

На правах рукописи

Сухарев Артем Викторович

**Разработка технологии и оборудования для высокотемпературного
алюминотермического восстановления кальция из оксида**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена в ООО «Фирма «ВакЭТО» и Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель
Доктор технических наук,
профессор

Кулифеев Владимир Константинович

Официальные оппоненты
Доктор технических наук
профессор

Брюквин Владимир Александрович

Кандидат технических наук

Верклов Михаил Михайлович

Ведущая организация

ОАО «Чепецкий механический завод»

Защита диссертации состоится «30» марта 2011 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу:

119049, г. Москва, Крымский вал, д.3, ауд. 214

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан « 24 » февраля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В настоящее время, как показывают маркетинговые исследования, 72% использования кальция приходится на черную металлургию, 11% на цветную металлургию. Использование кальция в черной и цветной металлургии позволяет получать стали и сплавы, обладающие рядом уникальных технологических и механических свойств. Получаемый для этих отраслей кальций может иметь значительно меньшую степень чистоты, чем та, что требуется для нужд атомной промышленности.

Получение кальция осуществляют двумя способами: электролитическим (применяется в России) и алюминотермическим. По электролитическому способу хлорируют суспензию гидрооксида кальция в воде, в результате электролиза хлорида кальция получают обогащенный кальцием медно – кальциевый сплав, из которого в процессе вакуумной дистилляции получают высокочистый кальций (99,99% масс. Са). Однако потребность в кальции такой чистоты в настоящее время ограничивается немногим более 2% от мирового объема потребления. Кроме того, этот способ имеет ряд существенных недостатков, в частности, высокий расход электроэнергии, что определяет в итоге высокую себестоимость кальция, а также экологические проблемы, связанные с необходимостью утилизации газообразного хлора, выделяющегося в процессе электролиза.

При получении кальция алюминотермическим способом оксид кальция смешивают с порошком алюминия, прессуют и затем восстанавливают в вакуумных ретортных печах с осаждением кальция на водоохлаждаемый конденсатор. Алюминотермический способ лишен ряда недостатков электролитического, а производство является экологически безопасным. Чистота получаемого алюминотермическим способом кальция (99,3 – 99,5 % масс. Са) ниже в сравнении с электролитическим способом, но достаточна для применения в черной и цветной металлургии.

Большая часть (свыше 75%) производимого в мире кальция приходится на Китай, где в основном эксплуатируются установки алюминотермического восстановления кальция ретортного типа, работающие при температурах не выше 1200⁰С. Следствием используемых печей такого типа является: невозможность повышения рабочей температуры процесса для его интенсификации (длительность процесса превышает 150 часов), ограниченность объема загрузки, низкое извлечение кальция (не превышает 60% масс.) из его оксида.

В условиях взятого в нашей стране курса на модернизацию промышленности и инновационный путь развития необходимо найти новые подходы в решении проблемы замены электролитического способа на алюминотермический.

Одним из возможных путей интенсификации алюминотермического процесса получения кальция является повышение температуры проведения процесса, требующее, однако, детального изучения физико-химических

особенностей его протекания при повышенных температурах, и принципиально иного подхода к конструкции восстановительного оборудования. В этой связи данная работа является весьма актуальной.

Цель работы. Создание экономически эффективной и экологически чистой технологии и оборудования для получения кальция высокотемпературным алюминотермическим способом.

Основные задачи исследования:

1. исследовать кинетику и установить механизм высокотемпературного алюминотермического получения кальция из его оксида;
2. обосновать выбор материалов нагревательного блока для создания вакуумных электротермических установок при реализации высокотемпературного получения кальция, с учетом требований к составу сырья;
3. разработать и изготовить вакуумное электротермическое оборудование для проведения высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция;
4. предложить способы пассивации поверхности дистиллята кальция для уменьшения продолжительности технологического цикла нагрев-восстановление-охлаждение.

Научная новизна

1. В продуктах неполного алюминотермического восстановления кальция из оксида обнаружено соединение Al_2Ca , существование которого свидетельствует о протекании процесса через расплав алюминия с кальцием при молярном соотношении 2:1.
2. Установлена взаимосвязь между полнотой протекания реакций алюминотермического восстановления оксида кальция и количеством соединения Al_2Ca в продуктах восстановления, выражающаяся в увеличении извлечения кальция при уменьшении содержания Al_2Ca , что позволило контролировать полноту извлечения кальция по содержанию этого соединения в конечных продуктах.
3. Установлен эффект повышения стойкости нагревателей из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) в атмосфере диоксида углерода при насыщении контактных площадок нагревателя титаном или цирконием с образованием их карбидов, что позволило более чем в 10 раз повысить срок службы нагревателей установок для высокотемпературного алюминотермического восстановления кальция из оксида.

Практическая значимость.

Предложена конструкция установки для получения металлического кальция высокотемпературным алюминотермическим восстановлением оксида, в которой в качестве нагревателя сопротивления используется

углерод-углеродный композиционный материал, защищенный карбидами титана или циркония от химического взаимодействия с диоксидом углерода.

С целью предотвращения возгорания дистиллята кальция при съеме слитка и сокращения общего времени производственного цикла предложено в процессе охлаждения установки высокотемпературного алюминотермического восстановления кальция использовать элегаз (SF_6) в смеси с аргоном в соотношении 20%:80% и общем давлении 100 кПа.

Создана принципиальная аппаратурно-технологическая схема высокотемпературного получения кальция алюминотермическим восстановлением его оксида, которая прошла укрупненные испытания в ОАО «Машиностроительный завод» г.Электросталь на опытно-промышленной установке ВД-300-16, изготовленной ООО Научно-производственная, проектно - конструкторская, технологическая фирма «ВакЭТО» при личном участии автора.

На защиту выносятся:

1. результаты физико-химических исследований процесса высокотемпературного восстановления оксида кальция алюминием;
2. установленные закономерности формирования соединения Al_2Ca в процессе высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция;
3. результаты исследований по выбору способа нагрева шихты, материала нагревателя и способов его химической защиты;
4. нагрева шихты для проведения высокотемпературного алюминотермического процесса восстановления оксида кальция;
5. предложенные конструкции вакуумных электротермических установок для осуществления процесса высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция.
6. результаты опытно-промышленных испытаний технологии высокотемпературного алюминотермического восстановления кальция из оксида.

Методики и методы исследования. В работе использованы современные физико-химические методы исследования: рентгеноструктурный качественный и количественный анализы, растровая электронная микроскопия, спектральный анализ.

Исследования процесса высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция алюминием проводили на специально сконструированных и изготовленных для этой цели вакуумных электротермических установках типа ВЭМ-16-14 и ВД-300-16.

Термодинамические расчеты и обработка экспериментальных данных с помощью методов математической статистики проведены с применением ЭВМ.

