

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ТОПЛИВА И КРУПНОСТИ ОКОМКОВАННОЙ ШИХТЫ НА СТЕПЕНЬ РАЗВИТИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПО ВЫСОТЕ АКТИВНОЙ ЗОНЫ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ

С.М. Сафьянц, А.Л. Попов, Е.К. Сафонова, Д.Л. Безбородов
(ДонНТУ, г. Донецк)

Разработан метод количественной оценки влияния технологических факторов на степень развития окислительно-восстановительных реакций. Проведены две серии лабораторных исследований по получению агломерата. При получении агломерата с высокой степенью окисленности средняя интенсивность выделения кислорода может быть рекомендована как параметр контроля и управления эффективностью использования топлива.

Для количественной оценки влияния технологических факторов на развитие окислительно-восстановительных реакций и формирование активной зоны – зоны горения твердого топлива – разработан способ расчета интенсивности поглощения или выделения кислорода, то есть способ определения количества выделившегося кислорода на килограмм шихты в единицу времени.

На рисунке 1 представлена схема развития окислительно-восстановительных реакций оксидов железа по высоте активной зоны при спекании магнетитовых концентратов.

Схема не имеет принципиальных отличий от схемы В.И. Коротича (2) в ней лишь конкретизируются понятия, определены границы зон окисления и восстановления.

Известно, что развитие окислительно-восстановительных реакций оценивается изменением суммарного кислорода $d\Sigma O$:

$$d\Sigma O = CO_{2(ВЫХ)} \cdot \left(1 - \frac{\beta}{1 + \beta}\right) + O_{2(ВЫХ)} + CO_{(ВЫХ)} \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{\beta}{1 + \beta}\right) - \\ - \frac{N_{2(ВЫХ)}}{N_{2(ВХ)}} \cdot \left[CO_{2(ВХ)} \cdot \left(1 - \frac{\beta}{1 + \beta}\right) + O_{2(ВХ)} + \left(\frac{1}{2} - \frac{\beta}{1 + \beta}\right) \right]$$

где $\beta = C_K/C_T$ - отношение углерода карбонатов шихты к углероду сожженного топлива;

$(\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{N}_2)_{\text{вх}}$ и $(\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{N}_2)_{\text{вых}}$ – содержание компонентов газа, входящего и выходящего из элементарного слоя, %.

Если $d\Sigma\text{O}$ положительно – в слое происходит восстановление оксидов железа, если отрицательно – окисление.

Знак $d\Sigma\text{O}$ разграничивает восстановительную и окислительную части активной зоны.

Нижняя зона окисления ($h_{\text{ок.н}}$) расположена в интервале температур от 300 °С. Границы зон окисления определяются отрицательным значением, причем верхняя зона окисления ($h_{\text{ок.в}}$) расположена над зоной восстановления, совмещена с зоной плавления и кристаллизации расплава.

Границы зоны восстановления ($h_{\text{в}}$) определены положительным $d\Sigma\text{O}$, нижняя – распространяется от температуры воспламенения топлива, а верхняя – от нижней части зоны плавления до участка полного выгорания основного количества топлива.

При спекании магнетитовой шихты в начале материал частично окисляется, а затем с момента воспламенения топлива происходит интенсивное его восстановление. Опытами подтверждено, что содержание монооксида железа в зоне восстановления значительно увеличивается и формирование агломерата начинается из сильно восстановленного материала. В верхней зоне происходит основной объем окислительной работы.

Интенсивность поглощения или выделения кислорода (i), определяет кинетику окислительно-восстановительных процессов по высоте активной зоны. Задача сводится к определению связи скорости окислительно-восстановительных процессов с изменением суммарного кислорода $d\Sigma\text{O}$, то есть определению количества выделившегося кислорода на килограмм шихты в единицу времени.

Получаем:

$$\Delta M_{\text{O}_2} = d\Sigma\text{O} \cdot M^{\text{вых}} . \quad (1)$$

Количество молей газа на выходе из слоя:

$$M^{\text{вых}} = S \cdot \omega \cdot \Delta\tau \cdot \rho , \quad (2)$$

где S - площадь сечения, м^2 ;

ω - скорость потока воздуха через слой, м/с ;

$\Delta\tau$ - интервал измерения, с ;

ρ - плотность газа, кг/м^3 .

