

Исследование факторов, определяющих процесс восстановления СВО твердым углеродом

Исследованы условия протекания реакций восстановления при тепловой обработке СВО, произведенных на холодной связке из отходов металлургического производства. Доменные шламы, содержащие частички кокса, были использованы в шихте как источник углерода-восстановителя. Процесс восстановления СВО производился в инертной атмосфере при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Газы, образующиеся в результате реакций восстановления, играют важную роль в конвективном теплообменнике и массопереносе. Расход углерода оказывается меньше теоретического благодаря развитию во внутренних объемах СВО косвенного восстановления за счет газа-восстановителя из поверхностных объемов, где протекает прямое восстановление ближе к источнику теплоты. Этому способствует металлическое железо, повышающее теплопроводность. Ил. 2. Табл. 3. Библиогр.: 4 назв.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся окатыши, отходы металлургического производства, тонкодисперсный углерод, прямое восстановление, газификация, теплообмен, предвосстановление

In this investigation the fundamental reactions occurring during the heat treatment of cold self reducing pellets (SRP) comprising blast furnace sludge with coke particles have been studied. Thermal analysis was performed with SRP samples in inert atmosphere at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Gases, which are generated in chemical reactions, play an important role in convective mass and heat transfer during reduction. For the observing degree of reduction less carbon is consumed in inner regions away from heat source due to indirect reduction by gaseous reductants from regions, which are close to heat source.

Keywords: selfreducing pellets (SRP), steel – making by – products fine carbon, direct reduction, carbon gasification, heat transfer, prereduction

Введение

Процессы восстановления оксидов железа в смеси железосодержащих и тонкодисперсных углеродсодержащих материалов в форме окатышей и брикетов являются объектом тщательных исследований [1, 2]. Для этого есть две причины, а именно – развивающиеся новые процессы прямого получения металла, для которых важно знать термодинамические и кинетические закономерности процессов восстановления твердым углеродом в тонкоизмельченной смеси, а также механизм этих реакций в доменной печи [3, 4].

Самовосстанавливающиеся окатыши (СВО) производят из смеси углерода с железосодержащими материалами и связующим – портландцементом. Первичная реакция при нагреве СВО протекает между углеродом и оксидом железа в результате тесного контакта реагирующих частиц: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$. Механизм последующих реакций отличается и изменяется в зависимости от контакта и от расположения в смеси углерода и оксидов железа. В результате реакции восстановления между углеродом и оксидом железа происходит их разъединение, и после этого уже доминируют реакции $\text{FeO}_x + \text{CO} = \text{FeO}_{x-1} + \text{CO}_2$ и $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. В тонкоизмельченной смеси расстояние между частицами углерода и оксидами железа сопоставимо с длиной свободного пробега молекул газа-восстановителя, что обеспечивает ускорение реакции Будуара в микрообъемах, т. е. образующийся диоксид углерода моментально взаимодействует с частичками углерода.

Представляет научный и практический интерес анализ факторов, определяющих процесс восстановления в смеси тонкоизмельченных оксидов железа и углеродсодержащих материалов, на примере самовосстанавливающих окатышей (СВО).

Методика исследования

На рис. 1 представлена схема лабораторной установки.

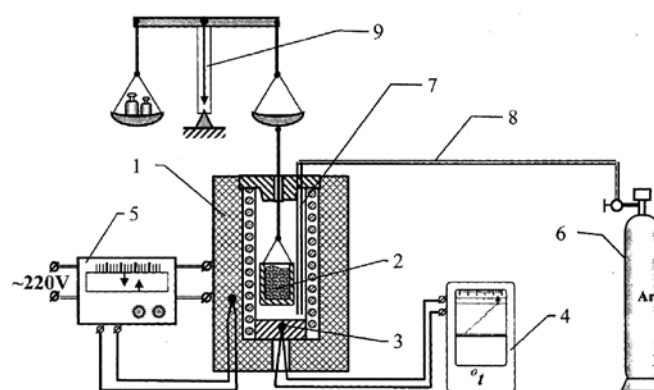


Рис. 1. Схема установки для восстановления железорудных материалов: 1 – трубчатая нагревательная электропечь; 2 – тигель с исследуемым материалом; 3 – термопара; 4 – автоматический потенциометр для контроля температуры; 5 – автоматический регулятор температуры в печи с термопарой; 6 – баллон с инертным газом; 7 – алундовая трубка; 8 – резиновая трубка; 9 – аналитические весы

