

Список литературы

1. Дунаев Н.Е., Кудрявцева З.М., Кузнецов Ю.М. Вдувание пылевидных материалов в доменные печи. — М.: Metallurgy, 1977. — 207 с.
2. Емушинцев В.В., Галемин И.М., Дунаев Н.Е. Выплавка передельного чугуна с различным расходом пылеугольного топлива // Сталь. — 1969. — № 6. — С. 489–493.
3. Работа доменной печи при совместном применении природного газа, пылеугольного топлива и обогащении кислородом дутья / З.И.Некрасов, Л.Д.Юпко, П.Я.Мухин и др. // Интенсификация процессов доменной плавки и освоение печей большого объема. — М.: Metallurgy, 1978, № 4. — С. 1–5.
4. Ярошевский С.Л. Выплавка чугуна с применением пылеугольного топлива. — М.: Metallurgy, 1988. — 176 с.
5. Бабич А.И., Ярошевский С.Л., Терещенко В.П. Интенсификация использования пылеугольного топлива в доменной плавке. — К.: Техника, 1993. — 200 с.
6. Рамм А.Н. Определение технических показателей доменной плавки. Методическое руководство. — Л.: Ленинградский политехнический институт, 1971.
7. Рамм А.Н. Современный доменный процесс. — М.: Metallurgy, 1980. — 304 с.
8. Китаев Б.И. Теплообмен в доменной печи. — М.: Metallurgy, 1966.
9. Бабий В.И., Иванова И.В. Длительность воспламенения и горения частиц пыли различных марок углей. — В сб.: "Горение твердого топлива". Материалы III Всесоюзной конференции по теории горения твердого топлива. — Новосибирск: Наука, 1969.
10. Ноздрачев В.А., Ярошевский С.Л., Терещенко В.П. Перспективные технологии доменной плавки с применением кислорода и пылеугольного топлива. — Донецк, 1996. — 173 с.
11. Бабич А.И., Кочура В.В., Формосо А., Гарсия Л. Производство первичного металла в странах Западной Европы // Металл и литье Украины. — 1997. — № 5. — С. 32–37.
12. Ноздрачев В.А., Формосо А., Бабич А.И. и др. Развитие технологии вдувания пылеугольного топлива в доменную печь // М.: Metallurg. — 1998. — № 8–9. — С. 41–45 и 35–38.
13. Бабич А.И., Ярошевский С.Л., Кочура В.В., Терещенко В.П. Состояние и перспективы технологии доменной плавки с вдуванием пылеугольного топлива // Металл и литье Украины. — 1995. — № 11–12. — С. 12–18.
14. Ranade M.G., White D.G., Duncan J. Current status of coal injection in North America. Proc. 3rd European Ironmaking Congr., Gent, 1996, P. 82–92.
15. Ярошевский С.Л., Бабич А.И., Терещенко В.П. и др. // Сталь. — 1995. — № 8. — С. 11–17.
16. Sherman G.J. Gary No. 13 Blast Furnace Achieves 400 lbs/tHM Coal Injection in 9 Months / ISIS, Ironmaking Conf. Proc., Vol. 54, 1995, P/ 39–44.
17. Schuett K.J., White D.G. Record Production on US Steel Gary Works No. 13 BF With 450 pounds/tHM CO-injection Rates/ ISSM, 1997, No. 3, P. 65–68.
18. Справочник азотчика / Н.А.Ситулин, Е.Я. Мельников, М.С.Фурман, И.Р.Кричевский. - М.: Химия, 1967. — 492 с.

©Ярошевский С.Л., Ноздрачев В.А., Бабич А.И., Формосо А., Красавцев А.И., 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ РУДОУГОЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК

КРАВЦОВ В.В., ПОНОМАРЕВ Л.Л., ИВАНОВ С.А. (ДОНГТУ)

Приведены результаты экспериментов по формированию суммарной газовой фазы при восстановлении рудоугольных брикетов с использованием генераторного газа, полученного из тощих углей.

Лабораторные и промышленные исследования показали существенное влияние восстановительных газов на режимы технологического процесса твердофазного восстановления. Объем восстановительных газов составляет около 50% от общего объема газовой фазы, что объясняет его воздействие на такие параметры процесса как скорость восстановления, степень металлизации и т.д.