Тогда:

$$i = \frac{d\Sigma O \cdot S \cdot \omega \cdot \Delta\tau \cdot \rho}{(S \cdot \Delta h \cdot \gamma) \cdot \Delta\tau}, \quad (3)$$

где Δh - высота элементарного слоя, м;

γ - насыпная масса шихты, кг/м³.

После преобразований получим формулу для определения интенсивности выделения (поглощения) кислорода при агломерации:

$$i = d\Sigma O \cdot \frac{1}{\Delta\tau} \cdot \frac{\omega}{U_{\text{сп}}} \cdot \frac{\rho}{\gamma}, \quad (4)$$

где $U_{\text{сп}} = \Delta h / \Delta\tau$ - скорость спекания м/с.

По изменению FeO в слое судят о степени окисленности агломерата. Известна формула:

$$\Delta\text{FeO}' = \frac{144}{16} \cdot \Delta Q_{O_2}, \quad (5)$$

где ΔFeO – изменение FeO в элементарном слое.

ΔQ_{O_2} - количество кислорода, пошедшего на окисление FeO в окислительной зоне.

Изменение FeO в элементарном слое будет равно:

$$\Delta\text{FeO} = \Delta\text{FeO}' / m_{\text{ш}}, \quad (6)$$

где $m_{\text{ш}}$ – масса шихты этого участка.

Тогда:

$$\Delta\text{FeO} = \frac{144}{16} \cdot \frac{\Delta Q_{O_2}}{m_{\text{ш}}}, \quad (7)$$

где $\frac{\Delta Q_{O_2}}{m_{\text{ш}}}$ - интенсивность выделения (поглощения) кислорода на данном участке.

Подставляя в формулу (7) вместо отношения $\frac{\Delta Q_{O_2}}{m_{\text{ш}}}$ значение интенсивности (6), получим выражение для определения изменения FeO по высоте активной зоны:

$$\Delta\text{FeO} = \frac{144}{16} \cdot d\Sigma\text{O} \cdot \frac{\omega \cdot \rho}{U_{\text{сп}} \cdot \gamma} \quad (8)$$

Для подтверждения теоретических расчетов проведено две серии спекания. В первой изменяли расход твердого топлива от 3,2 до 4,5 % при постоянной крупности (влажности) шихты (эквивалентный диаметр комков 3,3 мм), во второй - изменяли крупность шихты от 2,5 до 4,2 мм при постоянном расходе топлива 3,8 %.

Для каждого уровня параметра процесса проводилось спекание с "замораживанием". Исходные данные, параметры и показатели исследования представлены в таблице 1.

Изменение интенсивности выделения (поглощения) кислорода, содержания FeO для трех уровней расхода топлива и значений крупности шихты (опыты 1, 3, 5, 6 и 9) и изменение монооксида железа опыта с "замораживанием" FeO₍₃₎ представлены на рисунках 2 и 3.

Для серий опытов 1 и 2 определены размеры верхней зоны окисления и зоны восстановления.

В результате исследований установлено, что высота зоны восстановления с расходом топлива увеличивается с 16 до 43 мм. Увеличение расхода топлива от 3,2 % до оптимального 3,8 % (0,6 %_{абс.}) приводит к росту зоны восстановления на 23,8 %, а увеличение выше оптимума на 0,7%_{абс.} (до 4,5 %) - на 51,2 % - то есть, удельное влияние повышенного относительно оптимума расхода топлива на высоту зоны восстановления более, чем в два раза интенсивнее, чем пониженного.

При изменении крупности окомкованной шихты в исследуемых пределах значение высоты зоны восстановления меняется экстремально. Минимальная высота зоны восстановления $h_v = 21$ мм, получена при крупности шихты 3,3 мм. Уменьшение крупности шихты до 2,5 мм приводит к увеличению h_v в 1,6 раза, а увеличение до 4,2 мм - в 2,1 раза.

