

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047891**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.26

(51) Int. Cl. **C10B 49/02 (2006.01)**
C10B 57/16 (2006.01)

(21) Номер заявки
202391045

(22) Дата подачи заявки
2023.05.02

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОКСА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО, КОКС
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

(43) **2024.09.24**

(56) EA-B1-024335

(96) **2023000077 (RU) 2023.05.02**

KZ-B-26466

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"СИБТЕХИНВЕСТ" (RU)**

JP-A-H06184542

EA-B1-030092

RU-C1-2673052

(72) Изобретатель:
**Иващук Иван Иванович (RU), Ким
Сергей Васильевич (KZ)**

(74) Представитель:
**Ловцов С.В., Вилесов А.С., Гавриков
К.В., Коптева Т.В., Левчук Д.В.,
Стукалова В.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к области переработки каменного угля, в частности к переработке низкосортного неспекающегося каменного угля, с получением в качестве продукта кокса высокотемпературного, который может быть использован на электротермических производствах, а именно при производстве различных марок ферросплавов, а также кремния, карбида кальция, фосфора и других продуктов, где кокс играет роль углеродистого восстановителя. Предложен способ получения кокса высокотемпературного для электротермических процессов термоокислительным коксованием каменного угля, в котором термоокислительное коксование проводят при температуре 900-1200°C, при этом нагрев угля до указанной температуры осуществляют при скорости нагрева свыше 50°C/мин, с получением кокса с удельным высокотемпературным электросопротивлением, составляющим при 1000°C не менее 3,5 Ом·см. Также предложены кокс высокотемпературный и его применение в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах. Техническим результатом изобретения является получение углеродистого восстановителя с улучшенными технологическими характеристиками и стабильными физико-химическими свойствами, такими как структурная прочность и высокое удельное электросопротивление (УЭС) при 1000°C, которые необходимы для повышения показателей выплавки при электротермических процессах, в частности, для повышения удельной производительности электроплавильной печи, снижения удельного расхода сырья и электроэнергии, а также повышения качества выплавленных продуктов.

B1

047891

047891

B1

Область техники

Изобретение относится к области переработки каменного угля, в частности к переработке низко-сортного неспекающегося каменного угля, с получением в качестве продукта кокса высокотемпературного, который может быть использован на электротермических производствах, а именно при производстве различных марок ферросплавов, а также кремния, карбида кальция, фосфора и других продуктов, где кокс играет роль углеродистого восстановителя.

Применение кокса высокотемпературного в качестве восстановителя на электротермических производствах не исключает возможности его использования дополнительно в качестве топлива в различных процессах, например, при агломерации и металлзации рудного сырья или в шахтных и вращающихся обжиговых печах, а также при получении промежуточных продуктов цветной металлургии.

Уровень техники

К коксу для электротермических производств предъявляются следующие основные требования: высокое содержание углерода (80-85%); минимальное содержание в минеральной части вредных элементов (серы, фосфора), ухудшающих качество продукта;

- развитая пористая структура;
- высокое электросопротивление;
- низкий выход летучих веществ без остаточных смоляных продуктов;
- достаточно высокая механическая прочность;
- оптимальная крупность (5-20 мм).

На удовлетворение указанных требований направлены многочисленные исследования в области получения специальных видов коксов - восстановителей, максимально удовлетворяющих потребностям электротермических процессов. В результате исследований установлено, что чем меньше спекаемость углей, тем менее плотным становится контакт между остаточным материалом исходных угольных зерен или петрографических микрокомпонентов в пределах одного зерна, тем больше дефектов в структуре вещества кокса и тем выше его реакционная способность и электросопротивление.

Коксование неспекающихся углей или углей пониженной спекаемости позволяет добиться повышенных показателей химической активности и электросопротивления кокса. Так, наиболее перспективными для получения кокса как углеродистого восстановителя в электротермических процессах могут быть неспекающиеся или слабоспекающиеся угли пониженной стадии метаморфизма марок Д, Г, СС и Т. (В.М. Страхов, "Научные и производственные аспекты получения специальных видов кокса для электротермических производств", "Кокс и химия" №9, 2008, с. 44-49).

При термоокислительном коксовании на свойства кокса, характеризующие содержание летучих веществ и структурную прочность, влияют параметры, характеризующие температуру коксования и скорость нагрева при коксовании. То есть, чем выше температура коксования, тем ниже содержание летучих в коксе, и чем выше скорость нагрева, тем выше структурная прочность. Например, из уровня техники известен продукт высокоскоростного термоокислительного коксования, полученный при высоких температурах коксования 1000-1500°C - это карбонизат "Рексил", раскрытый в патенте KZ 23615, МПК: C01B 57/00, опубликованном 15.12.2010. Содержание летучих в карбонизате Рексил составляет 0,1-3,5% при структурной прочности 70-85%. Дополнительно отметим, что углеродный восстановитель "Рексил" также раскрыт в евразийском патенте ЕА 024335, МПК: C01B 57/00, опубликованном 30.09.2016. Карбонизат Рексил получают из энергетических углей и используют в качестве базового восстановителя для выплавки кристаллического кремния. Указанный карбонизат имеет в совокупности следующий состав и свойства:

- зола (Ad) 1,0 -5,0%,
- летучие вещества (Vdaf) 0,1- 3,5%,
- углерод (C) (91,5 - 98,9%),
- сера - 0,35 мас.%,
- реакционная способность 7-12 мл/г-с,
- удельное электросопротивление при 1000°C составляет не более 2,7 Ом см.

