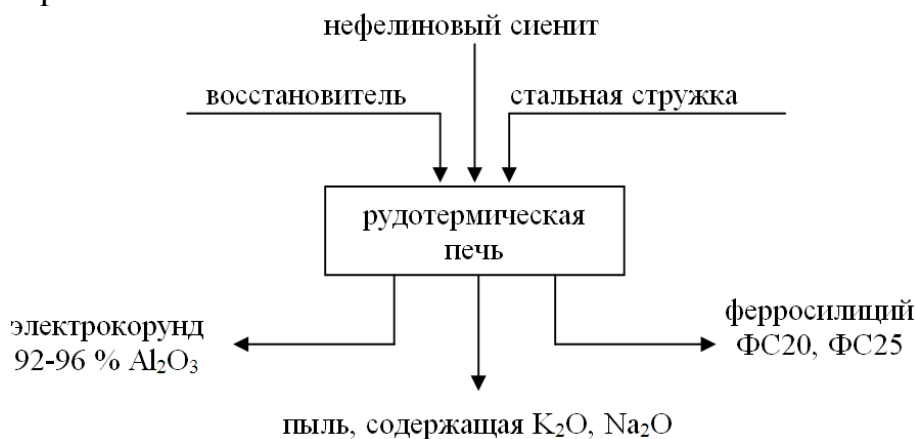


Рисунок 2 – Технологическая схема процесса с использованием нефелинового сиенита.

Компьютерное моделирование восстановительного процесса

Изучение термодинамических условий и особенностей процесса восстановительной плавки нефелинового сиенита было выполнено с применением программного пакета термодинамического моделирования FАCT ChemSage.

В расчетах были приняты следующие исходные данные:

- количество нефелиновой руды – 100 грамм;

- количество углерода, необходимого для восстановления калия, натрия, железа и кремния – 26,6 грамм;
- количество металлического железа варьирует от 10 до 50 грамм;
- исследуемый температурный интервал – 1600÷1800°C.
- химический состав нефелиновой соответствовал приведенному в табл. 1.

Первой задачей моделирования было изучение влияния температуры на выход продуктов реакций восстановления. Второй задачей было изучение влияния количества вводимого в систему металлического железа на количество образующегося ферросилиция.

Результаты расчетов выполненных с целью изучения влияния температуры на выход продуктов реакций восстановления представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты расчётов состава продуктов восстановления нефелиновой руды при заданной температуре процесса и постоянном количестве вводимого железа (50 грамм)

Фаза / Наименование компонента	Количество образовавшихся продуктов восстановле- ния, грамм, при температуре, °C :				
	1600	1650	1700	1750	1800
Газовая фаза					
CO	54,22	54,42	54,42	54,43	54,43
SiO	0,99	1,95	1,95	1,95	1,97
Na	1,33	1,51	2,10	3,28	3,46
K	1,71	4,24	4,43	4,48	4,55
Конденсированная фаза					
FeSi	75,15	75,15	75,14	75,14	75,14
Al ₂ O ₃	18,04	18,57	19,24	19,77	20,27
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	3,10	2,51	1,43	0,00	0,00
SiC	2,48	2,18	2,18	2,18	2,17
Na ₂ O	3,90	3,66	2,87	1,27	0,00
K ₂ O	2,92	2,60	2,45	0,79	0,69
CaO	0,70	0,70	0,70	0,56	0,26
MgO	0,48	0,48	0,46	0,01	0,00

Расчетные данные показывают, что количество получаемого FeSi практически не зависит от температуры в исследованном интервале 1600÷1800°C. В то время как количество карбида кремния с увеличением температуры немного снижается. Содержание оксидов калия и натрия в

конденсированных продуктах восстановления снижается в значительной степени за счёт испарения восстановленных металлов в газовую фазу. С повышением температуры снижается также и количество оксидов кальция и магния, которые восстанавливаются и распределяются между металлической и газовой фазами.