В условиях опытно-промышленного производства металлизированного сырья (ДонГТУ совместно с Макеевским металлургическим комбинатом) изучено влияние газовой фазы на оптимизацию процесса прямого восстановления. Изучение газовой фазы проводилось по двум направлениям: отдельно изучались газовая фаза, выделяемая из рудугольных заготовок при восстановлении, а также атмосфера печи при сжигании генераторного газа со значениями коэффициента расхода воздуха — α от 0,4 до 1.

Рудугольная заготовка, состоит из 80% железного концентрата и 20% тощего угля. Концентрат имеет следующий состав: $\text{Fe}_{\text{общ}}$ — 70,1%; CaO — 0,54%; FeO — 31,7%; MgO — 0,25%; Fe_3O_4 — 64,6%; P_2O_5 — 0,15%; Al_2O_3 — 0,15%; S — 0,08%; SiO_2 — 2,1%; C — 0,14%; MnO — 0,16%. Уголь состоит из: C =91,5%; H_2 =4%; N_2 =1,2%; O_2 =1,3%. Заготовка помещалась в капсулу, имеющую на крышке газоотборник. Капсулу помещали в печь, которую выводили на режим с температурой 1350°C. Отбор газов осуществляется при помощи специально изготовленного водоохлаждаемого пробоотборника. Отобранный газ непосредственно из капсулы анализировали на хроматографах. При исследовании газовой фазы печь выводилась на режим с температурой по зонам 750–900°C, 900–1100°C, 1100–1350°C, 1350–1200°C соответственно и расходом генераторного газа 320 м³/час. Загрузка заготовок в печь не производилась.

Для определения состава газа отбирали пробы газа непосредственно из каждой зоны выше уровня загрузки поддонов тележек.

Схема отбора газа позволяла определять содержание влаги конденсатным методом. Газ из капсулы или печного пространства через газоотводную трубку проходил в холодильник, где охлаждался и поступал во влагосорбник, в котором собиралась сконденсированная в холодильнике влага. Из влагосорбника газ, омывая термометр, проходил через сосуд для отбора пробы газа, напорный сосуд, газовые часы, вакуум-насос и поступал на дожигание.

При отборе проб проводили замеры: количества прошедшего через систему газа (по счетчику), объема сконденсировавшейся влаги в газе. Суммируя ее с величиной собранного конденсата, получали общее количество влаги в отобранном газе, которое затем пересчитывали в объемные проценты.

Генераторный газ получали на основе тощего угля, состав которого приведен выше, в газогенераторе при температуре рабочего пространства 650°C. В слой угля вдвухался нагретый до такой же температуры воздух. Уголь начинал самовозгораться при достижении температуры около 180°C. Процессы тления начинались при температурах 250°C, и воспламенение около 450°C.

При загрузке уголь имел температуру окружающей среды. После продувки слоя угля в нем начинают образовываться очаги пиролиза, что подтверждается образованием H_2 и CH_4 (рисунок 1).

При температурах ниже 180°C подобные очаги не образуются. При температурах выше 600°C объем угля в основном прореагировал. Это подтверждается снижением содержания CO и CH_4 . В конце процесса содержание компонентов газовой фазы стабилизируется. При газификации получали генераторный газ следующего состава: CO_2 — 1,6%; CO — 24,7%; H_2O — 8,5%; SO_2 — 0,5%; H_2 — 2%; N_2 — 62%; CH_4 — 5%; C_mH_n — 0,2% с теплотой сгорания 5,15 Дж/м³. С целью определения формирования состава газовой атмосферы печи без воздействия углерода и кислорода заготовок отбирали пробы газа из печного пространства не загруженной печи, но находящейся в рабочем режиме по температуре и расходу газа.