Апробация работы. Основные положения и результаты доложены на следующих конференциях: Вторая научная конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2), Краснодарский край, г.Туапсе, (2005 г.); Международная научно-практическая конференция «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы», Москва, (2009 г.); II Международная конференция «Металлургия – Интехэко», Москва, (2009 г.); III-я Международная конференция «АтомЭко-2009», Москва, (2009 г.); Всероссийская конференция «Повышение эффективности теплоэнергетического оборудования» и V международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов», Москва (2010) г.

Публикации. По результатам работы опубликованы 5 статей, в том числе – 4 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов в материалах научных конференций, получен один патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Материалы диссертация изложены на 122 страницах машинописного текста, содержат 17 таблиц, 46 рисунков, список литературы из 87 наименования и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор опубликованных работ по теме исследований, в котором рассмотрены электролитический и низкотемпературный (до 1200⁰С) алюминотермический способ получения металлического кальция, структура мирового потребления металлического кальция.

Приведен анализ технологических схем и сделан вывод о том, что выбор режимов во многом обусловлен техническими возможностями применяемого оборудования, а не оптимальными температурно–временными параметрами, нет единого мнения относительно величины остаточного давления, необходимого для стабильного протекания процесса, и, как следствие, существует неопределенность в выборе откачных средств. Нет однозначности в формулировке требований, предъявляемых к химическому составу сырья.

Рассмотрены физико-химические свойства алюминатов кальция, образующихся в процессе восстановления при температурах до 1200⁰С, отмечено, что не существует единого мнения относительно фазового состава

образующихся алюминатов, а также механизма протекания процесса. На основании этого сделан вывод о недостаточной изученности физико-химических аспектов алюминотермического восстановления кальция, особенно при высоких температурах.

На основе анализа опубликованных работ сделан вывод о перспективности развития в существующих условиях алюминотермического способа получения металлического кальция. С целью повышения производительности и степени извлечения кальция из его оксида выявлена необходимость повышения температуры процесса алюминотермического восстановления. В тоже время осуществление процесса при более высокой температуре требует создания нового специализированного электротермического оборудования, а также обоснования выбора способа нагрева, предельного остаточного давления, других технологических параметров и конструкционных материалов для его реализации.

Во второй главе представлены сведения об использованных в работе материалах и методиках эксперимента. В качестве основных исходных материалов использовали:

- оксид кальция (ГОСТ 8677-76), содержание карбоната кальция в котором составляло до 15 %, гидрооксида кальция до 1%, содержание влаги до 8%, металлических примесей (Mg, Fe) до 5%, средний размер частиц 1 – 2 мм;
- алюминий порошок ПА-0 (ГОСТ 6058-73), содержащий алюминий активный $\geq 98\%$, железо $\leq 0,35\%$, кремний $\leq 0,4\%$, медь $\leq 0,02\%$, вода $\leq 0,2\%$, средний размер частиц – не более 2 – 2,5 мм. В части экспериментов, оговоренных особо, в качестве восстановителя применялась измельченная стружка ($\approx 4-1,5-0,5$ мм) дюралюминия марки Д1 (ГОСТ 4784-97).

Для исследования процесса высокотемпературного алюминотермического восстановления кальция использовали специально сконструированные и изготовленные ООО «Фирма «ВакЭТО», лабораторная печь типа ВЭМ-16-14 и промышленную печь типа ВД-300-16.

Исследования качественного и количественного фазового состава продуктов алюминотермического восстановления осуществляли на дифрактометрах ДРОН – 3 (компактный образец), а порошка на дифрактометре X'Pert PRO (фирма Philips, Нидерланды). Излучение CuK α .

Структуру исследованных в работе материалов изучали на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG (фирма FEI Company, США), химический состав - на атомно-эмиссионном спектрометре Spectro Ciros Vision (фирмы Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия).

В третьей главе представлено обоснование выбора конструктивных решений оборудования с учетом критических параметров технологии высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида

кальция, которые определяются в том числе, исходя из технических возможностей существующего термического и вакуумного оборудования.

Использование вакуумных печей сопротивления ретортного типа, в настоящее время применяемых в промышленной практике для получения кальция алюминотермическим восстановлением оксида, ограничено жаропрочностью и жаростойкостью материала реторты при температуре не более 1200⁰С.

Как показано нами в работе, применение вакуумных индукционных печей с холодными стенками, позволяющими повысить температуру процесса выше 1200⁰С, затруднено низкой электропроводностью продуктов реакции восстановления и ограничено эффектом пробоя в вакууме, связанным с повышением остаточного давления за счет значительного газовыделения из шихты, особенно в начальных стадиях нагрева.

Применение вакуумных печей сопротивления с холодными стенками, также позволяющими повысить температуру процесса выше 1200⁰С, затруднено из-за возможности разрушения нагревателя в результате взаимодействия материала нагревателя с продуктами реакции.

На основании рассмотрения преимуществ и недостатков индукционного и резистивного типов нагрева вакуумных печей для их применения выше 1200⁰С выбран резистивный способ нагрева, а в качестве материала нагревателя предложено использовать углерод-углеродный композиционный материал (КМ-2 по ТУ ИКМ 002-1999 «Углеродные композиционные материалы конструкционные. Технические условия»).

Поскольку в результате разложения карбоната кальция, присутствующего в оксиде кальция, во время нагрева выделяется большое количество диоксида углерода, происходит его взаимодействие с углеродным нагревателем. В первую очередь эрозии подвергаются контактные площадки нагревателя, в которых имеется наибольшая плотность тока, что приводит к возникновению в контактах дуговых разрядов, приводящих в свою очередь к местной сублимации углерода и быстрому выходу этого контактного соединения из строя.

Для повышения стойкости нагревателя предложено насыщать электрические контакты нагревателя из УУКМ титаном или цирконием, для превращения части углерода в карбиды титана или циркония соответственно. Это позволяет повысить стойкость нагревателя в атмосфере двуокси углерода в 10 – 15 раз (рисунок 1). При работающих вакуумных насосах давление в печи много меньше атмосферного, поэтому применение такой технологии позволило решить проблему стойкости нагревателя из УУКМ при наличии в шихте (СаО) значительного количества карбоната кальция (СаСО₃).

