**Висновки.** На основі поєднання процесів «масляна агломерація - дальній гідротранспорт вугілля» розроблена нова технологія гідравлічної передачі вугілля на далекі відстані практично без втрати його коксівних властивостей. Полігонна та промислова апробація (ящичне коксування вугільної шихти) показують надійність технології в межах 500 км гідротранспортування вугілля.

Розроблено схеми технологічного процесу і режимні параметри підготовки вугільної шихти до гідравлічного транспортування на підготовчому терміналі гідротранспортної системи (ГТС) і зневоднення шихти коксівного вугілля на приймальному терміналі ГТС. Вони дозволяють:

забезпечити зневоднення гідротранспортованого вугілля механічними методами до  $W_{tk}^r = 10\%$ , що на 10-18% нижче, ніж для традиційних схем без масляної агломерації;

радикально зменшити втрати тонких класів з фугатом, підвищити зольність твердої фази фугату з 50-55 до 78-84%.

## Список літератури

- 1. Елишевич А. Т., Рыбаченко В. И., Белецкий В. С. и др.//ХТТ. 1984. № 1. С. 58-62.
- 2. **Коршунов В.А.** Исследование влияния гидравлического транспортирования на свойства коксующихся углей Кузбасса / Автореф. дисс. канд. техн. наук. Новокузнецк, 1974. 33 с.
- 3. **Schrick W.S., Smith L.G., Haas D. B., Husband W.H.** Experimental studies on the hydraulic transport of coal. Third internat. confer. On the hydraulic transport in pipes. May 1974. Paper B. 1. P. 14.
- 4. **Елишевич А. Т., Белецкий В. С., Гребенюк А. Ф., Маценко Г.П., Дедовец И.Г., Потапенко Ю.Н.** Изменение технологических свойств коксующегося угля Кузбасса при дальнем гидравлическом транспортировании // XTT. 1989 N 4.- C.54-59.
- 5. Gat LJ. Effect of pumping on the caking properties of coal // Canadien Mining and Metallurgical Bulletin. 1974. V. 67, No. 752.- P.71-74.
- 6. **Rigbi G.R., Jones** C.V., **Meiwaring D.E.** / Slurry pipeline studies on the BHP-BPA 30-tonne per hour demonstration plant // 5-th Int. Conf. on the Hydraulic Transport of Solids in Pipes. Johannesburg, August 25-27.- 1982. P. Dl.
- 7. **Erdman W., Rolling R., Leininger D.** Möglichkeiten der Entwässerung hydraulisch geförderter Steinkohlen // Aufbereitungs-Technik. -1978. Bd. 19, Nr. 8.-S. 357-362.
- 8. **Білецький В.С., Сергеев П.В., Папушин Ю.Л.** Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля // «Грань» Донецьк, 1996. 264 с.

Рукопис подано до редакції 11.04.14

УДК 669.187.4: 669.15-198

Е.И. ЦЫБУЛЯ, канд. техн. наук, доц.

Национальная металлургическая академия Украины

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ РАБОЧЕГО ТОРЦА НЕПРЕРЫВНОГО САМООБЖИГАЮЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОДА МОЩНЫХ РУДОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ

Рассмотрено влияние процессов восстановления оксидов золы антрацита при формировании непрерывных самообжигающихся электродов на мощных рудовосстановительных электропечах. Выполнены исследования изменения характеристик антрацита в зависимости от температуры его термообработки в интервале температур 0-2500 °C.

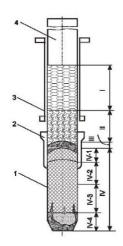
Проведено термодинамическое моделирование восстановления оксидов железа и кремния золы антрацита углеродом при формировании непрерывных самообжигающихся электродов.

**Ключевые слова:** антрацит, термоантрацит, зола, непрерывный самообжигающийся электрод, электродная масса, рудовосстановительная электропечь, термодинамическое моделирование.

Проблема и ее связь с научными и практическими заданиями. Одним из главных условий стабильной работы высокомощных ферросплавных печей является надежная эксплуатация непрерывных самообжигающихся электродов (НСЭ), размеры которых достигают Ø 2000 мм для печи РКГ-75 и 3000х750 мм для печи РПЗ-63. При этом эксплуатационные характеристики НСЭ во многом зависят от качества применяемой электродной массы и параметров ее обжига.