Высота зоны окисления больше зоны восстановления в 1,6 - 1,3 раза. При увеличении расхода топлива зона окисления растет от 50 до 91 мм; зависимость $h_{\text{ок}}$ от крупности шихты экстремальная.

Спекание сухой шихты в большей степени приводит к расширению зоны окисления. Так, уменьшение крупности комков от 3,3 до 2,5 мм расширяет зону окисления на 15,8 % (до 82 мм), а увеличение до 4,2 мм - на 5,5% (до 73 мм).

Характер изменения интенсивности выделения (поглощения) кислорода по высоте активной зоны для опытов с различным содержанием топлива и крупности шихты (рисунок 1 и 2) показывает, что с ростом расхода топлива максимальное значение интенсивности выделения

кислорода $12,2 \cdot 10^{-2}$ кг/(кг·с) достигается при 3,8 % расхода топлива и крупности шихты 3,3 мм, то есть при оптимумах. Уменьшение расхода топлива или его увеличение приводит к снижению максимумов интенсивности выделения кислорода.

Уменьшение или увеличение диаметра комков шихты от 3,3 мм также снижает значение максимальной интенсивности выделения кислорода в зоне восстановления.

Характер изменения интенсивности выделения кислорода в зоне восстановления для опытов с повышенным содержанием топлива и влажности шихты аналогичен по форме, что выражается в расширении зоны восстановления и постоянным нарастанием величины интенсивности. Это связано, для опыта с недостатком влаги, с ухудшением условий горения топлива в слое за счет снижения кислорода в газе, выходящем из зоны горения, а для шихты с повышенным содержанием влаги - с уменьшением количества и числа контактов топлива шихты, закатанного в гранулы, с кислородом воздуха. Характер изменения интенсивности выделения кислорода в зоне восстановления для шихты с нормальным и низким расходом топлива аналогичен и отличается лишь величиной зоны и максимальным значением интенсивности выделения кислорода.

Влияние влажности шихты на ход окислительно-восстановительных процессов проявляется через грансостав шихты, распределение топлива и карбонатов по гранулам шихты, что выражается в характере перехода кривых изменения интенсивности из области восстановления в область окисления (рисунок 1). Так, при эквивалентном диаметре шихты 3,3 мм и любого расхода топлива переход резкий, что объясняется интенсивным снижением восстановительного потенциала газовой фазы за счет увеличения в ней количества CO_2 от разложения карбонатов при температуре выше точки кипения 980°C . Уменьшение крупности комков шихты приводит к увеличению количества и числа контактов топлива и карбонатов в нижнем слое и к росту зоны восстановления и затягивает процесс насыщения газовой фазы CO_2 от разложения карбонатов. Повышение крупности шихты увеличению влажности способствует уменьшению количества карбонатов в слое, закатыванию его в гранулы шихты и к некоторому затягиванию начала процесса окисления агломерата.

Средняя интенсивность выделения (поглощения) кислорода в зоне восстановления (окисления) максимальная $8,8 \cdot 10^{-3}$ и $-3,6 \cdot 10^{-3}$ (кг/кг·с) мм в опытах с расходом топлива 3,8 % и крупностью шихты 3,3 мм. Абсолютное значение средней интенсивности восстановления в 2,45 раза выше, чем средней интенсивности окисления. При изменении расхода топлива от оптимального 3,3 до 3,2 и 4,5 % уменьшается средняя

интенсивность восстановления. Экстремальный характер этой зависимости объясняется тем, что при низком расходе топлива существует недостаток тепла в зоне горения, а при расходе выше оптимального, ухудшаются условия горения и условия протекания реакций восстановления из-за увеличения доли топлива, сгоревшего в присутствии расплава и растягиванию зоны горения (рисунок 2 и 3). В то же время, суммарная интенсивность в зоне восстановления с увеличением расхода топлива возрастает с $8,50 \cdot 10^{-2}$ до $20,12 \cdot 10^{-2}$ кг/(кг·с). Изменение крупности комков шихты в сторону уменьшения или увеличения от оптимального ухудшают газодинамическое сопротивление слоя, возрастает величина зоны горения и зоны восстановления, снижается удельная интенсивность как восстановления, так и окисления (рисунок 2). Для сухой шихты причиной этого является выравнивание химического и гранулометрического состава шихты по высоте слоя и по гранулам, а для влажной - с закатыванием и уменьшением количества топлива и карбонатов в крупных гранулах и нижней части слоя.