Основным элементом установки является нагревательная электропечь 1 типа СУОЛ. Скорость нагрева в электропечи поддерживается автоматическим регулятором температуры 5. Температура в нагревательной электропечи измеряется термопарами 3 типа ПП-1 и фиксируется вторичным прибором – автоматическим потенциометром 4 типа КСП-2. В электропечь помещается алундовый тигель 2 (высота – 40 мм; диаметр – 25 мм) с исследуемым материалом весом – 25 гр.

Для создания в нагревательной электропечи нейтральной среды используется аргон из баллона 6 с рабочим давлением 10-15 МПа.

Исследованию подвергались СВО произведенные на ОАО «ТЗКГ», соответствующие ТУ У 13.1-01355840-002:2007 и имеющие следующий химический состав: Fe_{общ} – 43 %; С – 7-9 %; CaO – 12-16 %; SiO₂ – 7-8 %; CaO/SiO₂ – 1,6-1,7; влага – 3 %.

Для имитации условий нагрева шихты, подобных условиям в доменной печи, первые 45 минут средняя скорость нагрева в электропечи поддерживается на уровне 17 °С/мин., затем средняя скорость нагрева снижается до 4 °С /мин. Опыты проводятся следующим образом. В рабочее пространство предварительно нагретое до 200-220 °С электропечи устанавливается в подвешенном состоянии алундовый тигель с исследуемым материалом. После установки алундового тигля в электропечь подается аргон, расход которого 0,1 м³/мин.

После окончания исследования проба извлекается из электропечи. Тигель с материалом закрывается сверху емкостью (тиглем) большего диаметра, засыпается слоем коксика и выдерживается до температуры 100 °С с целью предотвращения повторного окисления оксидов железа. Степень восстановления оксидов железа рассчитывается по потере массы кислорода.

На рис. 2 показано изменение потери массы навески в зависимости от времени, температуры и времени выдержки.

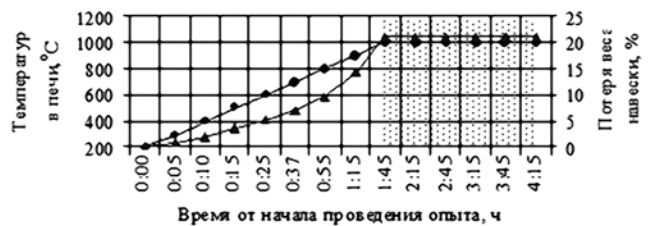


Рис. 2. Изменение потери навески в зависимости от продолжительности опыта, температуры в нагревательной печи и времени выдержки при 1000 °С: ● – изменение температуры в печи; ▲ – потеря веса навески; заштрихованная область – выдержка СВО в течение 150 минут при температуре 1000 °С

Из рис. 2 видно, что до 500 °С потеря массы составляет 7,0 % от первоначального веса навески (21,3 г). Через 1 час 45 мин при температуре 1050 °С процесс восстановления заканчивается. Остальная потеря массы (21,2-7,0 = 14,2 г или 66,98 % связана с протеканием реакций прямого восстановления.

Результаты исследования

Одним из важных результатов исследования является установление баланса углерода при восстановлении. В табл. 1 приведены результаты исследования, из которых следует, что степень восстановления СВО изменяется в интервале 68,2 до 82,4 % и не зависит от температуры восстановления. Окатыши приобретали серебристый цвет и сохраняли свою форму с прочностью 26,1 до 42,7 кг/ок. [4]. В табл. 2 приведен химический анализ восстановленных СВО и степень их восстановления. Из приведенных результатов следует, что степень восстановления СВО по отнятому кислороду составляет 75-94,2 %, а степень металлизации – 70,36-91,66 %. Степень восстановления оксидов железа только за счет углерода СВО составляет 63,9-68,9 %.