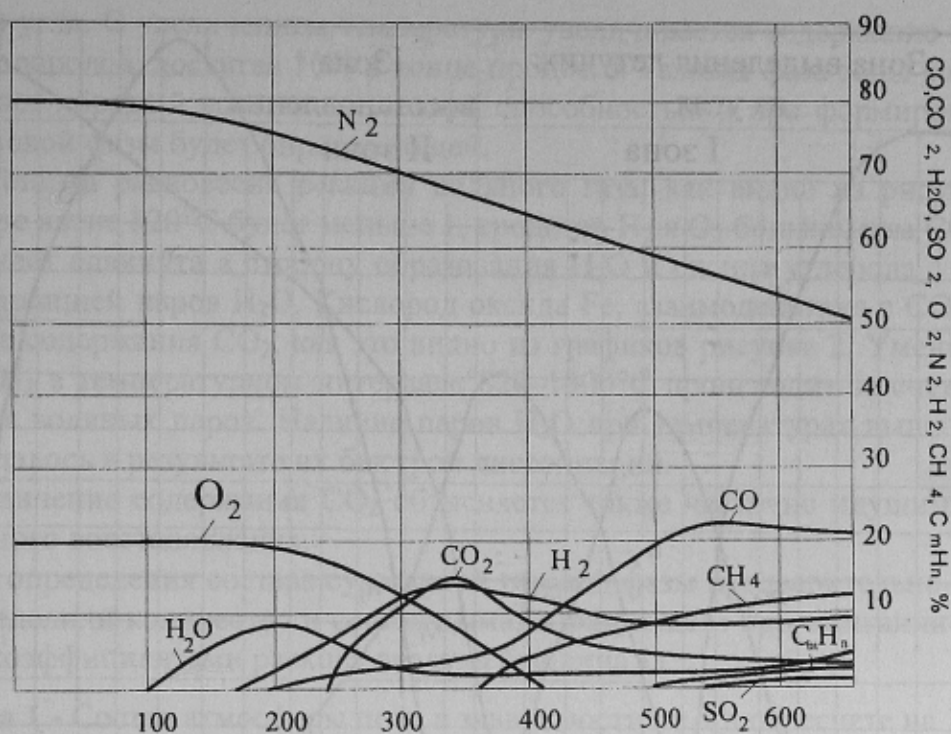


Рисунок 1 - Зависимость процентного содержания газовой фазы от температуры процесса газификации угля

При работе без рудугольных заготовок температурный режим печи по зонам составлял 750–1350°C. Расход генераторного газа составлял 320 м³/ч. Усредненный состав газовой фазы печи при $\alpha=0,7$ составил: CO — 10,3%; CO₂ — 6,9%; H₂ — 12,21%; H₂O — 4,525%; CH₄ — 0,45%; C_mH_n — 0,475%; N₂ — 65,84%.

Результаты исследования состава и количества газов, выделяемых из заготовки весом 1 кг приведены на рисунке 2.

Кривая газовой выделения имеет два участка, характерных для выделения летучих из угля и выделения восстановительных газов. Первый приходится на температурный интервал 100–650°C, второй — на 650–1400°C. Атмосфера изменяется в соответствии с химическими реакциями, происходящими в рудугольной заготовке. При температурах выше 100°C начинается вытеснение из объема капсулы воздуха (H₂, O₂, N₂) которое в основном завершается к температуре 450°C. Для начальной стадии в зоне выделения летучих из угля характерно высокое значение CO₂ (до 54%). Это можно объяснить выделением адсорбированных в процессе транспортировки и хранения угля газов. При температуре порядка 330°C начинается выделение метана, достигающее пика при температуре 610°C (18%). При температуре 250°C начинает выделяться H₂ в незначительных количествах. По достижению температуры 400°C характер его выделения резко изменяется, бурный рост содержания H₂ (пик при $t=650^\circ\text{C}$) до 55% не оказывает большого влияния на процесс восстановления, так как скорость газовой выделения в этот период резко падает и в количественном выражении его объем незначителен. При температуре 550°C наблюдается появление непредельных углеводородов C_mH_n. Содержание N₂ до температуры 220°C остается неизменным, что можно объяснить выделением азота угля. Начиная с температуры 180°C выделяются водяные пары, что можно объяснить инертностью системы (из-за малого выделившегося объема летучих вытеснение паров H₂O на выходе можно наблюдать с запаздыванием).