Окисленность железа в агломерате определяется степенью развития реакций восстановления и окисления в процессе спекания шихты. Развитие процессов восстановления (окисления) в условиях, близких к агломерации и при спекании шихты, изучали многие авторы. Установлено, что в результате довольно значительного развития восстановительных процессов в зоне интенсивного нагрева процесс формирования агломерата начинается из сильно восстановленного материала (до 40 - 45 % FeO). Восстановление железа получает развитие в зонах подогрева шихты и горения топлива, а также в нижней части зоны охлаждения. Доля железа, восстановленного углеродом, достигает 5-10 %, а основное восстановление осуществляется за счет реакции с участием монооксида углерода.

Вид зависимости окисленности железа по высоте активной зоны от содержания топлива и влажности шихты показывает, что общей закономерностью для всех кривых (рисунок 3) является значительное повышение количества FeO в зоне восстановления и начало формирования агломерата из сильно восстановленного материала.

С увеличением расхода топлива окисленность агломерата уменьшается. При этом максимальное значение монооксида железа (FeO_{max}) в зоне восстановления достигает 26,33; 38,91; 41,62; для $C_T = 3,2$; 3,8; 4,5 % , соответственно, а уменьшение FeO в зоне окисления составляет 20,28; 30,41; 27,56 %_{абс.} При отклонении влажности от оптимума наблюдается снижение максимального значения FeO в зоне восстановления.

Характер изменения монооксида железа в зоне восстановления от расхода и влажности шихты экстремальный (рисунок 3), то есть

отклонение содержания топлива и влажности шихты от нормы приводит к снижению величины изменения монооксида железа на единицу высоты зоны восстановления. Чем выше значение удельного изменения FeO в зоне восстановления, тем эффективнее используется топливо шихты.

Удельное изменение монооксида железа в зоне окисления $\Delta \text{FeO}_{\text{ок}}$ связано с количеством, свойствами расплава и конечной структуры агломерата, то есть с условиями его образования. Для нормального расхода топлива $\Delta \text{FeO}_{\text{ок}}$ практически равны. Ухудшение условий охлаждения спека при повышенном расходе топлива связано с изменением структуры агломерата от мелко- к крупнопористой, что выражается в уменьшении $\Delta \text{FeO}_{\text{ок}}$.

Любое изменение в слое, связанное с ухудшением условий горения топлива и газодинамики за счет отклонения влажности шихты от нормы приводит к снижению эффективности использования топлива, к уменьшению величины изменения монооксида железа в зоне окисления ($\Delta \text{FeO}_{\text{ок}}$).

Таким образом, приведенные исследования окислительно-восстановительных реакций по высоте активной зоны позволили выбрать среднюю интенсивность выделения кислорода в зоне восстановления (интенсивность восстановления) для определения оптимального расхода твердого топлива.

Таблица 1 - Результаты спеканий шихты с различным расходом топлива и крупностью шихты

Параметры и единицы измерения	Номер опыта 1					Номер опыта 2			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Расход топлива, %	3,2	3,5	3,8	4,2	4,5	3,8	3,8	3,8	3,8
Крупность комков шихты, мм	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	2,5	2,8	3,7	4,2
Скорость спекания, мм/мин	25,4	23,3	22,2	21,0	18,9	19,3	0,9	21,7	18,7
Максимальная температура в слое, °C	1315	1352	1376	1348	1387	1342	1367	1360	1326
Средневзвешенный состав газа из слоя шихты, %:									
CO ₂	18,7	19,0	19,1	21,7	23,8	16,7	18,9	18,5	17,0
CO	1,34	1,41	1,48	1,39	1,31	1,42	1,47	1,28	1,22
O ₂	7,2	6,8	5,3	3,9	2,4	4,7	5,1	5,8	7,1