Однако в указанных патентных публикациях представлен очень большой разброс значений, характеризующих скорость нагрева при коксовании от 20 до 400°C/мин, что приводит к общей нестабильности свойств продукта, в частности к нестабильности свойств, характеризующих структурную прочность, разброс в интервале показателей прочности составляет от 70 до 85%. Кроме того, отметим, что более высокие показатели структурной прочности были достигнуты в условиях переработки конкретного вида угля: угля марки "Д" Кузнецкого угольного бассейна, а из энергетических углей Шубаркольского разреза, прочность того же карбонизата составляла лишь 65-75%.

Недостатками карбонизата Рексил является нестабильная структурная прочность данного продукта, что является причиной частичного механического разрушения данного вида кокса при перевозке, дозировании и транспортировке по трактам шихтоподачи. Образующаяся в результате мелочь фракции 0-10 мм может быть причиной спекания колошника печей, нарушения посадки электродов и повышенного расхода электроэнергии и восстановителя;

низкое удельное электросопротивление Рексила (при 1000°С составляющее менее 2,7 Ом см) может вызывать нарушение посадки электродов и повышенный удельный расход сырья и электроэнергии.

Евразийский патент ЕА 030092, МПК: С10L 5/12, опубликованный 29.06.2018, содержит следующую информацию о полученном продукте "КОКС ВЫСОКООМНЫЙ". Кокс высокоомный состоит из твердого углеродистого восстановителя, пропитанного водной эмульсией на основе пыли газоочистки - микросилики. При этом качестве твердого углеродистого восстановителя он содержит продукт высокоскоростного термоокислительного пиролиза каменного длинно-пламенного угля марки Д, с развитой тонкопористой структурой и удельной площадью поверхности 50-300 м²/г, следующего технического состава в мас. %:

зола - 0,1-5,0%;

летучие вещества - 0,1-10,0%;

сера - не более 0,5%;

фосфор - не более 0,04%,

остальное - углерод,

при следующем соотношении компонентов после пропитки, (мас. %):

углеродистый материал: 75,0-99,0%;

пыль газоочистки - микросилика: 1,0-25,0%.

Также в описании патента указано, что структурная прочность углеродистого восстановителя составляет 67-75%, реакционная способность составляет 2,0-6,0 мл/г·с,

удельное электросопротивление (УЭС) - при 1000°С составляет 2,7 ом·см.

Из приведенных сведений о свойствах данного продукта следует, что он характеризуется низкой структурной прочностью при невысоких показателях УЭС - при 1000°С, что является недостатком данного материала. Кроме того, следует отметить, что наличие дополнительного признака, характеризующего пропитку углеродистого восстановителя водной эмульсией на основе пыли газоочистки (микросилики) в количестве до 25 мас. %, превращает данный продукт в композиционный материал, поэтому "Кокс высокоомный" не является близким аналогом заявленного изобретения, а относится к иному типу материала в сравнении с чистым коксом.

Из уровня техники по классу МПК: С10В 1/00 выявлена публикация двух патентов RU 2745271, МПК: С10В 1/04, опубликованного 22.03.2021 и RU 2745272, МПК: С10В 1/00, опубликованного 22.03.2021, оба под названием "Способ и устройство для получения продуктов пиролиза угля", в которых также раскрыт продукт, представляющий собой карбонизат, введенный в гражданский оборот под названием "Карбосил Э" (свидетельство РФ на товарный знак №827224). Характеристики данного продукта представлены на сайте производителя: <https://epos-nsk.ru/tehnologii/karbosil-e-vosstanovitel-karbonizat-analog-koksa-i-polukoksa/>

Сырьем для получения карбонизата Карбосил служат угли марок Д, Д(В), ДГ, ДГ(В), Г, ГЖ, СС, Т при размере фракции угля не более 50 мм. Карбонизат Карбосил получают путем проведения электро-разрядного высокотемпературного обжига кусковых углеродистых фракций в полой реторте, выполненной из графита, с подачей в зону термообработки окислителя - воздушного потока.

Полученный карбонизат характеризуется следующими свойствами:

пористость - 45-75 об.%,

реакционная способность - 4,00-8,00 см³/г·с,

зола - 5,3- 14 мас.%,

влага - 1,5 - 4,7 мас.%,

летучие - 7,3 - 8,5 мас.%,

структурная прочность - 71%.

удельное электросопротивление при 1600К - 3,0-8,0 Ом см.

В качестве недостатка продукта "Карбосил Э" можно указать его низкую структурную прочность, высокое содержание летучих и высокую стоимость.