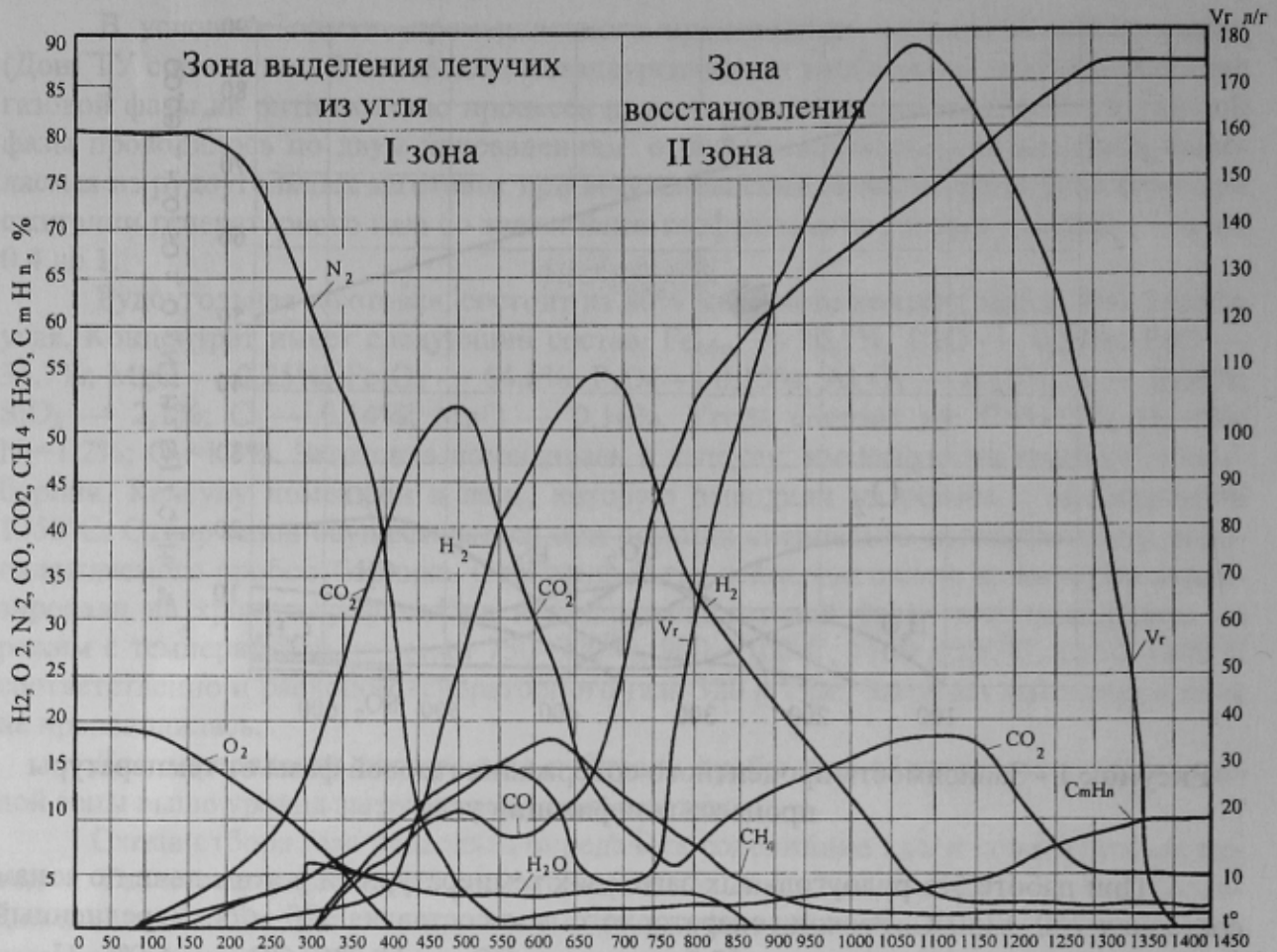


Рисунок 2 - Состав восстановительных газов, выделяемых из рудугольных заготовок

Максимальное значение выделение паров H_2O достигает при $320^{\circ}C$. В температурном интервале $250-800^{\circ}C$ основное количество водяных паров образуется за счет реакции водяного газа. Сродство CO к кислороду больше, чем к H_2 , поэтому в газовой фазе повышается относительное содержание водорода за счет реакции диссоциации H_2O . Это подтверждается уменьшением содержания H_2O на рисунке 2 с одновременным увеличением содержания H_2 . Наряду с этим будет увеличиваться относительное содержание адсорбированного CO_2 в газовой фазе. Высокое содержание в рассматриваемом температурном интервале CO_2 , наличие паров H_2O существенно ухудшают восстановительную способность атмосферы, поэтому необходимо при реализации процесса твердофазного восстановления в промышленных условиях решать вопрос удаления летучих, выделяющихся в температурном интервале $100-850^{\circ}C$. Этот вопрос можно решить, используя принцип противотока для удаления летучих вместе с дымовыми газами, что сделано на печи восстановления.