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Насыпная масса шихты, кг/м ³	179 8	179 9	180 2	179 5	179 0	176 0	178 7	184 3	187 0
Высота зоны восстановления, мм	16	18	21	32	43	34	27	30	44
Высота зоны окисления, мм	50	57	65	74	91	82	73	72	74
Средняя интенсивность выделения кислорода в зоне восстановления, (кг/кг·с) мм·10 ⁻³	5,2	7,1	8,8	6,5	3,3	4,3	6,7	6,3	2,7
Средняя интенсивность поглощения кислорода в зоне окисления, (кг/кг·с) мм·10 ⁻³	-3,0	-3,4	-3,3	-2,7	1,06	-2,5	-3,0	-2,7	-2,3
Максимальное значение FeO в зоне восстановления, %	26, 33	34, 11	38, 91	40, 27	41,6 2	37, 80	37, 52	35, 43	33, 91
Содержание FeO в агломерате, %	6,3 4	7,2 1	8,5 7	10, 87	13,5 4	9,6 2	8,9 8	9,1 1	9,5 9

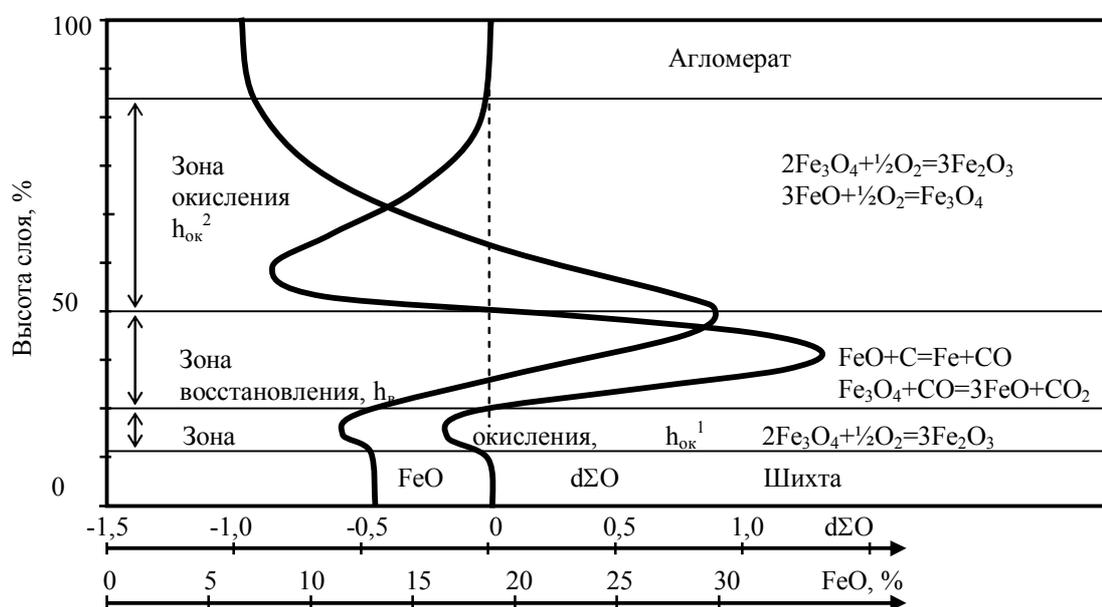


Рисунок 1 - Схема развития окислительно-восстановительных реакций оксидов железа по высоте активной зоны при спекании магнетитовой шихты FeO (p)