HCЭ создаются непосредственно на рудовосстановительных электропечах с применением электродной массы, состоящей из прокаленного антрацита (термоантрацита), каменноугольного кокса и пека. Электродная масса загружается в стальные кожухи электродов печей и обжигается по разработанным температурно-временным режимам по ходу выплавки ферросплавов.

На рис. 1 [1] представлена общая схема формирования НСЭ.



**Рис. 1.** Зоны агрегатного состояния электродной массы самообжигающегося электрода: I - твердая масса; II - «жидкая» масса; III - зона образования кокса из связующего; IV - угольный блок электрода; IV-1 – IV-4 - подзоны; 1 - скоксованный электрод; 2 - электроконтактный узел; 3 - мантель; 4 - кожух электрода

При нагреве электрода теплом отходящих газов, нагретой шихтой, расплавленными металлом, шлаком и электричеством, за счет сопротивления кожуха и массы при прохождении тока, в электроде происходят последовательные трансформации электродной массы в обожженный электрод, эксплуатационные характеристики которого во многом определяют надежность работы электропечи. При этом температура рабочего торца НСЭ (зона IV-3 - IV-4) достигает температуры 2500-3000 К, что обусловливает его графитацию [2].

Однако, в последнее время, в связи с бурным ростом мощности электропечных агрегатов, и в частности, геометрических размеров НСЭ, использование массы, изготовленной на основе каменноугольного кокса и

термоантрацита, не обеспечивает надежной работы рудовосстановительных электропечей большой единичной мощности. Поэтому для повышения термостойкости обожженного блока электрода увеличивают количество термоантрацита в шихте, а на ПАО «Укрграфит» электродную массу изготавливают из термоантрацита и графитированных возвратов.

В промышленной практике качество электродной массы, применяемой для формирования НСЭ, принято определять комплексом свойств, наиболее важным среди которых является удельное электрическое сопротивление обожженной электродной массы (УЭС) (80-150 мкОм·м). Свойства электродной массы во многом определяются качеством наполнителей и пека, применяемых для ее производства. При производстве термоантрацита в трубчатых вращающихся печах (ТВП) с газовым отоплением (ПАО «НЗФ» и ПАО «Укрграфит») УЭС термоантрацита должно быть не выше 1200-1300 мкОм·м, а в электрокальцинаторах (ЭК) - не более 1000 мкОм·м (ПАО «Укрграфит» и ПАО «СЗФ»). Одним из факторов, влияющих на УЭС термоантрацита и электродной массы, а, следовательно, и их качество, является количество золы, содержащейся в антраците, и ее химический состав. Как показано в [2] одни элементы минеральной части антрацита могут уменьшать, а другие увеличивать графитируемость термоантрацита. При этом наибольшее каталитическое действие на процесс графитации оказывают карбидообразующие элементы типа МеС (SiC), Ме<sub>3</sub>С (Fe<sub>3</sub>C) и др.

**Анализ исследований и публикаций.** Так в [3] описан способ получения графита из кокса, при котором минерализатором в процессе получения графита служит кремний, который добавляют в кокс в небольшом количестве в виде кварцевого песка. Г. Шеффер полагает, что рост кристаллов графита обусловлен транспортными реакциями

$$C + 2Si_{ra3} = Si_2C_{ra3}$$
$$2C + Si_{ra3} = SiC_{2ra3}$$

Установлено, что при 2300 K давление насыщенного пара над жидким кремнием  $P_{Si} = 2 \cdot 10$  кПа, а величины равновесных давлений пара над графитом и  $SiC_{\scriptscriptstyle TB}$  при 2300 K составляет:

$$P_{\text{SiC}_2} = 2 \cdot 10^{-3} \, \text{atm}; \qquad P_{\text{Si}_2\text{C}} = 2 \cdot 10^{-5} \, \, \text{atm}; \qquad P_{\text{Si}} = 2 \cdot 10^{-4} \, \text{atm}.$$

Известны работы [4] авторов И.М. Юрковского и Д.С. Константинова по интенсификации процесса графитации путем добавки к сажепековой композиции смеси порошков железа и кремния в соотношении 2:1 в концентрациях 1-2 %.