Высокая стоимость слагается из повышенных затрат электроэнергии на производство данного продукта, поскольку используется электроразрядный, высокотемпературный обжиг кусковых, углеродистых фракций. Дополнительно следует отметить, что в патентах RU 2745271 и RU 2745272 для осуществления способа получения данного карбонизата указана реторта, выполненная из графита, который является весьма дорогим и нетехнологичным материалом.

Таким образом, продукт Карбосил нельзя назвать близким аналогом заявленного изобретения "Кокс высокотемпературный", поскольку он производится другим промышленным методом, а именно, электроразрядным обжигом в графитовых ретортах, что не относится к технологии, используемой при производстве кокса высокотемпературного.

Из уровня техники известен "Инновационный продукт углеродсодержащий и способ его получения", охраняемый патентом RU 2733610, МПК: С10В 57/04, опубликованным 05.10.2020.

Инновационный продукт углеродсодержащий является аналогом каменноугольного кокса, который может быть использован в металлургии. Инновационный углеродсодержащий продукт характеризуется

тем, что он получен в процессе слоевого коксования угольной шихты, состоящий из 60-100% углей одной или нескольких марок, условно пригодных для коксования, и 0-40% коксующихся углей. Инновационный углеродсодержащий продукт характеризуется следующими свойствами:

- зольность - 11,5 мас.%,
- выход летучих - 0,9 - 1,0 мас.%,
- массовая доля углерода 82,3 мас.%,
- показателем прочности после реакции с диоксидом углерода 25-40%,
- содержание фракции не менее 25 мм составляет 92%.

Низкая структурная прочность продукта "Инновационный продукт углеродсодержащий" препятствует успешному его применению в качестве восстановителя в ферросплавном производстве, в частности при получении ферросилиция, поскольку низкая структурная прочность является причиной образования мелочи кокса при подготовке, транспортировке и дозировании шихты. Низкая структурная прочность приводит к ухудшению производственных показателей, вызывая спекание колошника и нарушение его газопроницаемости, к потере кокса с пылевыносом в результате сгорания мелких классов на колошнике печи. По показателю структурной прочности предлагаемый кокс высокотемпературный значительно превосходит "Инновационный продукт углеродсодержащий", поэтому его нельзя считать близким аналогом заявленного продукта.

Из описания патента RU 2275407, МПК: 49/02, опубликованного 27.04.2006, известен способ получения металлургического полукокса и продукт, полученный данным способом. Продуктом данного способа является карбонизат, изготовленный согласно примеру из Шубаркольского угля марки Д или из угля марки Б2 Березовского месторождения, полученный термоокислительным коксованием путем термообработки слоя угля в вертикальном аппарате шахтного типа при розжиге сырья со стороны, противоположной подаче воздуха.

Продукт, полученный по патенту RU 2275407, имеет следующие свойства:

- зольность, Ad, - 5,4-15%,
- структурная прочность полукокса - 60-74,8%,
- кажущаяся плотность полукокса - 0,68 - 0,45 г/куб.

Следует отметить, что продуктом способа по патенту RU 2275407 является полукокс, полученный при температурах нагрева сырья ниже 900°C, характеризующийся низкой структурной прочностью в интервале 60-74,8%, поэтому его также нельзя считать близким аналогом заявленного изобретения.

Известно также применение нефтяного кокса и древесного угля в качестве углеродных восстановителей для выплавки кремния. Например, в статье авторов О.И.Дошлова и М.И.Лубинского "Высокорреакционный нефтяной кокс-углеродистый восстановитель для выплавки химически чистого кремния" (ВЕСТНИК ИРГТУ №6 (53), 2011, с.88-90) раскрыты свойства нефтяного кокса и древесного угля в отношении возможности их использования при выплавке кремния. Недостатками данного вида восстановителей является их низкая структурная прочность и недостаточный уровень электросопротивления при высоких температурах до 1000°C. Так, механическая прочность нефтяного кокса составляет 20,4-26,8%, а древесного угля - 77,0%. Низкая механическая прочность является причиной частичного разрушения данного вида восстановителя при перевозке, дозировании и транспортировке по трактам шихтоподачи. Образующаяся в результате мелочь фракции 0-10 мм может быть причиной спекания колошника рудотермической печи, нарушения посадки электродов и повышенного расхода электроэнергии и восстановителя.

Наиболее близким аналогом заявленного изобретения является карбонизат и способ его получения термоокислительным коксованием, получивший название Дирексил, охраняемый патентом Республики Казахстан КЗ 26466, МПК: С10В 49/02, опубликованным 14.12.2012, который может быть использован в качестве твердого углеродистого восстановителя в электрометаллургических процессах выплавки чистых металлов, в том числе выплавки кремния методом электротермии.

Карбонизат Дирексил получают из обогащенного неспекающегося каменного угля методом высокоскоростной термоокислительной карбонизации при температуре 950±50°C с получением продукта следующего состава:

- зола (Ad) 1,0-5,0%;
- летучие вещества (Vdal) 3,6 - 15,0%;
- сера 0,20 - 0,40%,
- фосфор 0,010 - 0,040%.