Результаты расчетов, выполненных с целью оценки влияния количества металлического железа, задаваемого в шихту, приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты расчётов состава продуктов восстановления нефелиновой руды от количества добавленного металлического железа (при температуре 1800°C)

Фаза / Наименование компонента	Количество образовавшихся продуктов восстановления, грамм, при количестве добавляемого железа:				
	10 гр.	20 гр.	30 гр.	40 гр.	50 гр.
Газовая фаза					
CO	54,15	56,42	59,02	61,60	61,96
SiO	21,43	16,91	13,30	9,46	2,11
Na	3,28	4,19	4,23	4,31	4,37
K	4,55	4,55	4,55	4,55	4,53
Конденсированная фаза					
FeSi	21,20	34,29	49,32	64,37	74,39
Al ₂ O ₃	19,49	19,57	20,06	20,25	20,49
SiC	11,06	7,81	4,02	3,38	2,15
Na ₂ O	0,16	0,11	0,05	0,00	0,00
K ₂ O	0,55	0,55	0,56	0,58	0,61
CaO	0,13	0,19	0,23	0,21	0,26
MgO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02

Анализ этих результатов показывает, что количество полученного FeSi непосредственно зависит от количества добавляемого в шихту металлического железа. Чем больше добавлено железа, тем больше будет получено ферросилиция, в то время как количество образовавшегося карбида кремния с увеличением количества добавляемого железа и температуры заметно уменьшается. Количество оксидов калия, натрия, кальция и магния в продуктах восстановления почти не зависит от количества добавляемого железа.

Таким образом, в выбранном диапазоне параметров наилучшие результаты получены при температуре восстановления равной 1800°C и введении в систему 50 грамм металлического железа на 100 грамм нефелиновой руды. При соблюдении этих условий можно ожидать максималь-

но возможное извлечение кремния в ферросилиций и получение минимального количества вредных примесей в электрокорунде.

Согласно результатам расчётов при температурах больших 1850°C в системе идёт образование газообразного соединения Al_2O и испарение восстановленного алюминия, что влечёт за собой снижение выхода электрокорунда. Чрезмерное увеличение доли вносимого в систему железа ведёт к образованию Fe_3C и несмотря на соответствующее увеличение выхода ферросилиция, содержание кремния в последнем будет снижаться.

Введение в рассматриваемую систему металлического железа обеспечивает подавление образования газообразной монооксида кремния. Данный вопрос подробно рассмотрен в работе [9], где обсуждался вариант плавки нефелиновой руды с получением ферросиликоалюминия. Экспериментально было установлено, что проведение процесса восстановления без добавки в шихту металлического железа, приводит к интенсивному переходу кремнезёма из расплава в газовую фазу в виде соединения SiO .

Экспериментальные исследования

С целью экспериментальной проверки возможности получения электрокорунда в ходе восстановительной плавки нефелинового сиенита и проверить результаты расчётов были проведены лабораторные исследования процесса восстановления нефелиновой руды. Опыты проводили по следующей схеме: шихту, состоящую из 100 г нефелинового сиенита и 20 г антрацита, помещали в графитовый тигель, который устанавливали на подставку внутри трубчатого нагревателя печи Таммана. Тигель с шихтой нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 30 минут. Затем тигель извлекали из печи и после его остывания отбирали продукты восстановления нефелинового сиенита (шлак и металлические корольки). Шлак взвешивали и передавали на химический анализ. В связи с невозможностью полностью отделить корольки металла от шлака их химический состав не был изучен. Полученные результаты представлены в табл. 4. По уменьшению веса полученного шлака с ростом температуры выдержки и изменению содержания в нём основных компонентов можно судить о ходе процесса отгонки калия, натрия и монооксида кремния из расплавленного нефелинового сиенита и качестве полученного электрокорунда. Так уменьшение содержания в шлаке SiO_2 , Na_2O и K_2O , а также повышение содержания Al_2O_3 указывает на интенсификацию процесса восстановления Si, Na и K (см. рис. 3).

В ходе эксперимента был получен электрокорунд, содержащий 86 % глинозёма. Поскольку в опытах применяли графитовые тигли, имел место избыток углерода в системе, что привело к образованию большего количества карбида кремния и оксикарбидов алюминия.

Таблица 4 – Химический состав нефелинового сиенита и полученного шлака.