Таблица 1. Результаты восстановления СВО после выдержки их в течение 150 минут

Опыт	Температура выдержки, °С	До опыта		После опыта		Содержание O ₂ в навеске, связанного с оксидами Fe*, г	Потеря веса, г	Оценка потерь O ₂ ** , г	Расчетная степень восстановления, %	Восстановителей за счет углерода
		вес ЖФС, г	вес кокса, г	вес ЖФС, г	вес кокса, г					
Время выдержки 150 минут										
5	1100	14,7	3,7	10,3	2,1	2,23	4,4	1,68	75,4	67,5
6		17,4	4,35	11,8	2,7	2,64	5,6	2,14	81,1	67,5
7	1000	15,85	3,96	10,9	2,8	2,41	4,95	1,89	78,7	68,8
8		18,2	4,55	12,25	3,15	2,76	5,95	2,28	82,4	63,9
9	900	15,7	3,92	11,45	2,8	2,38	4,25	1,63	68,2	68,2
10		15,6	3,9	10,75	2,7	2,37	4,85	1,86	78,3	66,3
Время выдержки 240 минут										
11	1000	15,7	3,92	10,65	2,30	2,38	5,05	1,93	81,1	67,5
12	1000	15,5	3,87	10,65	2,05	2,35	4,75	1,86	78,9	68,9

ДОМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

* – Для расчета содержания кислорода в навеске, связанного с оксидами железа, использовали химанализ. ** – оценку потерь кислорода, связанного с оксидами железа, определяли как потерю массы (*0,6698*16/28)

Реакция газификации углерода оказывает минимальный эффект на скорость общей реакции. Это можно объяснить следующим образом. Увеличение скорости эндотермической реакции газификации углерода требует увеличения скорости

Таблица 2. Результаты химического анализа восстановленных СВО

Содержание элемента, %							Кислород оксидов железа, оставшийся после восстановления, г	Фактическая степень восстановления, %	Степень металлизации, %
Опыт	Температура выдержки, °С	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{мет}	C _{ост}			
Время выдержки 150 минут									
5	1100	60,8	12,1	2,7	48,6	0,62	0,36	83,9	79,93
6		63,6	3,6	6,7	55,1	0,65	0,33	87,5	86,63
7	1000	60,0	3,4	1,8	55,0	0,43	0,14	94,1	91,66
8		58,5	4,5	3,5	51,6	1,27	0,25	90,9	88,20
9	900	60,4	19,1	3,2	42,5	0,49	0,60	75,0	70,36
10		59,6	4,5	0,9	54,4	0,84	0,14	94,2	91,28

Анализ результатов исследования

Процесс восстановления в смеси тонкоизмельченных оксидов железа и углеродсодержащих материалов является комплексным. Возможными стадиями, лимитирующими общую реакцию в этой системе, могут быть: массоперенос между твердыми частичками и газовой фазой; химическая реакция на границе фаз и теплообмен.

Размер частичек железной руды и угля в СВО составляет величину ~ 10 мкм. Расстояние для молекулы CO₂ от места его появления (частичка железной руды) до места его использования (частичка углерода) составляет также около 10 мкм, где в условиях высокой температуры активно протекает химическая реакция газификации углерода (C + CO₂). Таким образом, чтобы исключить возможность этой стадии как лимитирующей, необходимо иметь степень измельчения исходных материалов соизмеримую с длиной свободного пробега молекулы CO₂.

При этом лимитирующими стадиями могут быть эффективная термическая проводимость исходной шихты, скорость восстановления оксидов железной руды и газификации углерода. С увеличением теплопроводности исходной шихты температура в системе, а следовательно и скорость общей реакции восстановления увеличиваются, что способствует ранней металлизации. Благодаря повышенному содержанию металлического железа увеличивается теплопроводность реакционной смеси. Все это значительно ускоряет химические реакции восстановления, особенно во внутренних объемах окатыша.