Продукт Дирексил характеризуется структурной прочностью 65-75%, реакционной способностью 7-12 мл/г·с и удельным электросопротивлением (УЭС) при 1000°C, составляющим 2,9 ом·см.

Недостатками прототипа являются высокое содержание в продукте Дирексил летучих веществ до 15%, что ухудшает газопроницаемость колошника и затрудняет работу газоочистки рудовосстановительных электропечей, а также низкая структурная прочность (не более 75%), что способствует образованию мелочи восстановителя при дозировке и транспортировке и вызывает нарушение посадки электродов и повышенный удельный расход сырья и электроэнергии.

Сущность изобретения

Заявленное изобретение направлено на решение задачи получения из каменного угля термоокислительным способом эффективного твердого углеродистого восстановителя - "Кокса высокотемпературного" для электротермических процессов, содержащего не более 3,0% летучих веществ и имеющего структурную прочность не менее 80%.

В настоящем изобретении под термоокислительным коксованием понимается термообработка слоя угля в аппарате шахтного типа, в частности шахтной печи, при розжиге сырья со стороны, противоположной подаче воздуха.

Техническим результатом изобретения является получение углеродистого восстановителя с улучшенными технологическими характеристиками и стабильными физико-химическими свойствами, такими как структурная прочность и высокое удельное электросопротивление (УЭС) при 1000°C, которые необходимы для повышения показателей выплавки при электротермических процессах, в частности, для повышения удельной производительности электроплавильной печи, снижения удельного расхода сырья и электроэнергии, а также повышения качества выплавленных продуктов.

Для решения поставленной задачи и достижения технического результата заявлен способ получения кокса высокотемпературного для электротермических процессов, а также продукт данного способа - кокс высокотемпературный и применение указанного продукта в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах.

Способ получения кокса высокотемпературного для электротермических процессов термоокислительным коксованием каменного угля с использованием шахтной печи, оснащенной- воздушным дутьем, которое подают в печь снизу, а зажигание каменного угля, загруженного в шахтную печь, осуществляют сверху, характеризующийся тем, что термоокислительное коксование проводят при температуре 900-1200°C, при этом нагрев угля до указанной температуры осуществляют при скорости нагрева свыше 50°C/мин при вертикальной скорости движения фронта горения в диапазоне 0,16-0,4 см/мин с получением кокса высокотемпературного с удельным высокотемпературным электросопротивлением, составляющим при 1000°C не менее 3,5 Ом·см.

В предпочтительном варианте способ получения кокса высокотемпературного заключается в термоокислительном коксовании каменного угля, которое осуществляют с использованием воздушного дутья, при расходе воздуха на воздушное дутье 150-400 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения шахтной печи, предпочтительно, расход воздуха составляет 320 - 400 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения шахтной печи.

В более предпочтительном варианте для термоокислительного коксования используют необогащенный каменный уголь крупностью до 100 мм, предпочтительно, крупностью 5-50 мм, наиболее предпочтительно - крупностью 10-30 мм. Предложенным способом возможна переработка каменных углей различных марок (Д, Г, ГЖ, СС, Т, К, КО, Б и др.). Однако качественные коксующиеся каменные угли являются дефицитным сырьем, поэтому преимуществом заявленного способа является возможность переработки низкосортного необогащенного неспекающегося каменного угля, при этом термоокислительное коксование предпочтительно проводить при температуре 950-1100°C и скорости нагрева угля в диапазоне 50-90°C/мин, в частности, при скорости нагрева угля не менее 60°C/мин, наиболее предпочтительно, при скорости нагрева угля 60-65°C/мин. После завершения процесса термоокислительного коксования осуществляют мокрое тушение кокса.

Получение кокса высокотемпературного осуществляют с использованием шахтной печи. Шахтная печь - это промышленная печь с вытянутым вверх рабочим пространством (шахтой) круглой (цилиндрической, конической) или прямоугольной формы. Шахтные печи для коксования угля также называют ретортами.

Заявленный способ получения кокса высокотемпературного осуществляют с использованием шахтной печи, содержащей корпус, имеющий верхнюю часть и нижнюю часть. В нижней части установлена термопара, причем перед загрузкой каменного угля в шахтную печь нижнюю часть заполняют коксом таким образом, чтобы граница раздела каменный уголь-кокс находилась на уровне указанной термопары, чтобы при достижении фронтом горения указанной термопары автоматически отключалось воздушное дутье. Предварительная загрузка нижней части шахтной печи коксом позволяет обеспечить защиту конструктивных элементов устройства от перегрева. Расположение границы раздела каменный уголь-кокс на уровне указанной термопары позволяет более точно регулировать работу печи с обеспечением экономии энергии и воды.

Используемая в заявленном способе шахтная печь предпочтительно содержит верхнюю часть по существу цилиндрической формы, нижняя часть имеет форму в виде усеченного конуса. При этом упомянутая нижняя часть печи содержит горизонтальное газораспределительное кольцо, размещенное таким образом, что под него может быть направлена по меньшей мере часть воздушного дутья. Это позволяет обеспечить равномерное протекание воздуха по всей площади печи, что способствует повышению синхронности и скорости движения фронта горения, обеспечивая повышение удельной производительности установки. Оптимальная вертикальная скорость движения фронта горения 0,16-0,4 см/мин обеспечивает стабильность протекания процесса коксования.