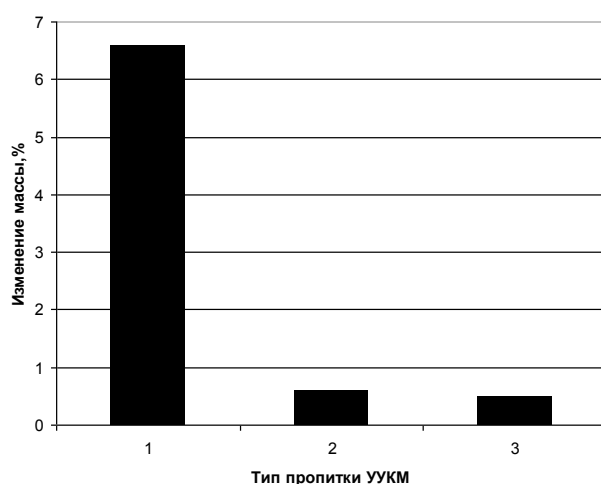


Рисунок 1 – Изменение массы УУКМ при нагреве в потоке $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ диоксида углерода при давлении 100 кПа, температуре 1100°C в течение 1 часа: 1 – УУКМ без пропитки; 2 – УУКМ, пропитанный титаном, 3 – УУКМ, пропитанный цирконием. Состав карбидов: $\text{TiC}_{0,8}$ и $\text{ZrC}_{0,6}$

На основе экспериментальных данных, а также анализа современных тенденций и конструктивных решений по достижению высоких температур, спроектирована и изготовлена экспериментальная вакуумная печь типа ВЭМ-16-14. Экспериментальная камерная вакуумная печь ВЭМ-16-14 (рисунок 2) представляет собой градиентную установку с охлаждаемым водой конденсатором и максимальной рабочей температурой 1500°C . Корпус нагревательной камеры водой не охлаждается, однако, при этом нагреватель из УУКМ высокой плотности ($1,3 - 1,4 \text{ г/см}^3$) находится внутри вакуумной камеры. Для уменьшения тепловой нагрузки на корпус вакуумной камеры внутри последней расположена теплоизоляция из УУКМ низкой плотности ($0,3-0,4 \text{ г/см}^3$ - материал УКМ-Т1 по ТУ ИКМ 001-1999 «Углеродные композиционные материалы для теплоизоляции. Технические условия»), толщина которой рассчитана таким образом, чтобы при температурах проведения восстановления, температура внутренней поверхности вакуумной камеры была не ниже температуры конденсации кальция. Наружная часть вакуумной камеры изолировалась теплоизоляцией на основе базальтового волокна с целью снизить тепловые потери конструкции и защитить оператора от возможных ожогов.

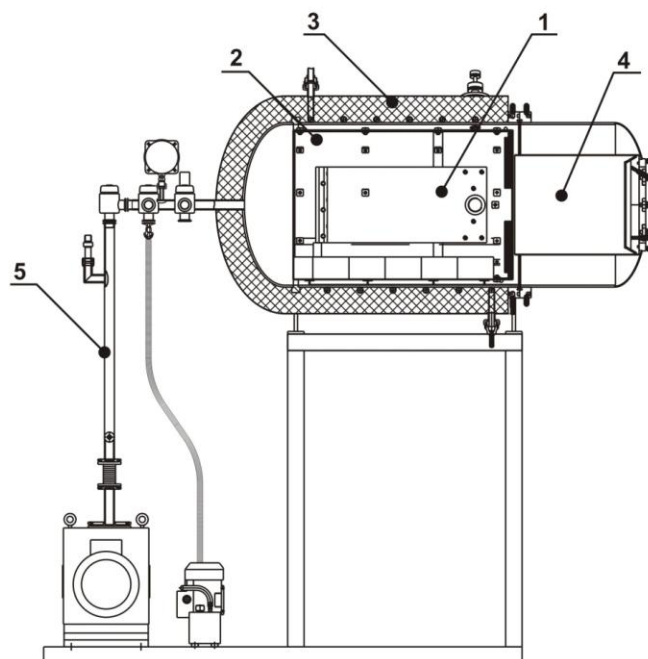


Рисунок 2 – Экспериментальная вакуумная печь ВЭМ-16-14 (1 – нагреватель, 2 – внутренняя теплоизоляция, 3 – внешняя теплоизоляция, 4 – конденсатор, 5 – вакуумная система)

В четвертой главе приведены результаты исследований кинетики алюминотермического восстановления оксида кальция при температурах от 1200 °С до 1525 °С, а также результаты анализа продуктов восстановления.

Процесс восстановления оксида кальция алюминием протекает в неравновесных условиях. Согласно общепринятым представлениям (принцип Байкова), основным механизмом образования кальция является диффузионное взаимодействие компонентов с образованием все более обедненных кальцием алюминатов по следующим реакциям:



Теоретический выход по реакции (1) составляет 50%, по реакции (2): $100\% \times 0,5 \times 9 / 33 = 13,6\%$, по реакции (3): $100\% \times 0,5 \times 24 \times 15 / (33 \times 48) = 11,4\%$. Суммарный теоретически возможный выход кальция по этим реакциям составляет 75% и прекращается при образовании моноалюмината кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Для исследований высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция использовали брикетированную смесь оксида кальция (76%) и алюминиевого порошка ПА-0 (24%), взятых в соотношении, рекомендованном в ранее проводившихся исследованиях и обеспечивавших максимальный выход кальция при температурах до 1200 °С. Процесс восстановления проводили со скоростями нагрева, позволяющими удалить из состава брикетов примеси (влагу, гидроокись кальция, карбонат кальция) до

момента расплавления восстановителя (Al). Разовая загрузка брикетов составляла 5 кг.

На рисунке 3 представлена зависимость выхода кальция от температуры алюминотермического восстановления при постоянной для каждой температуры выдержке в течение 5 час. Установлено, что максимальный выход кальция (71%) достигается при температуре 1480 ± 20 °С. Дальнейшее повышение температуры восстановления приводит к уменьшению выхода кальция.

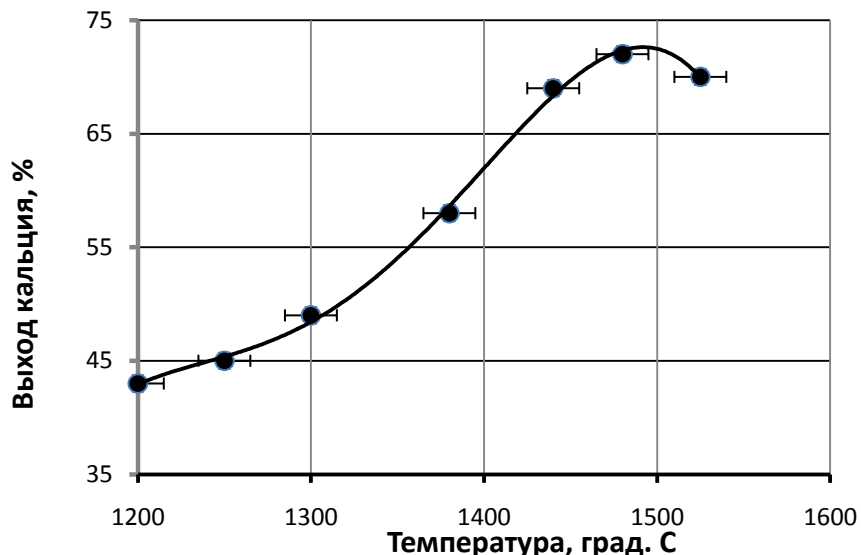


Рисунок 3 – Зависимость выхода кальция от температуры восстановления при изотермической выдержке в течение 5 часов.