Японскими учеными Saka Minori и Hatano Hitomi [5], запатентован способ получения графитированного материала с высокой степенью графитации путем образования мезоуглеродных сферолитов и/или продуктов термической обработки углеродных материалов. Предлагаемый способ включает термическую обработку сырьевых углеродных материалов в присутствии железа (Fe) и кремния (Si), где количество (Fe) и (Si) составляет 0,1-25% масс. к количеству сырьевых материалов, при этом отношение Fe/(Fe+Si) равно 30-90 % (масс.).

**Постановка задачи.** Как показано в работах [2-10], повышение качества электродной массы и эксплуатационных характеристик самообжигающихся электродов является актуальной задачей. Одним из путей ее решения является введение различных железо и кремний содержа-

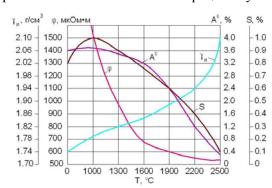
щих материалов в состав электродной массы, так как они оказывают положительное каталитическое действие на процесс формирования обожженного торца электрода. В связи с перечисленным, целью этой статьи является изучение влияния процессов восстановления железо и кремний содержащих элементов золы антрацита на процесс графитации рабочего торца НСЭ.

**Изложение материала и результаты.** Зола антрацита это несгораемый остаток, образующийся из минеральных компонентов угля при полном его сгорании. В основном она представлена оксидами Fe, Si, Al, Ca и Mg, которые могут образовывать разнообразные соединения, минеральный и химический состав которых зависит от условий образования угля. При этом на изменение минерального и химического состава золы электродной массы в большей мере влияет не марка применяемого антрацита, а температурно-временные показатели его прокаливания.

По данным ПАО «Укрграфит» содержание золы в антраците составляет 3-6 %, а в термоантраците - 4-6 %. Выполненными исследованиями установлено, что зола антрацита, применяемого для производства электродной массы для НСЭ на ПАО «Укрграфит», имеет следующий химический состав (% масс.):

Автором экспериментально исследовано влияние температуры в широком интервале 1000°C до 2500 °C на свойства термоантрацита. Высокотемпературную прокалку образцов производили в печи Таммана при скорости подъема температуры 30°C/мин. Изотермическая выдержка образцов при достижении заданной температуры (с интервалом 300 °C) составляла 1 час.

Проведенные исследования показывают, что с увеличением температуры термообработки антрацита уменьшается содержание золы и серы, увеличивается истинная плотность и снижается показатель УЭС (рис. 2). Стоит отметить, что свыше 1000 °С происходит резкое снижение содержания золы в термоантраците. Это связано с протеканием химических реакций взаимодействия минеральных компонентов золы антрацита с углеродом при повышении температуры термообработки.



**Рис. 2.** Характеристики антрацита, прокаленного при различных температурах: T - температура термообработки,  $^{\circ}$ C;  $\gamma_{\text{и}}$  - истинная плотность,  $^{\circ}$ Cсм $^{3}$ ;  $\phi$  - удельное электросопротивление, мкОм·м;  $A^{c}$  - содержание золы, %; S - содержание серы, %

Стоит отметить, что в процессе графитации углеродной продукции состояние карбидов элементов, образующихся при восстановлении компонентов золы антрацита, различно. Карбид железа находится в расплавленном состоянии, карбид кремния разлагается без плавления. Образующиеся в процессе графитации высокотемпе-

ратурные карбиды далеки от плавления, однако в условиях избытка углерода образуют эвтектику MeC-C, температура плавления которой существенно ниже температуры плавления карбида стехиометрического состава. При температурах, близких к температурам плавления карбидов, возрастает давление их паров, что способствует улучшению диффузии элементов по объему обожженного тела электрода [11]. Эти процессы приводят к совершенствование структуры углеродного материала торца НСЭ. При этом процесс проходит через карбидообразование, когда элемент реагирует с наиболее реакционным, т.е. наименее упорядоченным углеродом, снижая его долю в общем объеме торца НСЭ.

С использованием опции Equilibrium Compositions интегрированного пакета Outokumpu HSC Chemistry<sup>®</sup> for Windows версии 5.11 выполнено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия оксидов железа и кремния золы термоантрацита с углеродом в составе электродной массы при формировании НСЭ на мощной рудовосстановительной электропечи.