В температурном интервале $850-1400^{\circ}C$ происходит выделение газовой фазы за счет хода реакции восстановления. Наблюдается резкое увеличение скорости газовой выделений с 8 л/ч до 179 л/ч при температуре $1080^{\circ}C$, после чего скорость газовой выделений резко падает до 0 . Это объясняется завершением реакции восстановления. Содержание CO растет с $12,5\%$ до 89% , что подтверждает восстановление оксидов Fe преимущественно прямым путем. Содержание CO_2 изменяется от 5% до 19% с падением содержания в конце процесса до 4% . Содержание H_2 при температуре $1100^{\circ}C$, а CH_4 при $950^{\circ}C$ падает до $0,4\%$, что объясняется прекращением выделения

летучих из угля. С увеличением температуры увеличивается содержание непредельных углеводородов, достигая 10% в конце процесса. Газовая фаза зоны восстановления обладает хорошей восстановительной способностью и при формировании суммарной газовой фазы будет определяющей.

Константа равновесия реакции водяного газа, как видно из рисунка 2, при температуре выше 820°C будет меньше 1, сродство H_2 к O_2 больше, чем CO , поэтому реакция будет сдвинута в сторону образования H_2O и оксида углерода с последующей диссоциацией паров H_2O . Кислород оксида Fe , взаимодействуя с CO , вызывает увеличение содержания CO_2 , как это видно из графиков рисунка 2. Уменьшение содержания H_2 в температурном интервале 820–1300°C происходит за счет снижения содержания водяных паров. Наличие паров H_2O при температурах выше 820°C выявить не удалось в результате их быстрой диссоциации.

Увеличение содержания CO_2 объясняется также частично идущими реакциями косвенного восстановления.

Для определения состава суммарной газовой фазы предварительно расчетным путем определили количество и состав дыма, образующего при сжигании газа с различными коэффициентами расхода воздуха (таблица 1).

Таблица 1 - Состав атмосферы печи в зависимости от α в пересчете на 1 м³ газа

α	CO_2 , %	CO , %	H_2O , %	H_2 , %	N_2 , %	CH_4 , %	C_mH_n , %	CO/CO_2	H_2/H_2O	V_B , л	V_B , л
0,4	1,7	15,1	7,9	24,7	49,17	0,7	0,73	8,88	3,12	3,36	5,75
0,5	2,9	12,1	11,6	17,3	54,85	0,6	0,65	4,17	1,49	4,543	6,48
0,6	4,0	9,5	14,3	11,7	59,41	0,53	0,56	2,37	0,82	5,451	7,21
0,7	5,3	7,0	16,1	7,4	63,19	0,5	0,51	1,32	0,46	6,36	7,94
0,8	6,6	4,6	17,4	4,2	66,27	0,45	0,48	0,7	0,24	7,269	8,67
0,9	8,1	2,3	18,1	1,8	68,83	0,42	0,45	0,28	0,1	8,177	9,39
1,0	9,61	—	18,5	—	71,09	0,39	0,41	—	—	9,086	10,12

Результаты интегрирования кривой скорости газовой выделенности (рисунок 2) позволили определить количество газов, выделяющихся из заготовки весом 1 кг: всего — 464,91 л, в том числе: CO_2 — 74,75 л; CO — 210,92 л; H_2 — 59,4 л; H_2O — 4,92 л; CH_4 — 18,95 л; O_2 — 8,39 л; N_2 — 58,7 л; C_mH_n — 28,88 л.

В печи сжигается 1000 м³ за все время восстановления. Это означает, что на 1 м³ сжигаемого генераторного газа образуется 5,95 м газа, выделяемого из заготовок. Результаты расчета иллюстрируются рисунку 3.