Величина кажущейся энергии активации, рассчитанная для участка кривой от 1300 °С до 1480 °С (рисунок 2), составила $E \approx 42$ кДж/моль, что не соответствует ни значениям энергии активации испарения кальция (13,1 кДж/моль), ни значениям энергии активации диффузии кальция в алюминатах (150 кДж/моль), что свидетельствует о сложности протекания химического взаимодействия в процессе алюминотермического восстановления компонентов шихты.

Показано (рисунок 4), что увеличение времени изотермической выдержки при температуре 1380 ± 20 °С свыше 11 часов и при температуре 1480 ± 20 °С свыше 5 часов не приводит к повышению извлечения кальция.

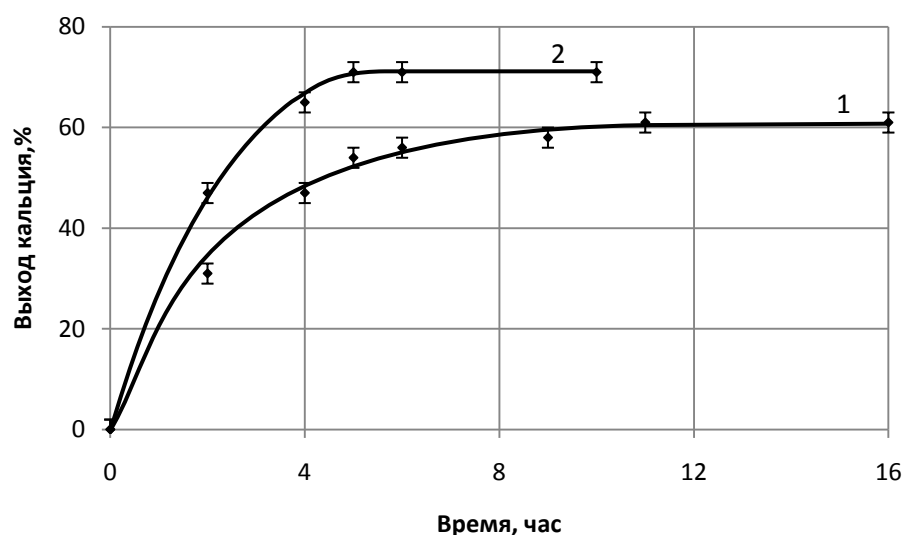


Рисунок 4 – Зависимость выхода кальция от времени изотермической выдержки при температуре 1380 ± 20 °C (1) и 1480 ± 20 °C (2).

Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления в интервале температур 1200 – 1525 °C, выполненный на дифрактометре X'Pert PRO, показал, что в них присутствуют следующие соединения (таблица 1).

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов восстановления.

Номер режима	Температура восстановления, °C	Время изотермической выдержки, час	Фазовый состав продуктов восстановления
1	1200	6	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2Ca
2	1380	5	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2Ca
3		9	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2Ca
4		11	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
5		16	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
6	1480	2	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2Ca
7		4	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2Ca
8		5	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
9		6	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
10		10	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
11	1525	5	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
12		10	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Отмечено, что с увеличением температуры выше 1480 °C доля моноалюмината кальция в составе продуктов восстановления уменьшается, что может быть связано с увеличением скорости испарением восстановителя (Al).

Согласно литературным данным, наиболее легкоплавкими аллюминатами кальция являются аллюминаты: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{пл}}=1535^\circ\text{C}$); $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{пл}}=820^\circ\text{C}$); $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{пл}}=1415^\circ\text{C}$). Аллюминат состава $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует в брикетах после проведения восстановления при температуре $1525 \pm 25^\circ\text{C}$, однако, расплавления брикетов, прошедших восстановление при этих температурах не наблюдается (рисунок 5).



Рисунок 5 – Вид брикетов после восстановления при температуре $1525 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 10 часов.

Данные рентгенофазового анализа продуктов восстановления, полученных при различных режимах, приведенных в таблице 1, указывают на появление соединения, которое идентифицируется при комнатной температуре как Al_2Ca . Наличие этого соединения в проводившихся ранее исследованиях аллюминотермического восстановления оксида кальция не отмечалось.

Как видно из таблицы, соединение Al_2Ca существует только в тех температурно-временных границах, которые соответствуют неполному восстановлению, то есть для которых дальнейшее увеличение выдержки повышает выход кальция (режимы №№ 2, 3, 6, 7). Дифрактограмма продукта реакции неполного восстановления, где фиксируется соединение Al_2Ca , (соответствует режиму 2 из таблицы 1) приведено на рисунке 6, а на рисунке 7 – дифрактограмма продукта полного восстановления (соответствует режиму 4 из таблицы 1), который представляет собой только моноаллюминат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