Результаты вычислений представлены на рис. 3, что позволяет выявить механизма и последовательность восстановления оксидов железа и кремния золы антрацита при взаимодействии с углеродом, образование и диссоциация карбидов восстановленных элементов в НСЭ.

Образование карбида железа  $Fe_3C$  начинается при температурах выше 739 °C по реакции  $FeO+C=Fe_3C+CO$ ;  $\Delta G_{273-2773}=78,302-0,106T$ , кДж/моль.

При температурах свыше 1600°С происходит диссоциация Fe<sub>3</sub>C с образованием жидкого железа и графита. По данным [12] преобразование неупорядоченного углерода в совершенный графит происходит в результате пропитки углеродного материала расплавленным металлом с последующим выделением графита в порах пересыщенного раствора углерода в железе.

Восстановление  $SiO_2$  с образованием SiC начинается при температурах выше 1545 °C по реакции  $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$ ;  $\Delta G_{273-3273} = 596,76 - 0,3283T$ , кДж/моль.

Как видно на рис. 3, при температурах свыше 1800 °C карбид кремния диссоциирует с образованием жидкого кремния и графита.

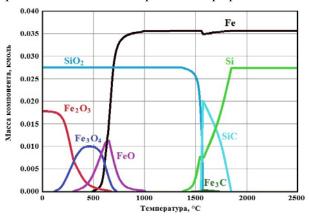


Рис. 3. Равновесные составы фаз - продуктов взаимодействия оксидов железа и кремния золы термоантрацита с углеродом во время формирования НСЭ в зависимости от температуры в интервале 0-2500 °C

Таким образом, образовавшиеся при восстановлении оксидов золы жидкие железо и кремний диффундируют по НСЭ и взаимодействуют с неупорядоченным углеродом термоантрацита или пека с последующим совершенствованием рабочего торца НСЭ по описанному выше механизму.

Выводы и направления дальнейших исследований. Проведенными исследования-

ми показано изменения количества золы антрацита в зависимости от температуры его термообработки. Показано, что протекание реакций восстановления компонентов золы антрацита приводит к снижению его зольности с 3.7~% при 1000~% до 0.3% при 2500~%.

Выполнен анализ влияния кремния и железа на степень графитации углеродного материала. На основании литературного анализа показано, что кремний и железо взаимодействуют с наиболее неупорядоченным углеродом в углеграфитовых изделиях при их нагреве и посредством образования и диссоциации карбидов с выделением графита снижают пористость углеграфитового материала и повышают степень его графитации.

Выполнено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия оксидов железа и кремния золы термоантрацита с углеродом в составе электродной массы при формировании НСЭ на мощной рудовосстановительной электропечи. Показаны температурные области существования карбидов железа (739-1600 °C) и кремния (1545-1800 °C) в НСЭ. Также установлено, что свыше температуры 1800 °C в качестве продуктов взаимодействия оксидов железа и кремния золы термоантрацита с углеродом во время формирования НСЭ выступают жидкие Fe и Si, которые в последующем взаимодействуют с неупорядоченным углеродом термоантрацита или пека и повышают эксплуатационные характеристики рабочего торца НСЭ.

## Список литературы

- 1. Ферросплавные электропечи. Учебник / [В.А. Гладких, М.И. Гасик, А.Н. Овчарук, Ю.С. Пройдак.] Днепропетровск: Системные технологии, 2007. 196 с.
  - 2. Гасик М.И. Электроды рудовосстановительных электропечей / М.И. Гасик. М.: Металлургия, 1984. 248 с.
  - 3. Шерер Г. Химические транспортные реакции (пер. с нем.) / Г Шерер. М.: Мир, 1964. 189 с.
- 4. Юрковский И.М. Графитация углеродных материалов с катализаторами / И.М. Юрковский, Д.С. Константинов // Цветная металлургия. -1988. № 6. С. 62-63.
- 5. Патент JP 2007031233, 200 S, METHOD FOR PRODUCING GRAPHITE MATERIAL / **Saka Minori, Hatano Hitomi**. опубл. 08.02.2007 г., приорит. JP20050219339, 28.07.2005г.
- 6. **Чалых Е.Ф.** Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Металлургия. 1972. 432 с.
- 7. **Нацумэ Исаму.** Электроды из искусственного графита / «Тансо, Tanso». 1970. №60. С. 30-38 (япон.). (РЖМ, 1971, 5Б50).
- 8. Демин А.В., Ракчеева А.В., Перкова Г.А., Шипков Н.Н. Новый класс искусственных графитов // Цветные металлы, 1970. №4. C. 61-62.
- 9. **Кашкуль В.В.** О повышении эксплуатационной стойкости самообжигающихся электродов. В кн.: Современные проблемы металлургии. Т. 2, Днепропетровск, 2001, с. 130 136.