Отношение CO/CO_2 , H_2/H_2O возросло, увеличилась восстановительная способность атмосферы, что позволяет работать при большем значении α . При проектировании печей подобного типа необходимо закладывать в проект принцип противотока газовой фазы, удаляя продукты горения через дымовой боров, расположенный возле загрузочного окна. Сделанный расчет не учитывает наличие в суммарной газовой фазе углеводородов CH_4 и типа C_mH_n составляющих 0,534% от общей фазы, что позволяет сделать вывод о возможности работы печи при $\alpha=0,9$. Образующийся при восстановлении оксидов железа твердым углеродом CO также участвует в восстановлении. Поэтому восстановление идет прямым и косвенным путем. Степень непрямого восстановления можно определить из соотношения [1, 2, 3]:

$$R_i = 0,5CO_2(1CO_2 + 0,5CO)$$

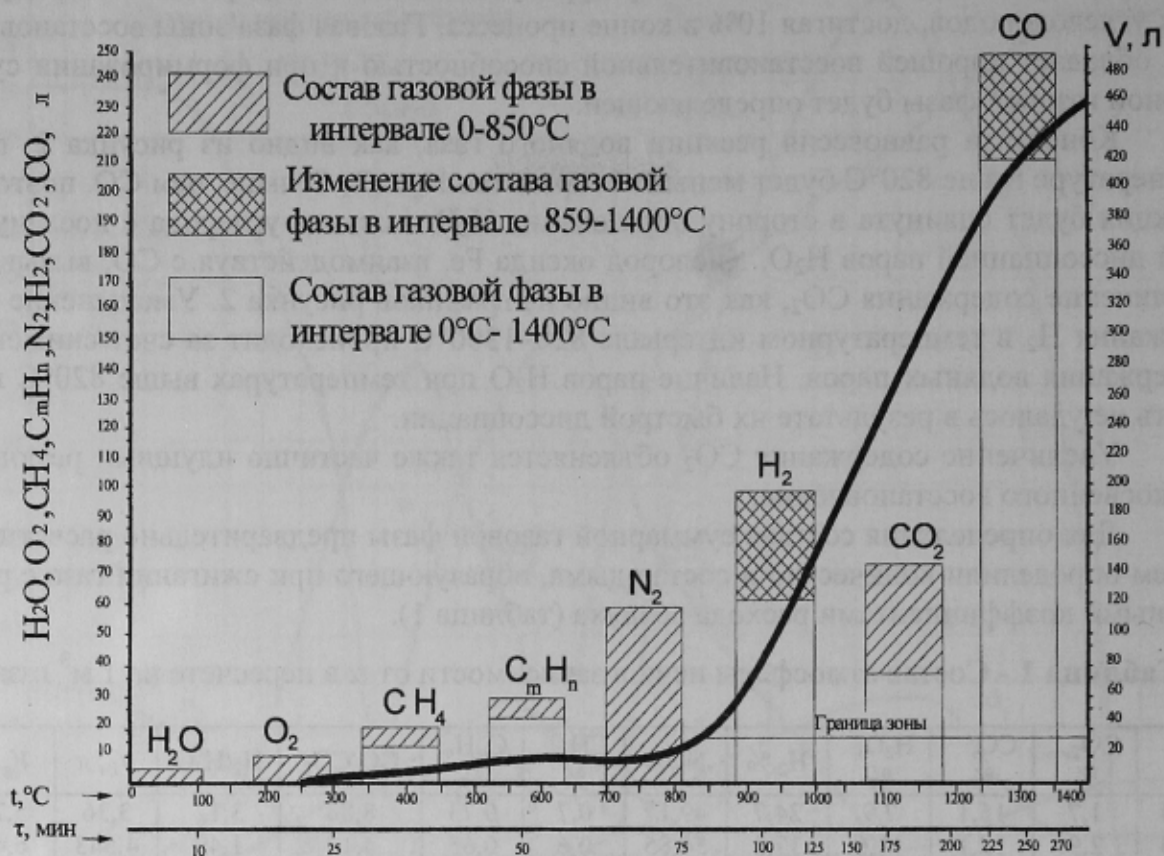


Рисунок 3 - Объем и количественный состав восстановительных газов, выделяемых из рудугольных заготовок

Степень косвенного восстановления в температурном интервале 900–1300°C составила от 12,5% до 16,6%. Соответственно степень прямого восстановления составит 87,5%–83,4%. Для определения восстановительной способности газовой фазы построим кривые зависимости CO/CO₂, H₂/H₂O от температуры. На рисунке 4 показаны кривые, характеризующие восстановительную способность газовой фазы печи и газов, выделяющихся при восстановлении рудугольных заготовок.