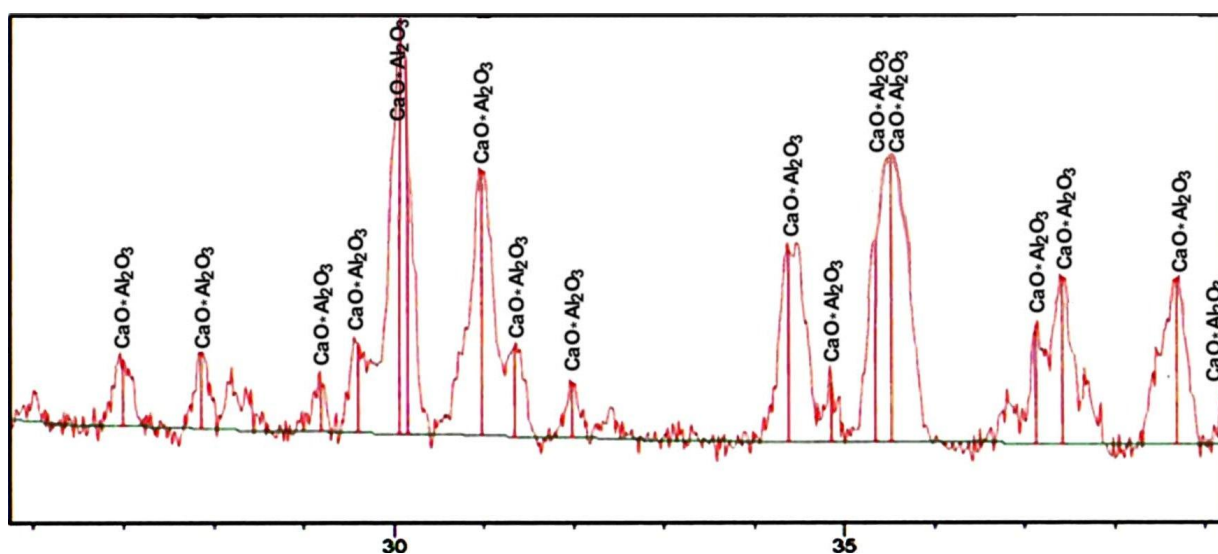
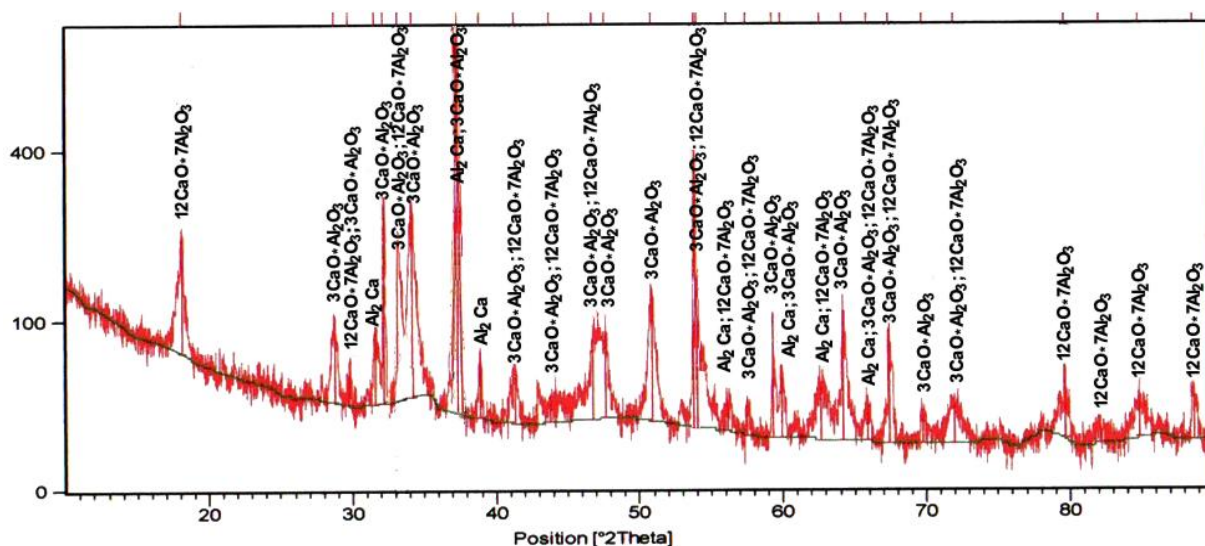


Рисунок 7 - Дифрактограмма продукта алюминотермического восстановления оксида кальция при температуре 1380 ± 20 °C и изотермической выдержке 11 часов.

Количественный фазовый анализ (метод внутреннего стандарта) продуктов высокотемпературного восстановления показал, что содержание Al_2Ca невелико и уменьшается с увеличением температуры и времени изотермической выдержки (рисунок 8).

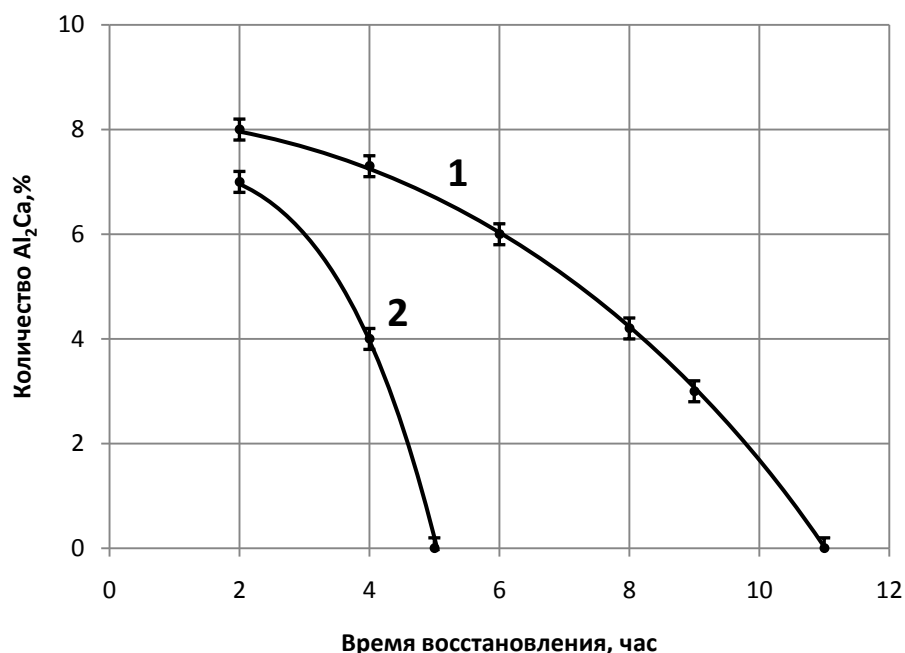


Рисунок 8 - Зависимость содержания Al_2Ca в продуктах восстановления от времени восстановления оксида кальция. (1) – $1380\pm 20^\circ\text{C}$ (2) – $1480\pm 20^\circ\text{C}$.

В соответствии с диаграммой состояния Al-Ca в области высоких температур существует единственное соединение Al_2Ca , имеющее узкую область гомогенности и температуру плавления 1079°C . Появление соединения Al_2Ca в продуктах неполного восстановления свидетельствует, по-нашему мнению, о существовании при температурах восстановления расплава алюминия и кальция в соотношении 2:1.

Для доказательства этого предположения проводили охлаждение брикетов с незавершенным восстановлением с температуры $1300\pm 10^\circ\text{C}$, как с высокой скоростью в вакуумное острокользящее масло ВЗ-1, так и с низкой скоростью вместе с печью. Закалку проводили в атмосфере очищенного аргона при давлении 120 кПа, скорость охлаждения при этом составляла $\sim 10^3$ К/с, а при охлаждении с печью в той же атмосфере 10^{-1} К/с. Установлено что вне зависимости от скорости охлаждения, количество соединения Al_2Ca в продуктах восстановления не изменялось. Это говорит о том, что при растворении восстанавливаемого кальция в жидком алюминии образуется расплав соотношения 2:1, то есть соответствующего соединению Al_2Ca .