- 10. **Кашкуль В.В., Гриншпунт А.Г., Люборец И.И.** Передовой опыт эксплуатации рудовосстановительных электропечей. М.:Металлургия, 1988. 88 с.
- 11. Патент України №100302, МПК С01В 31/04. Спосіб інтенсифікації процесу графітації вуглецевої продукції / Гасик М.І., Гасик М.М., Гріншпунт О.Г., Цибуля Є.І., Кутузов С.В., Буряк В.В. опубл. 10.12.2012 р. Бюл. №23.
- 12. **Солдатов А.И.** Современная технология электродных масс / **А.И. Солдатов, Т.В. Рогож**ина. Челябинск: Фрегат, 1997. 156 с.

Рукопис подано до редакції 11.04.14

УДК 669.184: 681.518.52

А.А .ВЕРХОВСКАЯ, канд. техн. наук, доц., В.И. ГОЛОВКО, д-р техн. наук, проф. М.А .РЫБАЛЬЧЕНКО, аспирант, Г.А .ПАПАНОВ, ст.преподаватель ГВУЗ «Национальная металлургическая академия Украины», ГВУЗ «Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна»

## ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДАННЫХ ОБ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ШЛАКА

В результате экспериментальных исследований установлена взаимосвязь радиолокационных данных с физикохимическими характеристиками шлака. Показана перспектива применения радиолокационных уровнемеров для контроля уровня расплава и для управления конвертерной плавкой в динамическом режиме на основе этой информации.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Выплавка стали в кислородных конвертерах представляет собой комплекс сложных, взаимосвязанных физических и химических процессов, происходящих в неоднородных средах. Одной из важнейших задач управления такими процессами является выявление и предотвращение различных нестандартных ситуаций, способных вызвать аварии, ухудшить качество продукции или уменьшить производительность агрегатов. С учетом неоднозначности конвертерного процесса и недостаточности его аналитического описания, можно утверждать, что значительную роль в управлении ими играет человек - оператор. В результате, управляющие воздействия часто носят субъективных характер, а от оператора требуется наличие большого опыта, что усложняет обучение новых кадров. В этих условиях одним из важнейших направлений в диагностировании стадий конвертерной плавки является определение качественных характеристик в ходе технологического процесса.

Анализ исследований и публикаций. Существующие методы и алгоритмы управления сложными технологическими процессами, к числу которых следует отнести и кислородно-конвертерную плавку стали, базируются в основном на представлениях и моделях внутренних механизмов протекающих процессов либо на функциональных зависимостях, отражающих соответствия входных и выходных параметров процессов. Однако, как показывает практика, эффективность математических моделей, основанных на расчёте, например, материально-теплового баланса, обычно не превышает 60-70 % по достижению заданных пределов химического состава и температуры стали на момент первой повалки. А вопросы надёжного прогнозирования таких состояний как вспенивание шлака, выносы и переливы шлакогазометаллической эмульсии до сих пор остаются нерешенными [1].

Протекание технологических процессов в неоднородных средах сопровождается генерацией электромагнитных, акустических, вибрационных сигналов. Эти сигналы и служат исходными данными в системах принятия решений для управления конвертерной плавкой. Перспективным путем разработки алгоритмов диагностирования для таких систем является применение методов машинного обучения, например техники «нечеткой логики». Применение подобных методов позволяет автоматизировать процесс настройки параметров алгоритмов идентификации состояний указанных процессов, а также упрощает адаптацию систем для подобных технологических объектов.

-

<sup>©</sup> Верховская А.А., Головко В.И., Рыбальченко М.А., Папанов Г.А., 2014