№ опыта	масса шлака, грамм	Температура, °С	Содержание компонентов, %				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
нефелиновый сиенит		-	56,97	24,60	2,95	13,75	2,57
1	90	1550	53,40	27,76	2,02	11,95	2,06
2	77	1650	49,35	32,03	1,64	9,50	1,20
3	54	1750	38,04	46,30	0,95	4,65	0,73
4	31	1850	9,37	86,25	0,37	0,83	0,21

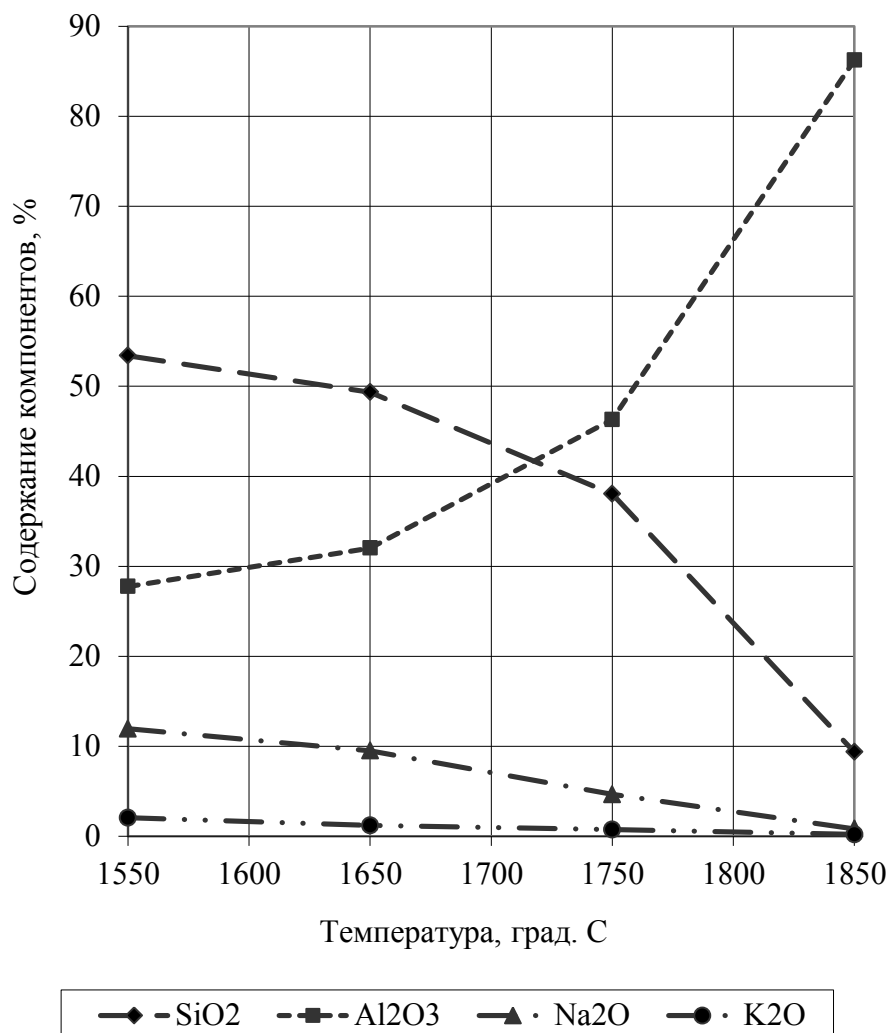


Рисунок 3 – Зависимость изменения химического состава конечного шлака от температуры плавки нефелинового сиенита по данным эксперимента.

Возможно, именно по этой причине не удалось получить электрокорунд с более высоким содержанием глинозёма. В реальном процессе, очевидно, не целесообразно использовать углеродсодержащую футеровку.

Анализ результатов исследования

Сравнить химический состав электрокорунда, полученного в ходе лабораторных исследований и расчётный состав электрокорунда можно по данным табл. 5.

Таблица 5 – Химический состав электрокорунда

Электрокорунд	Содержание компонентов, %							
	SiO ₂	SiC	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
расчет	0,00	9,14	87,08	0,00	0,00	2,59	1,10	0,08
эксперимент	9,37	н.д.	86,25	0,37	0,83	0,21	н.д.	н.д.

Несмотря на некоторые отличия в исходных данных (температура системы; количество восстановителя в расчёте; количество железа в шихте) химический состав электрокорунда по результатам расчета и эксперимента оказался достаточно близок. Принципиальным моментом можно было бы считать присутствие в расчетном составе карбида кремния, но поскольку химический анализ на содержание углерода в электрокорунде, полученном в лабораторных опытах, не проводился, то утверждать, что карбид кремния в нем отсутствует нельзя.