Наличие расплава Al и Ca при высокотемпературном алюминотермическом восстановлении оксида кальция в условиях вакуума должно быть отдельно подтверждено, поскольку парциальное давление алюминия над его расплавом при температуре 1480°C составляет около 10^2 Па, что должно было бы привести к его полному испарению и осаждению в конденсаторе вместе с кальцием. Однако, как следует из данных таблицы 2, количество алюминия в слитке кальция не превышает долей процента. Можно предположить, что поскольку при проведении высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция давление в системе

составляет от 1 до 10 Па, быстрому испарению алюминия препятствуют пористая структура брикетов, которую можно рассматривать как диафрагму при молекулярном режиме течения газа (пара). В такой модели величина потока газа в основном будет зависеть от площади сечения диафрагмы, температуры и разницы давлений по обе стороны от диафрагмы. При постоянной температуре процесса восстановления и одинаковой площади сечения диафрагмы (поры) различия в скоростях испарения будут в основном определяться разницей парциальных давлений кальция и алюминия. Для кальция при температуре 1480 °С парциальное давление пара превышает 10⁵ Па. Такое соотношение парциальных давлений соответствует наблюдаемому соотношению Al и Ca в слитке восстановленного кальция.

По данным спектрального анализа (таблица 2) в кальции, полученным алюминотермическим способом, по сравнению с кальцием, полученным электролизным способом, наблюдается рост содержания алюминия (от 0,41 масс.% при температуре восстановления 1380 ± 20 °С и до 0,95 масс.% при температуре восстановления 1525 ± 25 °С против 0,012 масс.% для электролизного способа) и магния (0,17 масс.% для алюминотермии против 0,0005 масс.% для электролиза). Но для металлургического применения кальция такое увеличение содержания алюминия не имеет существенного значения (кальций вводят в сталь, например, в количестве 0,1 масс.%).

Таблица 2 – Химический состав кальция полученного электролитическим и алюминотермическим способом

Способ получения Ca	Элемент %															
	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Sr	Si	Ti	Zn
Электролитический	0,012	0,0002	<0,001	0,0073	0,0036	0,0030	<0,0001	0,0005	0,0026	<0,0003	0,01	0,0003	0,0063	0,016	<0,0001	<0,001
Алюминотермический 1380 °С; 11 ч	0,41	0,0046	<0,001	0,0042	0,0067	0,0032	0,0009	0,17	0,049	0,0076	0,0088	0,0012	0,15	0,052	0,0007	0,0016

Чистота кальция полученного алюминотермическим восстановлением 98,4 – 99,8% масс. Ca, а электролитическим – 99,9% масс. Ca.

Вне зависимости от способа получения (электролитический на ОАО «ЧМЗ» г. Глазов или алюминотермический в наших экспериментах) и температуры период решетки получаемого кальция остается постоянным.

Аналогичные процессы с образованием алюминатов сложного состава протекают при алюминотермическом восстановлении лития. Сравнение алюминотермического восстановления оксидов кальция и лития показало, что в случаях незаконченного процесса восстановления Li из оксида на рентгенограммах шихты при комнатной температуре идентифицировано соединение AlLi (рисунок 9). Алюминотермическое восстановление оксида лития при температуре 820±6 °С в течение 1 часа позволило получить выход литий не более 1%, то есть, зафиксировать начало восстановления.

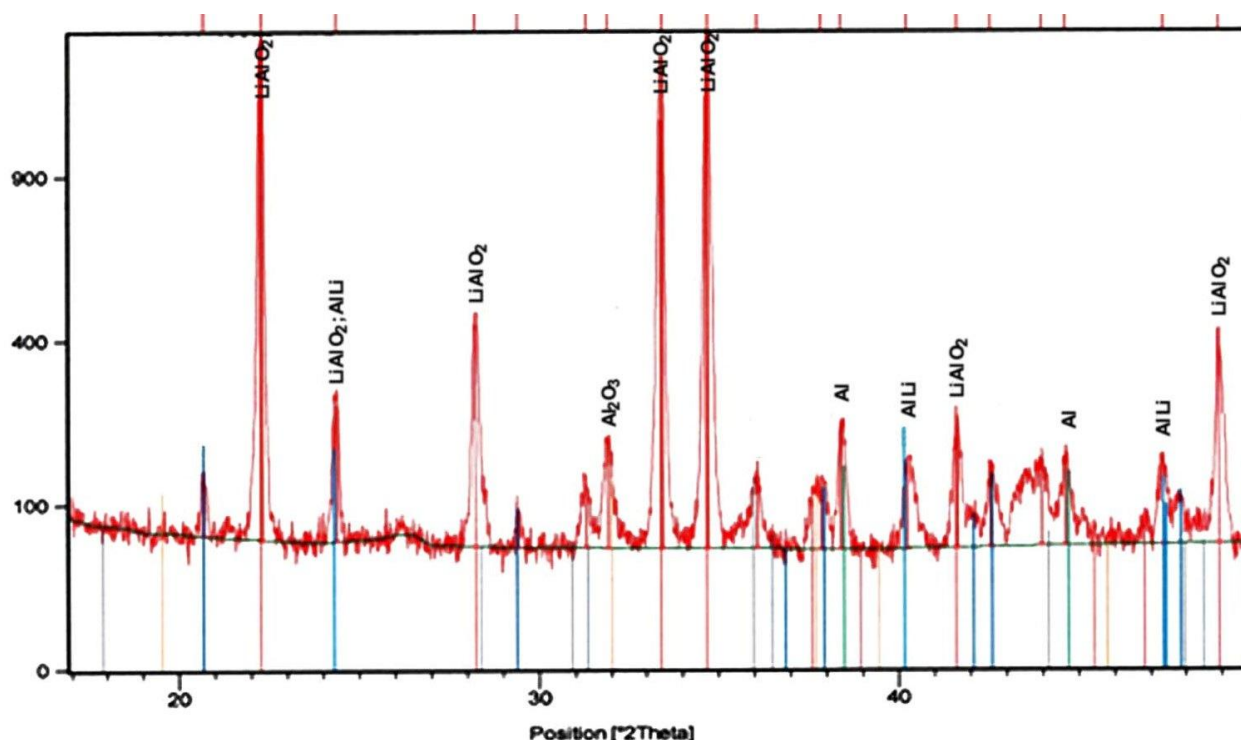


Рисунок 9 – Дифрактограмма продукта алюминотермического восстановления оксида лития при температуре 820 ± 6 °С в течение 1 ч (начало восстановления, выход лития ~ 1%).

В пятой главе приведены результаты высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция на опытно – промышленной установке ВД-300-16. Проектная производительность установки – 300 кг шихты за цикл, цикл должен составлять не более 12 часов. Установленная мощность составила 250 кВт. Максимальная рабочая температура – 1600 °С. Предельное остаточное давление 1 Па. Нагревательный блок установки изготовлен из углерод – углеродного композиционного материала (УУКМ). На рисунке 10 представлена фотография установки на ОАО «Машиностроительный завод» (г. Электросталь).

В реальных условиях в обожженной извести содержатся влага и карбонат кальция. Исходя из этого, было решено два вопроса:

- необходимость откачки из системы паров воды и диоксида углерода;
- выбор защиты конструктивных узлов установки от воздействия газов.