Интенсивность выделения (поглощения) O_2 , кг/кг с

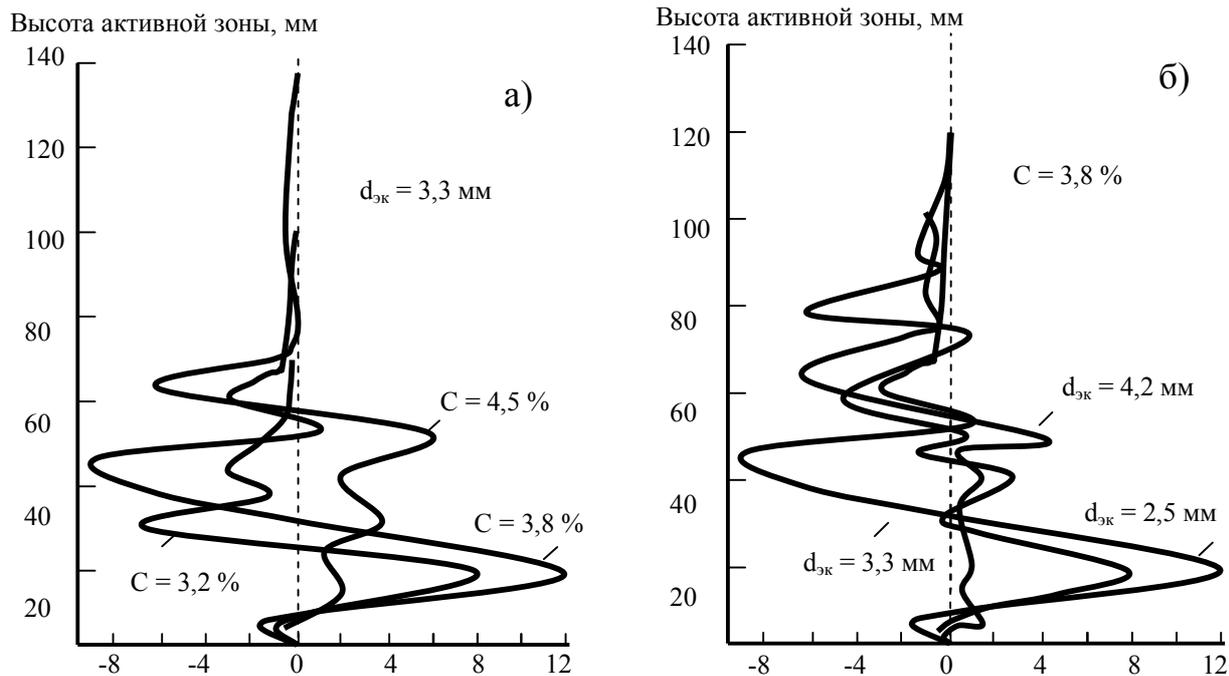


Рисунок 2 - Изменение интенсивности выделения (поглощения) кислорода по высоте активной зоны в зависимости от расхода топлива (а) и крупности комков шихты (б)