Содержание глинозёма в продукте лабораторной плавки – шлаке, полученном в результате восстановления нефелинового сиенита, составляло 86-87 %, что несколько ниже требований стандарта к составу электрокорунда $Al_2O_3 \geq 92$ %. Тем не менее, электрокорунд с пониженным содержанием глинозёма может быть использован для выплавки ферроалюминия и других целей, за исключением изготовления абразивных материалов.

Таким образом, можно говорить о принципиальной возможности реализации электротермической восстановительной плавки нефелинового сиенита с получением электрокорунда и ферросилиция. Разработка и реализация такой технологии позволит расширить сферу применения нефелиновой руды, создаст условия для разработки отечественных месторождений этой руды.

Выводы

1. На основе результатов термодинамических расчетов и экспериментальных исследований установлена принципиальная возможность проведения восстановительной плавки нефелинового сиенита с получением электрокорунда низкого качества.

2. В ходе лабораторных экспериментов по восстановлению нефелиновой руды был получен шлак, содержащий $86 \div 87$ % Al_2O_3 . Данная концентра-

ция глинозема ниже минимально требуемых 92 %. Тем не менее, даже такой высокоглинозёмистый шлак может быть использован для выплавки алюминий-кремниевых сплавов, в огнеупорной промышленности, в производстве глинозёма и приготовлении синтетических шлаков для внепечной обработки стали.

3. Использовать нефелиновый сиенит вместо боксита или каолина в качестве сырья для выплавки электрокорунда и ферросилиция по традиционной технологии на существующих производствах нельзя. Для такой замены в технологию производства необходимо внести существенные изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загальнодержавна програма розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року: Закон України [Електронний ресурс]: прийнятий 21.04.2011, № 3268-VI / офіційний сайт Державної геологічної служби України. – 2011. – Режим доступу: <http://www.dgs.kiev.ua/kodeksi-ta-zakoni-ukrayiny.html>. - Дата доступу: вересень 2011.
2. Донской А.Н. Нефелиновые породы Украины – комплексные алюминий-глиноземные и редкометальные руды / А.Н. Донской, Е.А. Кулиш, Н.А. Донской – К.: Логос, 2004. – 222с.
3. Иванов А.И. Алюминиевое сырье Украины и пути его использования / А.И. Иванов, В.П. Иващенко, А.А. Полешук, Л.П. Иванова. – Днепропетровск : РИА «Днепр-VAL», 2003. – 106с.
4. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник [для студ. высш. учебн. зав.] / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764с.
5. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – М.: Металлургия, 1985. – 344с.
6. Троицкий И.А. Металлургия алюминия / И.А. Троицкий, В.А. Железнов – М.: Металлургия, 1977. – 392с.
7. Мальцев В.С. К вопросу о восстановлении нефелина углем / В.С. Мальцев, Л.П. Ходак // Труды химико-металлургического института АН КазССР. Вып. 1. – Алма-Ата, 1963. – С.218-231.
8. Костецкий Ю.В. Дослідження можливості створення технології виробництва ферросилікоалюмінію з використанням нефелінових сіенітів / Ю.В. Костецкий, К.Л. Шпильовий, О.В. Мач // Донбас – 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених [Електронний ресурс]: Матеріали V наук.-практ. конф., м. Донецьк, 25-27 травня 2010 р. / Донец. нац. техн. ун-т та ін. – Донецьк, 2010. – С. 191-195. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см.
9. Костецкий Ю. Дослідження можливості використання нефелінових сіенітів для виробництва ферросилікоалюмінію / Ю. Костецкий, К. Шпильовий, О. Мач // Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка / Український культурологічний центр «Східний видавничий дім». – Донецьк, 2010. – Т.29. – С. 83-94.
10. Китлер И.Н. Нефелины - комплексное сырье алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер – М. : Металлургиздат, 1962. – 237 с.

Надійшла до редакції 01.11.2011

Рецензент к.т.н., доц. Є.В. Штепан

© Шпилевой К.Л., Костецкий Ю.В.