В вакуумной системе применены следующие откачные средства: мембранный насос НВМ-18, вакуумный агрегат АВПл -180Т на базе механического плунжерного насоса и комбинации насосов: двухроторного (насоса Рутса) ЕН-500 и пластинчато-роторного НВР-90Д.



Рисунок 10 – Опытно-промышленная установка ВД-300-16 для получения кальция высокотемпературным алюминотермическим способом из оксида.

Производительность установки зависит и от продолжительности охлаждения шихты. Для ускоренного охлаждения в установке ВД-300-16 использована возможность вертикального перемещения боковой теплоизоляции с образованием щели высотой до 150 мм. Это позволяет в $\sim 1,7$ раз сократить время охлаждения шихты в области температур от рабочей до 650°C

Обычно для снижения времени охлаждения продуктов восстановления при температуре ниже 650°C в нагревательную камеру напускают инертный газ (аргон). Смена аргоновой среды на воздух предусмотрена при температуре в нагревательной камере менее 200°C , при этом практически исключается возможность возгорания слитка кальция.

С целью уменьшения времени охлаждения и одновременного недопущения возгорания слитка кальция, нами предложено применение элегаза (SF_6) в смеси с аргоном. Установлено (рисунок 11), что введение в аргон 20% элегаза при общем давлении 100 кПа практически исключает возможность возгорания слитка металлического кальция и позволяет проводить выгрузку слитка уже при 400°C .

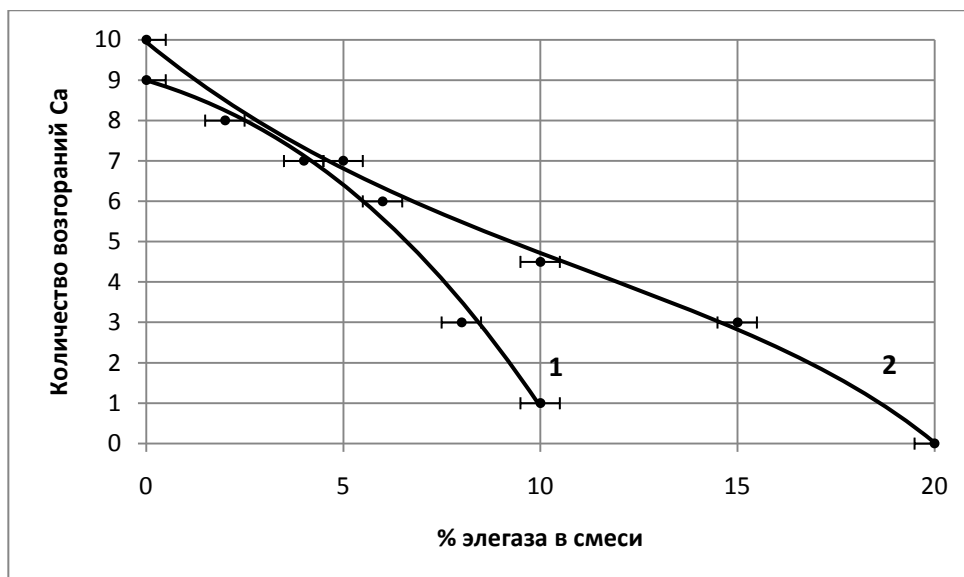


Рисунок 11 – Количество возгораний на 10-ти образцах кальция после откачки охлаждающего газа в зависимости от содержания в газовой смеси при охлаждении SF_6 при общем давлении газа 80 кПа (1) и 100 кПа (2).

Установка ВД-300-16 является градиентной печью, поэтому условия восстановления в зависимости от места расположения брикетов несколько различны. При разовой загрузке брикетов в 300 кг толщина слоя в установке ВД-300-16 достигает 950 мм. Измеренный в этих условиях градиент температурного поля в тигле по вертикали составил $\sim 90^\circ\text{C}$, при этом около половины этой величины приходится на слой в 150 – 200 мм, расположенный ближе к конденсатору. Для выявления влияния высоты загрузки на степень восстановления кальция проведен анализ фазового состава из разных мест тигля. На схеме, приведенной на рисунке 12 обозначены места, из которых после проведения алюминотермического восстановления при температуре $1380 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 5 часов отбирали образцы для исследования их фазового состава.

Оценку степени восстановления проводили по результатам рентгенофазового анализа образцов, путем сопоставления характерных интенсивностей рентгеновских линий различных по составу алюминатов.

Как видно из таблицы 3, степень восстановления образца №2 больше, чем образца №1, что свидетельствует о незначительном влиянии сопротивления слоя брикетов на степень восстановления нижних слоев, а большая степень восстановления образца №2 объясняется более низкой температурой образца №1, в свою очередь связанной с близостью конденсатора.

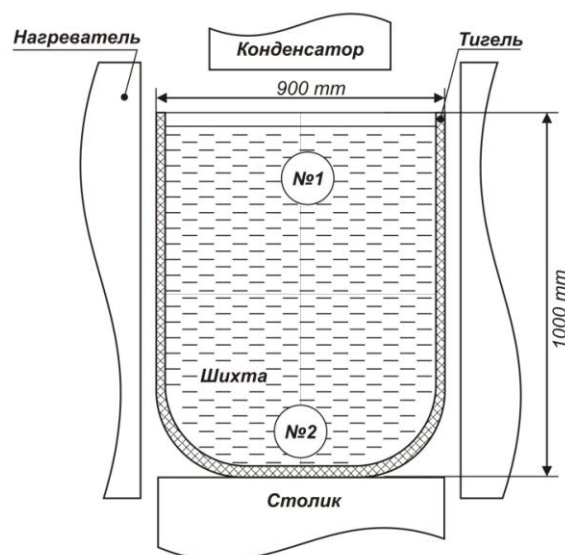


Рисунок 12 – Схема расположения брикетов в тигле установки ВД-300-16.

Таблица 3. Фазовый состав брикетов, выбранных из областей в соответствии с рисунком 12, после проведения процесса алуминотермического восстановления кальция при температуре 1380 ± 20 °С в течение 5 часов.

	Фазовый состав		I ₁ / I ₂
	Фаза 1	Фаза 2	
1	3CaO* Al ₂ O ₃	12CaO*7Al ₂ O ₃	2,1
2	3CaO* Al ₂ O ₃	12CaO*7Al ₂ O ₃	1,3

Опытно–промышленные испытания технологии высокотемпературного алуминотермического восстановления оксида кальция проведены на ОАО «Машиностроительный завод» г. Электросталь.