Продуктом заявленного способа является кокс высокотемпературный для электротермических процессов, полученный термоокислительным коксованием каменного угля, характеризующийся тем, что термоокислительное коксование проводят при температуре 900-1200°C, причем нагрев угля до указанной температуры осуществляют при скорости нагрева свыше 50°C/мин с получением углеродистого восстановителя с высокотемпературным удельным электросопротивлением, составляющим при 1000°C не менее 3,5 Ом·см.

Заявленный кокс высокотемпературный характеризуется содержанием летучих веществ не более 3,05 мас.% при его структурной прочности не менее 76-83% и реакционной способностью при 1000°C не менее 3,9 мл/(г·с). Причем более качественный продукт может быть получен с использованием необогащенного неспекающегося каменного угля с пониженным содержанием серы и фосфора.

Кокс высокотемпературный в предпочтительном варианте характеризуется:

структурной прочностью 80-83%,

реакционной способностью при 1000°C не менее 3,9 мл/(г·с),

высокотемпературным удельным электрическим сопротивлением при 1000°C составляющим 3,5 - 3,8 Ом·см;

при следующем содержании компонентов углеродистого восстановителя (в мас.%):

зола - 5,0-8,0,

летучие вещества 1,5 -3,05,

сера - не более 0,3,

фосфор - не более 0,035,

остальное - углерод.

Также заявляется применение указанного выше кокса высокотемпературного в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах.

К электротермическим процессам относятся как электрометаллургические процессы выплавки ферросплавов, так и электротермические процессы выплавки кремния, фосфора и ряда карбидов.

В объеме данного изобретения заявляется применение кокса высокотемпературного в качестве углеродистого восстановителя в электрометаллургических процессах выплавки ферросплавов, в частности ферросилиция.

Также заявляется применение кокса высокотемпературного в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах выплавки кремния и фосфора.

Осуществление изобретения

Предлагаемый твердый углеродистый восстановитель "Кокс высокотемпературный" получают путем высокоскоростного термоокислительного коксования из необогащенного, преимущественно, низкосортного неспекающегося угля фракции 5-50 мм при температуре 900-1200°C и скорости нагрева угля свыше 50°C/мин.

Коксующиеся угли находятся в дефиците, и традиционное получение восстановителей для металлургических процессов из качественных коксующихся углей, например, в виде коксового орешка (ГОСТ 8935-77) сталкивается с проблемой нехватки сырья. Поэтому актуальной является проблема вовлечения в сырьевую базу низкосортных энергетических углей, которая также решается в рамках заявленного изобретения.

Способ получения кокса высокотемпературного можно осуществить с использованием мобильной или стационарной установки коксования, представляющей собой вертикальную шахтную печь (реторту) периодического действия емкостью от 20 до 60 т исходного сырья в виде каменного угля крупностью до 100 мм, предпочтительно, каменный уголь фракции 5-50 мм.

Шахтная печь имеет полый вытянутый верх корпус, у которого снизу расположен выгрузочный люк для выгрузки готового кокса. В верхней части корпуса шахтной печи имеется загрузочное отверстие для засыпки сырья, патрубков для отвода коксового газа и автоматическая трехконтурная система тушения кокса. При этом воздушное дутье подается в печь снизу, со стороны выгрузочного люка. Зажигание угольной загрузки осуществляется сверху. Расход воздуха на коксование составляет от 150 до 400 м³/час на 1 м², предпочтительно от 320 до 400 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения печи, что способствует повышению скорости движения фронта горения, обеспечивая повышение удельной производительности установки.

В нижней части шахтной печи установлена термопара, причем перед загрузкой каменного угля в шахтную печь ее нижнюю часть заполняют коксом таким образом, чтобы граница раздела каменный уголь-кокс находилась на уровне указанной термопары, чтобы иметь возможность при достижении фронтом горения указанной термопары автоматически отключать воздушное дутье. Это позволяет обеспечить защиту конструктивных элементов установки от перегрева. Расположение границы раздела каменный уголь-кокс на уровне указанной термопары позволяет регулировать работу печи с обеспечением экономии энергии и воды.

При этом упомянутая нижняя часть печи содержит горизонтальное газораспределительное кольцо, размещенное таким образом, что под него может быть направлена по меньшей мере часть воздушного

дутья, что позволяет обеспечить равномерное протекание воздуха по всей площади печи, что способствует повышению скорости движения фронта горения, обеспечивая повышение удельной производительности установки в диапазоне 0,16-0,4 см/мин.

Термоокислительное коксование проводят при температуре в интервале 900-1200°C, причем нагрев угля до указанной температуры осуществляют при скорости нагрева свыше 50°C/мин с получением углеродистого восстановителя с высокотемпературным удельным электросопротивлением, составляющим при 1000°C не менее 3,5-3,8 Ом·см. Указанная скорость нагрева угля, предпочтительно находится в интервале 50-90°C/мин, при этом углеродистый восстановитель характеризуется пониженным содержанием летучих веществ в интервале 1,5-3,0 мас.% при структурной прочности продукта не менее 80%.

