

УДК 62

КИНЕТИКА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ФЕРРОСПЛАВА ИЗ КРЕМНИЙ–АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ОПОКИ

¹Шевко В.М., ¹Аманов Д.Д., ¹Каратаева Г.Е., ²Айткулов Д.К.

¹Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: loken666@mail.ru;

²Институт Геологических Наук им. К. Сатпаева, Алмата

В статье приводятся результаты исследований по кинетике восстановления кремния и алюминия при получении комплексного ферросплава из опоки содержащей аморфный высокореакционноспособный SiO₂. Исследования проводились в температурном интервале 1650-1800 °С, с использованием печи Таманна. Найдено что заметное (> 30%) совместное восстановление Si и Al происходит в температурном интервале 1650-1800 °С в течении 33-10 минут: для достижения высокой (> 90%) степени восстановления наблюдается при 1800 °С необходимо продолжить продолжительность процесса не менее 60 минут: совместное восстановление Si и Al протекает в кинетическом режиме и характеризуется E_{нал} 201-294 кДж; период зарождения процесса характеризуется E_{нал} = 365.9 кДж: сплав, полученный при 1800 °С и времени нагрева шихты в течении 70 минут содержит 41.7Si и 7.4%Al.

Ключевые слова: опока, кинетика, восстановление, восстановление углеродом, кремний, алюминий, ферросплав, энергия активации, лимитирующая стадия

KINETICS OF PRODUCTION OF COMPLEX FERROALLOY FROM SILICA CLAY CONTAINING SILICON-ALUMINUM

¹Shevko V.M., ¹Amanov D.D., ¹Karataeva G.E., ²Ajtkulov D.K.

¹South Kazakhstan State University named after M. Auezov Shymkent, e-mail: loken666@mail.ru;

²Institute of Geological Sciences of MI. K. Satpayev, Alma Ata

The article presents the results of studies on the kinetics of recovery of silicon and aluminum in the production of complex ferroalloys from silica clay containing an amorphous high-reactive SiO₂. Studies carried out in the temperature range of 1650-1800 °C using Tamann furnace. We found that noticeable (> 30%) joint Al Si recovery occurs in the temperature interval 1650-1800 °C for 33-10 minutes: for achieving a high (> 90%) the degree of restoration is observed at 1800 °C is necessary to continue the process time of not less than 60 minutes: Si and Al joint recovery proceeds in kinetic mode and is characterized E_{нал} 201-294 kJ; characterized nucleation period E_{нал} = 365.9 kJ: alloy obtained at 1800 °C and heating time of the charge for 70 minutes and contains 41.7Si and 7.4% Al.

Keywords: silica clay, kinetics, recovery, carbon, silicon, aluminum, ferroalloy, the activation energy of the rate-limiting step

Сырьем для производства кремнийсодержащих ферросплавов являются кварциты, золы ТЭЦ, углистые породы, [1-3], в которых SiO₂ находится в кристаллическом состоянии (SiO₂крист). Известно, что реакционная способность веществ возрастает с увеличением степени аморфности [4]. Поэтому использование кремнийсодержащих веществ с аморфным SiO₂ (SiO₂аморф) позволит улучшить показатели выплавки сплавов, содержащих кремний. Таким кремнийсодержащим является опока, в которой до 92-98% SiO₂ находится в аморфном состоянии [5].

Цель исследования

Цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики совместного восстановления и перехода кремния и алюминия в ферросплав(α.Si,Al%) при плавке опоки Южно-Казахстанского месторождения в смеси с коксом и стальной стружкой. В работе использовали опоку, которая после сушки содержала 77.8%SiO₂ (72.3%аморф), 11.6%Al₂O₃,

3.4%Fe₂O₃, 1.6%CaO, 1.5%MgO, 0.5%TiO₂, 3.6% – прочие, кокс содержащий 86%С, 4.9%SiO₂, 1.91%CaO + MgO, 1.8%Al₂O₃, 2.2%Fe₂O₃, 0.6%S и 3.2% – прочие, а стальную стружку (98.4%Fe).