В ходе испытаний:

- было переработано свыше 1000 кг брикетов, состоящих из оксида кальция и алюминия, при температуре изотермической выдержки 1480 ± 20 °С при времени ;
- брикеты состояли из смеси оксида кальция и алюминиевого порошка ПА-0 (соотношение оксида кальция к алюминию 76:24), полученная смесь прессовалась при давлении ~ 100 МПа (1000 кг/см^2);
- содержание карбоната кальция в оксиде составляло от 2 до 15 % (масс.), гидроксида кальция – до 1%. Содержание влаги составляло до 8% (масс.);
- алюминий содержал: алюминия активного $\geq 98\%$, железа $\leq 0,35\%$, кремния $\leq 0,4\%$, меди $\leq 0,02\%$, воды $\leq 0,2\%$;
- восстановление оксида кальция проводилось в специализированной опытно – промышленной установке ВД–300–16;
- было получено более 300 кг металлического кальция.

В результате апробации технологии получены следующие показатели процесса восстановления кальция:

- извлечение кальция – 71%;
- единичная производительность установки по кальцию 9,6 кг/час;
- по шихте – 25 кг/час;
- расход электроэнергии на единицу получаемого кальция – 8,6 кВт*час/кг (с учетом работы двигателей вакуумных насосов).

На основании экспериментальных и опытно-промышленных данных показано, что предложенное высокотемпературное алюминотермическое восстановление оксида кальция по сравнению с используемым в настоящее время низкотемпературным восстановлением позволяет:

- ориентировочно на порядок сократить время проведения процесса;
- повысить извлечение кальция на 10 – 12%.

На основании проведенных в ОАО «Машиностроительный завод» работ по апробации предложенной технологии и конструкции установки для высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция, эта технология признана перспективной. Дальнейшее внедрение технологии связано с развитием аппаратного оформления процесса в направлении создания печей непрерывного действия. В настоящее время ОАО «ТВЭЛ» работы в этом направлении признаны перспективными; в ООО «Фирма «ВакЭТО» начаты конструкторские проработки такого оборудования.

ВЫВОДЫ

1. На основании обзора литературных источников показано, что в настоящее время изменилась структура потребления металлического кальция, и большая его часть потребляется в черной металлургии для производства высококачественных сталей. В связи с этим снизились требования к чистоте металлического кальция, что позволяет рассматривать способ получения кальция алюминотермическим восстановлением из оксида, и делает задачу оптимизации этой технологии актуальной.
2. Рассмотрены варианты конструктивных решений установок для высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция и предложена конструкция вакуумной восстановительной печи сопротивления с использованием в качестве нагревательных элементов углерод-углеродного композиционного материала с насыщением контактных площадок цирконием или титаном.
3. Исследована кинетика процесса высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция и установлена взаимосвязь между полнотой протекания реакций алюминотермического

восстановления оксида кальция и количеством соединения Al_2Ca , что позволяет контролировать полноту извлечения кальция по содержанию этого соединения в охлажденных продуктах восстановления.

4. С целью предотвращения возгорания дистиллята кальция при съеме слитка и сокращения общего времени производственного цикла предложено в процессе охлаждения установки высокотемпературного алюминотермического восстановления кальция использовать элегаз (SF_6) в смеси с аргоном в соотношении 20%:80% и общем давлении 100 кПа.
5. Создана принципиальная аппаратурно-технологическая схема высокотемпературного получения кальция алюминотермическим восстановлением его оксида, которая прошла укрупненные испытания в ОАО «Машиностроительный завод» г.Электросталь на опытно-промышленной установке ВД-300-16, изготовленной ООО Фирма «ВакЭТО» при личном участии автора.
6. В результате апробации технологии получены следующие показатели процесса высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция:
 - извлечение кальция – 71%;
 - единичная производительность установки по кальцию 9,6 кг/час;
 - по шихте – 25 кг/час;
 - расход электроэнергии на единицу получаемого кальция – 8,6 кВт*час/кг (с учетом работы двигателей вакуумных насосов).
7. Чистота кальция полученного высокотемпературным алюминотермическим восстановлением оксида кальция 98,4 – 99,8% масс. Са.
8. На основании проведенных в ОАО «Машиностроительный завод» работ по апробации предложенной технологии и конструкции установки для высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция, эта технология признана перспективной. Дальнейшее внедрение технологии связано с развитием аппаратного оформления процесса в направлении создания печей непрерывного действия. В настоящее время ОАО «ТВЭЛ» работы в этом направлении признаны перспективными; в ООО «Фирма «ВакЭТО» начаты конструкторские проработки такого оборудования.

Результаты, полученные в диссертации, опубликованы в следующих работах:

1. Минков О.Б., Сухарев А.В., Сухарев В.А. Вакуумное электротермическое оборудование нового поколения.// MetalRussia, 2008, №8, с. 14-17.
2. Буданов Р.Е., Минков О.Б., Молев Г.В., Русанюк В.Н., Сухарев А.В. Опытно-промышленные испытания алюминотермического получения кальция на новых высокотемпературных установках.// Цветные металлы, 2009, №1, с.54-58.
3. Ватулин И.И., Минков О.Б., Сухарев А.В., Сухарев В.А., Шингарев Э.Н. Высокотемпературное алюминотермическое восстановление оксида кальция.// Материаловедение, 2009, №3, с.46-50.

4. Сухарев А.В., Шингарев Э.Н. Исследование механизма алюминотермического восстановления оксида кальция и оксида лития.// Цветные металлы, 2009, №10, с.52-55.
5. Ватулин И.И., Миклушевский В.В., Минков О.Б., Сухарев А.В., Сухарев В.А. Вакуумное электротермическое оборудование: достижение и перспективы.//Металлург, 2011 №1, стр.79-84.
6. Сухарев А.В. Печи для высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция.// тез. докл. Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». – М.: МИСиС, 2009. с. 366
7. Сухарев А.В. Высокотемпературное алюминотермическое восстановление оксида кальция.// тез.докл. II Международная конференция «Металлургия-Интехэко – 2009».// Сб. докладов, www.metallurg.intecheco.ru, с. 18-20.
8. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Сухарев А.В., Бидило А.П. «Энергоресурсосберегающий эффект при переводе процесса получения кальция на алюминотермический способ» //Сб. статей 3-ей Международной конференции «Атомэко-2009», Москва 29-30 октября 2009 г.
9. Ватулин И.И., Миклушевский В.В., Минков О.Б., Сухарев А.В., Сухарев В.А. Вакуумное электротермическое оборудование: достижение и перспективы.// Сб. докладов: Повышение эффективности теплоэнергетического оборудования и V международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов», НИТУ «МИСиС», Москва 2010 г., с.56 – 68.
10. Сухарев А.В., Антонов Н.А., Иванов А.В., Минков О.Б., Сухарев В.А., Русанюк В.Н., Молев Г.В., Аладинский В.Ф., Белозерова Н.В, Буданов Р.Е., Инюхин В.Е., Кравцов В.А., Казаков Л.И., Малюков Е.Е. Патент РФ № 2339716 «Способ и установка для металлотермического получения щелочноземельных металлов», опубл. 27.11.2008 Бюл. №33.