Кокс высокотемпературный может быть получен из каменного угля различных марок, в том числе из неспекающегося угля.

Полученный при указанных условиях высокотемпературный кокс представляет собой сыпучий кусковый материал серебристо-черного цвета с размером кусков от 5 до 30 мм, насыпной плотностью 0,37-0,42 т/м³, который характеризуется следующими свойствами:

структурной прочностью 80 -83%,

реакционной способностью при 1000°C не менее 3,9 мл/(г·с),

высокотемпературным удельным электрическим сопротивлением при 1000°C составляющим 3,5 - 3,8 Ом·см;

при следующем содержании компонентов углеродистого восстановителя (в мас.%):

зола - 5,0-8,0;

летучие вещества 1,5 -3,05;

сера - не более 0,3;

фосфор - не более 0,035;

остальное - углерод.

Данный продукт может найти применение в качестве углеродистого восстановителя в различных электротермических процессах выплавки ферросплавов, например, ферросилиция и ферромарганца, а также при выплавке чистого кремния или фосфора.

Существенным признаком продукта "Кокс высокотемпературный" и отличием от прототипа - карбонизата "Дирексил" является повышенная и стабильная структурная прочность, достигнутая в диапазоне 80-82% против 65-75%, что позволяет в значительной степени предотвратить разрушение кокса и образование мелких фракций (менее 10 мм) при перевозке, дозировании и транспортировке по линиям шихтоподачи ферросплавных предприятий.

Кроме того, в сравнении с прототипом кокс высокотемпературный имеет пониженное содержание летучих веществ (1,5-3,0% против 3,6-15,0%), то есть содержит больше твердого (фиксированного) углерода, являющегося ведущим полезным элементом любого углеродистого восстановителя. Это важный аспект, поскольку при наличии в восстановителе избыточных летучих веществ наблюдается ухудшение работы печей, связанное со спеканием колошника и пассивацией реакционной поверхности восстановителя из-за отложений пиролитического углерода, образующегося из высокомолекулярных соединений, содержащихся в летучих веществах. Помимо низкой химической активности пироуглерод характеризуется высокой электропроводностью, что в свою очередь способствует снижению показателя высокотемпературного УЭС восстановителя и приводит к нарушениям в работе электропечи.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Предлагаемый углеродистый восстановитель - "Кокс высокотемпературный" получен в стационарной установке коксования, включающей в себя вертикальную шахтную печь периодического действия - реторту. Снизу у печи расположен люк для выгрузки готового кокса. В верхней части печи расположено загрузочное отверстие для засыпки сырья, патрубков для отвода коксового газа и автоматическая трехконтурная система тушения кокса. При этом воздушное дутье подавалось в печь снизу, со стороны выгрузочного люка. Зажигание угольной загрузки осуществлялось сверху. Расход воздуха на коксование составил 340 - 350 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения печи. Было проведено высокоскоростное термоокислительное коксование необогащенного неспекающегося угля марки Д Кузнецкого угольного бассейна крупностью 10-30 мм при температуре 1150±50°C и скорости нагрева угля 57°C в минуту.

Сравнение характеристик предлагаемого углеродистого восстановителя "Кокс высокотемпературный" и прототипа Дирексил приведено в табл. 1.

Таблица 1

Показатель	Ед. изм.	прототип Дирексил	Кокс высокотемпературный
Зольность	мас. %	6,1	7,8
Выход летучих веществ	мас. %	5,8	2,10 -2,16
Сера общая	мас. %	0,30	0,27
Фосфор общий	мас. %	0,041	0,033
Структурная прочность	%	72,5	81,2-82,0
Реакционная способность	мл/(г·с)	6,68	4,62
УЭС при 1000°C	ом·см	3,0	3,7

При получении продукта кокс высокотемпературный было отмечено, что для снижения вредных примесей в данном продукте серы ниже 0,27 мас.% и фосфора ниже 0,03 мас.% в качестве исходного сырья следует выбирать неспекающиеся угли с пониженным содержанием серы, фосфора и иных примесей.

Для проверки возможности применения нового углеродистого восстановителя в электротермических и электрометаллургических процессах проведены полупромышленные испытания по выплавке ферросилиция марки ФС75 (ГОСТ 1415-93) в экспериментальной рудотермической электропечи с мощностью трансформатора 300 кВА. При этом были опробованы два варианта плавки: базовый с использованием в качестве восстановителя карбонизата "Дирексил" и опытный с полной заменой "Дирексила" продуктом "Кокс высокотемпературный". Результаты испытаний сведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатель	Ед. изм.	Базовый вариант: Дирексил	Опытный вариант: Кокс высокотемпературный
Продолжительность плавки	час	72	72
Расход восстановителя общий	кг	0,454	0,458
Получено металла ферросилиция марки ФС75	кг	0,495	0,514
Удельная производительность печи	кг/час	6,87	7,11
Удельный расход электроэнергии	кВт·ч/кг	9,036	8,873
Среднее содержание Si в ферросплаве	%	76,8	77,2

Из приведенных данных видно, что переход на кокс высокотемпературный в опытном варианте плавки сопровождался следующими изменениями технико-экономических показателей:

- рост удельной производительности печи на 3,5%;
- сокращение удельного расхода электроэнергии на 1,8%;
- сокращение удельного расхода восстановителя на 2,7%;
- повышение содержания кремния в ферросплаве на 0,4%.