Материалы и методы исследования

Предварительные исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC – 5.1, основанного на принципе минимума энергии Гиббса [6]. Кинетика процесса изучалась на установке, основным элементом которой была печь Тамманна. Шихта массой 300 г помещалась в графитовый тигель, который загружался в предварительно разогретую печь. Температура в печи измерялась термопарой ВР-5/20. После плавки тигель извлекался из печи, охлаждался и разбирался. Плотность полученного сплава (Π, см³/г) определялась пикнометрическим методом. Затем используя данные [7] по полученным нами уравнениям связи плотности сплава с концентрацией в нем кремния и алюминия определялось содержание ΣSi и Al, (α_{Si+Al}, %) по следующим уравнениям. при плотности от 2.33 до 3.52 г/см³

$$\alpha_{\text{Si+Al}} = 690.679 - 545.783\Pi + 166.151 \cdot \Pi^2 - 17.467 \cdot \Pi^3; \quad (1)$$

при плотности от 3.52 до 6.09 г/см³:

$$\alpha_{Si+Al} = 130.878 - 2.232 \cdot \Pi + 0.859 \cdot \Pi^2; \quad (2)$$

при плотности от 6.09 до 7.859 г/см³:

$$\alpha_{Si+Al} = 3755.875 - 1.524 \cdot \Pi + 208.0 \cdot \Pi^2 - 9.515 \cdot \Pi^3. \quad (3)$$

Степень извлечения кремния и алюминия в сплав рассчитывали по формуле

$$\alpha_{Si+Al} = \frac{G_{cm} \cdot C_{Si+Al}(cn)}{G_{on} \cdot [C_{Si+Al}(on)] - G_{cm} \cdot C_{cn} \cdot [C_{Si+Al}(on)]} \quad (4)$$

где G_{cm} и G_{on} соответственно масса опоки и масса сплава;

C_{Si+Al(on)} – содержание кремния и алюминия в опоке %

C_{Si+Al(cn)} – содержание кремния и алюминия в опоке %.

Для определения кажущейся энергии активации использовали метод трансформации кинетических кривых [8].

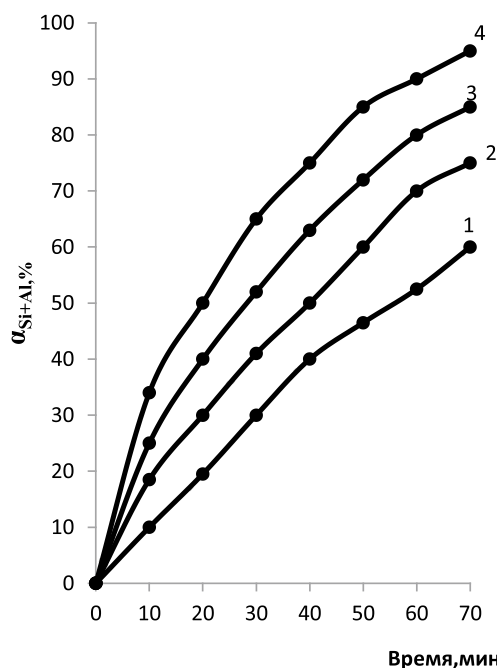
Результаты исследования и их обсуждение

Программным комплексом HSC-5.1 найдено, что в системе опока-углерод-железо восстановление кремния происходит при T ≥ 1300 °C, а Al при T ≥ 1800 °C. При этом кремний переходит в сплав в виде силицидов Fe₃Si, Fe₂Si₃, FeSi, FeSi₂, FeSi_{2,33}, FeSi_{2,43} и в виде Si. Результаты влияния температуры на равновесную степень перехода кремния и алюминия в сплав приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что заметное совместное восстановление кремния и алюминия из опоки наблюдается при T > 1600 °C.

На рис. 1 приведена информация о влиянии температуры и времени на α_{Si+Al} из

которого следует, что увеличение температуры (от 1650 до 1800 °C) и временем (от 10 до 70 мин) позитивно влияет на изучаемый процесс.



1 – 1650 °C, 2 – 1700 °C, 3 – 1750 °C, 4 – 1800 °C

Рис. 1. Влияние температуры времени на α_{Si+Al} в сплав из системы опока-кокс – ст. стружка

В табл. 2 дана информация о коэффициентах трансформации кинетических кривых.