Для определения суммарной восстановительной способности газовой фазы применялась следующая формула

$$V_{\Sigma} = V_{\Pi} + V_3,$$

где V_{Σ} , V_{Π} , V_3 — объемы газовой фазы: суммарный, печного пространства и рудугольных заготовок, м³, с соотношением CO/CO₂ и H₂/H₂O:

$$\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_{\Sigma} = \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_{\Pi} + A \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_3,$$

где A — коэффициент пересчета, который определяется отношением:

$$A = \frac{V_3}{V_{\Pi}};$$



Рисунок 4 - Восстановительная способность газовой фазы по длине печи восстановления

$$\left(\frac{H_2}{H_2O} \right)_{\Sigma} = \left(\frac{H_2}{H_2O} \right)_{II} + A \left(\frac{H_2}{H_2O} \right)_3$$

Коэффициент A определяется путем подстановки в отношении функциональной зависимости:

$$A = \frac{(82,95 - 0,481t + 0,00055t^2) 51200}{9390},$$

где t — температура, $^{\circ}C$

Объем газовой выделения из заготовок определяется:

$$V_3 = V_{II} \cdot N \cdot n \cdot \tau,$$

где V_{II} — газовой выделение 1 кг рудогольной заготовки; N — число тележек в печи; n — число заготовок на тележке; τ — время восстановления, с.

Для условий опытного участка:

$$V_3 = 200 \cdot 20 \cdot 3,2 \cdot 4; V_{II} = 51200 V_{II}, m^3.$$

Средний объем продуктов горения печи равен 9390 m^3 . Восстановительная способность суммарной газовой фазы определена расчетным путем по выше изложенной методике и графически изображена на рисунке 4.

Рассматривая полученные графические кривые восстановительной способности, можно сделать вывод о существенном влиянии на суммарную восстановитель-

ную способность CO/CO₂ газов, выделяющихся при восстановлении рудоугольных заготовок. Влияние на восстановительную способность по водороду H₂/H₂O незначительно.

Газы, выделяющиеся из заготовок при восстановлении, позволяют значительно улучшить восстановительную способность суммарной газовой фазы в температурном интервале восстановления.

Определим функциональную зависимость коэффициента расхода воздуха от восстановительно-окислительной способности атмосферы:

$$\alpha = f\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}; \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right);$$

$$\alpha = 1,66 - 0,273\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right) - 0,236\left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) + 0,293\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right)^2 + 0,0166\left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right)^2.$$

$R=0,999$ — критерий сходимости, полученных экспериментальных результатов с расчетными.

В данном случае под коэффициентом расхода воздуха α понимается некоторое α , которое соответствует допустимой степени окисленности атмосферы.

Таким образом, сжигание генераторного газа должно осуществляться так, чтобы состав продуктов горения соответствовал константам равновесия восстановительных реакций. Полученная функциональная зависимость α соответствует температуре, при которой выполняются условия безокислительного нагрева с учетом экранирующего воздействия выделяющейся из рудоугольной заготовки окиси углерода.

Список литературы

1. H.Itaya, T.Fukutake, K.Okabe, and T.Nagai, Tetsu To Hogane 60, 472 (1976); Engl. transl. BISI 14858.
2. A. Rist and G.Bennivard, Rev.Metall: (Paris) 60,23 (1963)
3. A. Rist and N.Megsson, Ironmaking Proc., Metall. Soc. AIME 25,88 (1966)

© Кравцов В.В., Пономарев Л.Л., Иванов С.А., 1999.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ПРИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕМ

ЗБОРЩИК А.М. (ДОНГТУ)

Выполнен сравнительный анализ результатов десульфурации передельного и природно-легированного чугунов. Показано, что процесс десульфурации протекает главным образом в результате гетерогенной реакции между магнием и серой у поверхности пузырей пара десульфуратора. Растворимость магния в чугуне не оказывает существенного влияния на эффективность обработки.

Несмотря на высокую стоимость, магний является единственным реагентом, который широко используется для внепечной десульфурации чугуна на металлургических предприятиях Украины. При десульфурации больших масс металла стоимость реагента обычно составляет не менее 75–80% общих затрат на обработку. По этой причине снижение удельного расхода магния является главным направлением