Таким образом, по примеру 1 преимуществом изобретения по сравнению с прототипом является повышение качественных характеристик углеродистого восстановителя и улучшение технико-экономических показателей выплавки ферросплавов (ферросилиция ФС75).

Полученный углеродистый восстановитель характеризуется стабильными физико-химическими свойствами, такими как структурная прочность в узком интервале 81,2-82,0% и высокое удельное электросопротивление (УЭС) при 1000°C 3,7 Ом см, которые необходимы для повышения показателей выплавки при электротермических процессах, в частности, для повышения удельной производительности электроплавильной печи, снижения удельного расхода сырья и электроэнергии. Также отмечено повышение качества выплавленного ферросилиция за счет повышения содержания Si в ферросплаве.

Углеродистый восстановитель с характеристиками, полученными по примеру 1, также подходит под технологические требования для применения его в качестве восстановителя при выплавке чистого кремния и при получении фосфора в электропечах.

Процесс выплавки фосфора аналогичен процессу получения ферросплавов.

При выплавке фосфора также необходим углеродистый восстановитель, плавка ведется в рудотермических электропечах, практически не отличающихся от ферросплавных печей для выплавки кремнистых, марганцевых, хромистых и иных ферросплавов. В получении фосфора кокс играет ту же роль, что и при выплавке ферросплавов, т.е. восстанавливает фосфор из оксидов в условиях высоких температур и

служит проводником электрического тока, обеспечивающего тепло для протекания необходимых химических реакций.

Пример 2.

Предлагаемый углеродистый восстановитель - "Кокс высокотемпературный" был получен также, как в примере 1, в стационарной установке коксования, включающей в себя вертикальную шахтную печь периодического действия. Воздушное дутье подавалось в печь снизу, зажигание угольной загрузки осуществлялось сверху. Расход воздуха на коксование составил 260 - 270 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения печи. Было проведено высокоскоростное термоокислительное коксование небогатенного неспекающегося угля марки Д Кузнецкого угольного бассейна крупностью 13-30 мм при температуре 960±30°C и скорости нагрева угля 43°C в минуту.

Сравнение характеристик предлагаемого углеродистого восстановителя "Кокс высокотемпературный" и прототипа Дирексил приведено в табл. 3.

Таблица 3

Показатель	Ед. изм.	прототип Дирексил	Кокс высокотемпературный
Зольность	мас.%	6,1	6,56
Выход летучих веществ	мас.%	5,8	2,8 – 3,05
Сера общая	мас.%	0,30	0,27
Фосфор общий	мас.%	0,041	0,030
Структурная прочность	%	72,5	76,0-79,3
Реакционная способность	мл/(г·с)	6,68	5,72
УЭС при 1000°C	ом·см	3,0	3,8

Для оценки физико-химических и технологических характеристик кокса высокотемпературного в качестве нового углеродистого восстановителя в процессе электротермического получения технического кремния марки Кр3 были проведены полупромышленные испытания в укрупненной одноэлектродной рудотермической установке с мощностью трансформатора 200 кВА. При этом были опробованы два варианта плавки: базовый с использованием в качестве восстановителя смеси древесного угля и нефтекокса и опытный с полной заменой восстановительной композиции продуктом "Кокс высокотемпературный". Результаты испытаний сведены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели	Базовый вариант: Древесный уголь и нефтекокс	Опытный вариант: Кокс высокотемпературный
Продолжительность работы, сут.	4	4
Мощность трансформатора, кВА	200	200
Расход материалов, кг:		
Кварц	1694,4	1863,4
Уголь каменный	164,5	90,0
Древесный уголь	593,8	-
Нефтекокс	282,7	-
Кокс высокотемпературный	-	989,65
Получено сплава, кг	634,45	685,2
Усредненный химический состав сплава, %		
Si	97,4	97,87
Al	0,37	0,32
Fe	0,64	0,58
Ca	0,33	0,34
P	0,008	0,006
Извлечение кремния, %	78,57	82,8
Расход электроэнергии, кВт/ч	15600	15440

Из приведенных данных видно, что переход на кокс высокотемпературный в опытном варианте плавки сопровождался следующими изменениями технико-экономических показателей:

рост удельной производительности печи (отношение массы полученного сплава к продолжительности работы печи) на 8%;

сокращение удельного расхода электроэнергии на 1,02%;

рост извлечения кремния на 4,2%;
повышение содержания кремния в металле на 0,47%.

Таким образом, по примеру 2 преимуществом изобретения по сравнению с традиционно применяемыми восстановителями является улучшение технико-экономических показателей выплавки технического кремния и повышение качества металла.