Таблица 1

Влияние температуры на равновесную степень перехода кремния и алюминия в сплав

Температура, °C	1300	1440	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100
α _{Si+Al} , %	0.85	4.65	16.4	33.1	39.85	41.65	50.35	67.35	92.4

Таблица 2

Коэффициенты трансформации кинетических кривых (α) и E_{каж} при различных значения α_{Si+Al}

α _{Si+Al} , %	Параметры	Температура, °C				E _{каж} , кДж
		1650	1700	1750	1800	
30	τ, мин.	30	20	14	8	294
	α	30/14 = 2.143	20/14 = 1.428	1.0	8/14 = 0.571	
	lg α	0.33	0.155	2.0	0.24	
50	τ, мин.	60	41	31	19	254
	α	60/31 = 1.935	41/31 = 1.322	31/31 = 1	19/31 = 0.6129	
	lg α	0.249	0.121	0.0	-0.19	
70	τ, мин.	-	65	51	36	201
	α	-	65/51 = 1.274	51/51 = 1	34/51 = 0.666	
	lg α	-	0.102	0.0	0.1562	

Получены значения $E_{\text{каж}}$ свидетельствуют о том, что совместное восстановление кремния и алюминия и Al из опоки с переходом их в сплав протекает в кинетическом режиме [8]. Причем по мере развития процесса на него начинает оказывать влияние диффузионные явления. На рис. 2 приведена зависимость $E_{\text{кал}} = f(\alpha\text{Si} + \text{Al})$, которая имеет следующий математический вид:

$$E_{\text{кал}} = 365.9 - 2.323 \cdot \alpha \quad (5)$$

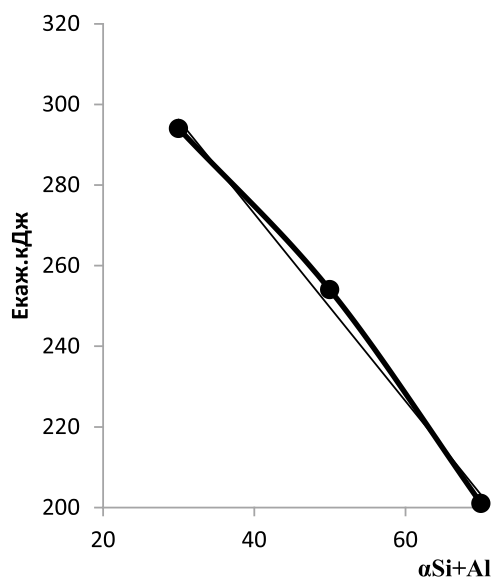


Рис. 2. Зависимость $E_{\text{кал}} = f(\alpha\text{Si} + \text{Al})$

Из уравнения следует, что свободный член этого уравнения имеет размерность кДж и он отражает значение $E_{\text{каж}}$ в период зарождения реакции, т.е. 365.9 кДж.

Растровая электронная микроскопия полученного при 1800 °С в течении 70 мин сплава позволила установить, что сплав содержит 41.7%Si и 7.4%Al. В исходной шихте отношение Si/Al составило 4.16, а в сплав 5.63. Следовательно при электроплавке опоки восстановление алюминия проходит менее полно чем кремния.

Заключение

На основании полученных результатов по кинетике перехода в ферросплав из Si – Al – при плавки опоки в смеси с коксом и стальной стружки можно сделать следующие выводы:

– заметное (> 30%) совместное восстановление Si и Al происходит в температурном интервале 1650-1800 °С в течении 33-10 минут: для достижения высокой (> 90%) степени восстановления наблюдается при 1800 °С необходимо продолжить продолжительность процесса не менее 60 минут:

– совместное восстановление Si и Al протекает в кинетическом режиме и характеризуется $E_{\text{кал}}$ 201-294 кДж; период зарождения процесса характеризуется $E_{\text{кал}} = 365.9$ кДж.

– сплав, получены при 1800 °С и времени нагрева шихты в течении 70 минут содержит 41.7Si и 7.4 %Al.

Список литературы

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП Интермет Инжиниринг 1999. – 764 с.
2. Друинский М.Н., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата; Наука, 1988. – 208 с.
3. Абишев Д.Н., Жарменов А.А., Байсанов С.О., Толымтеков М.Ж., Ахметов А.Б., Разработка технологии и освоение производства ферросиликоалюминия материалы совещания «Абишевские чтения – 2001». – Караганда: ТОО «Три ветра», 2002. – С. 370-379.
4. Шишкин Г.А. Ресурсосберегающая технология производства кремния на основе механизма водород-углеводородного восстановления. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Иркутск, 2003. – 143 с.
5. Большой энциклопедический политехнический словарь под редакцией Ишлинского А.Ю. – М.: МультиТрейд, 2004. – 656 с.
6. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research 04.2002.
7. Дымов А.М., Технический анализ руды и металлов – М.: Металлургия, 1949. – 483 с.
8. Эмануэль Н.М. Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
9. Ванюков А.В. Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1973. – 384 с.