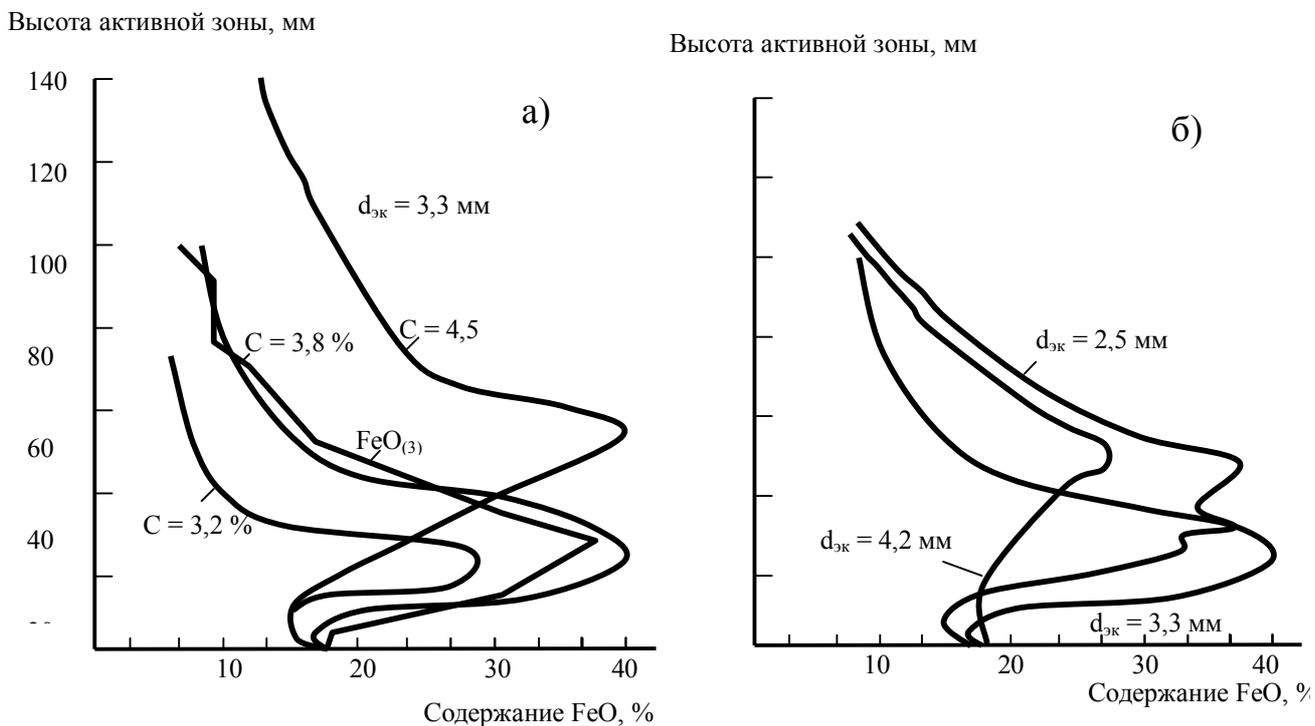


Рисунок 3 - Изменение содержания FeO по высоте активной зоны в зависимости от расхода топлива (а) и крупности комков шихты (б).

При спекании шихты из магнетитовых концентратов по высоте активной зоны подтверждено существованием трех зон:

- зоны первичного окисления, расположенной ниже фронта воспламенения топлива;
- зоны восстановления – совмещенной с зоной горения;
- второй зоны окисления, расположенной над восстановительной.

Ухудшение условий горения приводит к снижению интенсивности в зонах окислительно-восстановительных реакций.

Таким образом, при получении агломерата с высокой степенью окисленности средняя интенсивность выделения кислорода может быть рекомендована в качестве параметра контроля и управления эффективности использования топлива.

1. Коротич В.И., Климова Н.С., Пузанов В.П. Расчет окислительно-восстановительных процессов при агломерации железорудных материалов// Сб. Окускование железных руд и концентратов. УРАЛМЕХАНОБР.- 1973.-№1.- С.45-53.
2. Расширение диапазона частот измерения колебаний состава отходящих агломерационных газов/ Попов А.Л., Дяков Ю.А., Пархоменко А.Д. и др.//Донец. Политех. Ин-т. Донецк,1989,8с., библиогр. назв. 3 (Рукопись деп. в Черметинформации, 1989, № II).
3. Котов В.Г. Оценка степени развития окислительно-восстановительных реакций по составу агломерационных газов // Сб. Использование природного газа в промышленности Киев: Наукова думка.- 1976.- С.21 -25.
4. Сигов А.А., Щурхал В.А. Агломерационный процесс. - Киев: Техника, 1969.-232 с.
5. Коротич В.М. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке.-М.: Metallurgia, 1978.- 206 с.

"FUEL CHARGE AND PELLETIZED MIXED MATERIAL
COARSENESS ON THE RATE OF OXIDATION-AND-REDUCTION
REACTIONS WITH RESPECT TO HEIGHT OF AGGLOMERATION
ACTIVE ZONE".

S.M. Safyants, A.L. Popov, E.K. Safonova, D.L. Bezborodov
(DonNTU, Donetsk)

The method of quantitative evaluation of technological factors influence on the rate of oxidation-and-reduction reactions is investigated in this paper. It have been conducted two series of laboratory studies sintering. While sintering high-oxidized agglomerate the average intensity of oxygen excretion can be recommended as process efficiency controlling parameter.