Полученный углеродистый восстановитель характеризуется стабильными физико-химическими свойствами, такими как структурная прочность в узком интервале 76-79% и удельное электросопротивление (УЭС) при 1000°C не менее 3,8 Ом·см, которые необходимы для повышения показателей выплавки при электротермических процессах, в частности, для улучшения посадки электродов, повышения удельной производительности электроплавильной печи, повышения степени извлечения ведущего элемента. Также, несмотря на повышенную зольность кокса высокотемпературного в сравнении с древесным углем и нефтекоксом (нефтяным коксом), отмечено повышение содержания кремния в сплаве за счет роста степени извлечения кремния в ходе плавки и сокращения потерь кремния, вызванных улетом газообразного монооксида кремния.

Описанные примеры осуществления приведены исключительно в целях иллюстрации. Специалисту будет очевидно, что возможны и иные варианты осуществления без изменения сущности изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения кокса высокотемпературного для электротермических процессов термоокислительным коксованием каменного угля с использованием шахтной печи, оснащенной воздушным дутьем, которое подают в печь снизу, а закигание каменного угля, загруженного в шахтную печь, осуществляют сверху, отличающийся тем, что термоокислительное коксование проводят при температуре 900-1200°C, при этом нагрев угля до указанной температуры осуществляют при скорости нагрева свыше 50°C/мин при вертикальной скорости движения фронта горения в диапазоне 0,16-0,4 см/мин с получением кокса высокотемпературного с удельным высокотемпературным электросопротивлением, составляющим при 1000°C не менее 3,5 Ом·см.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что термоокислительное коксование каменного угля осуществляют с использованием воздушного дутья, при расходе воздуха на воздушное дутье 150-400 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения шахтной печи, предпочтительно, расход воздуха составляет 320 - 400 м³ в час на 1 м² площади поперечного сечения шахтной печи.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что для термоокислительного коксования используют необогащенный каменный уголь крупностью до 100 мм, предпочтительно, крупностью 5-50 мм, наиболее предпочтительно, крупностью 10-30 мм.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что для термоокислительного коксования используют необогащенный неспекающийся каменный уголь, при этом термоокислительное коксование проводят при температуре 950-1100°C и скорости нагрева угля в диапазоне 50-90°C/мин, предпочтительно, при скорости нагрева угля не менее 60°C/мин, наиболее предпочтительно, при скорости нагрева угля 60-65°C/мин.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что после завершения процесса термоокислительного коксования осуществляют мокрое тушение кокса.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что используют шахтную печь, содержащую верхнюю часть и нижнюю часть, в которой установлена термopара, причем перед загрузкой каменного угля в шахтную печь нижнюю часть заполняют коксом таким образом, чтобы граница раздела каменный уголь-кокс находилась на уровне указанной термopары, и при достижении фронтом горения указанной термopары автоматически отключалось воздушное дутье.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что верхнюю часть шахтной печи выполняют по существу цилиндрической формы, а нижнюю часть выполняют по существу в форме усеченного конуса.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что нижнюю часть шахтной печи снабжают горизонтальным газораспределительным кольцом, размещенным таким образом, что под него может быть направлена по меньшей мере часть воздушного дутья.

9. Кокс высокотемпературный для электротермических процессов, полученный термоокислительным коксованием каменного угля, отличающийся тем, что термоокислительное коксование проводят при температуре 900-1200°C, причем нагрев угля до указанной температуры осуществляют при скорости нагрева свыше 50°C/мин с получением кокса высокотемпературного с удельным высокотемпературным электросопротивлением, составляющим при 1000°C не менее 3,5 Ом·см.

10. Кокс высокотемпературный по п.9, отличающийся тем, что он характеризуется содержанием летучих веществ не более 3,05 мас.% при его структурной прочности 76-83% и реакционной способности при 1000°C не менее 3,9 мл/(г·с).

11. Кокс высокотемпературный по п.9, отличающийся тем, что он получен с использованием, необогащенного неспекающегося каменного угля с пониженным содержанием серы и фосфора.

12. Кокс высокотемпературный по п.10, отличающийся тем, что он характеризуется: структурной прочностью 80-83%,

реакционной способностью при 1000°C не менее 4,6-5,7 мл/(г·с),
высокотемпературным удельным электрическим сопротивлением при 1000°C составляющим 3,5-3,8
Ом·см;

при следующем содержании компонентов (в мас.%):

зола - 5,0-8,0

летучие вещества - 1,5-3,05

сера - не более 0,3

фосфор - не более 0,035

остальное - углерод.

13. Применение кокса высокотемпературного по п.9 в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах.

14. Применение кокса высокотемпературного по п.13 в качестве углеродистого восстановителя в электрометаллургических процессах выплавки ферросплавов.

15. Применение кокса высокотемпературного по п.14 в качестве углеродистого восстановителя в электрометаллургических процессах выплавки ферросилиция.

16. Применение кокса высокотемпературного по п.15 в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах выплавки кремния.

17. Применение кокса высокотемпературного по п.13 в качестве углеродистого восстановителя в электротермических процессах выплавки фосфора.