подвода теплоты для поддержания необходимой температуры, а быстрое поглощение теплоты будет снижать локальную температуру и скорость эндотермической реакции газификации углерода. Таким образом, общая кинетика восстановления может контролироваться скоростью теплообмена, чтобы инициировать и поддерживать газификацию углерода продуктами реакции восстановления – CO₂ и H₂O. Восстановители быстрее используются в местах, где они регенерируются, т. е. в объемах окатыша с высокой температурой. Вследствие этого не происходит поставки восстановителя с высокой температурой во внутренние объемы с низкой температурой. Это является причиной того, что увеличивается скорость химической реакции восстановления в поверхностных объемах СВО с высокой температурой. При дальнейшем нагреве реакции восстановления во внутренних объемах окатыша ускоряются. Благодаря реакциям газификации и восстановления, происходит увеличение давления внутри окатыша, которое движет газовый поток по температурному градиенту, т. е. по направлению к центру окатыша. Величина давления газа (t = 1000 °С) в первые 2 минуты достигает 250 мм рт. ст. и в течение последующих 5 минут составляет 1-2 мм рт. ст. при степени восстановления 20 %.

Изменение количества и состава газа по направлению от высокой температуры и высокого давления на поверхности окатыша к центру происходит благодаря химическим реакциям восстановления. Перемещение газа-восстановителя СО к центру СВО обеспечивает процесс предварительного вос-

становления оксидов железа до начала процесса газификации углерода, что является основной причиной снижения расхода углерода для процесса восстановления.

В табл. 3 по результатам экспериментов приведен расчет мольного отношения C_x/O , показывающего затраты углерода на восстановление СВО.

Таблица 3. Расчет мольного отношения C_x/O

t, °C	Количество O ₂ отнятого углеродом		Количество С на восстановление				C_x/O , доли ед.	C_x/O (средн) доли ед.
			исходное	остаток	на восстановление			
	г	моль	г	г	г	моль		
1100	1,508	0,09425	1,195	0,62	0,575	0,048	0,49	0,53
	1,784	0,1115	1,415	0,65	0,765	0,0637	0,57	
1000	1,656	0,1035	1,289	0,43	0,859	0,071	0,69	0,85
	1,765	0,1103	1,480	0,156	1,324	0,1103	1,00	
900	1,627	0,1016	1,276	0,49	0,786	0,065	0,64	0,50
	1,571	0,098	1,268	0,84	0,428	0,035	0,36	

Во всех пробах это отношение меньше единицы. Обычно принимается при расчете расхода восстановителя C_x/O равно 1,0. При восстановлении СВО за счет твердого углерода расход восстановителя C_x/O меньше теоретического, что связано с предварительным восстановлением центральных объемов окатыша монооксидом углерода при температурах ниже тех, которые необходимы для газификации углерода. Восстановление заканчивается при повышении температуры за счет прямого восстановления и газификации углерода по двухзвенной схеме.

Выводы

Установлены стадии лимитирующие процесс восстановления СВО твердым углеродом. К ним относятся: массоперенос между твердыми частицами оксидов железа, углерода и газовой фазой, химическая реакция на границе фаз и теплообмен.

Отмечена роль теплопроводности СВО, которая состоит в том, что при ее увеличении температура в системе повышается, благодаря чему скорость общей реакции восстановления увеличивается. Ранняя металлизация повышает теплопроводность реакционной смеси благодаря повышенному содержанию металлического железа, что ускоряет химические реакции особенно во внутренних объемах окатыша. Определенное количество газа-восстановителя, перемещаясь в объеме окатыша по направлению от высокой температуры и высокого давления к центру, обеспечивает процесс предварительного восстановления оксидов железа до начала газификации углерода. Это является основной причиной снижения расхода углерода для процесса восстановления по сравнению с теоретически необходимым.

Библиографический список

1. S. Sun and W.-K. Lu A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in a Ore/Coal Composite // Iron and Steel Institute of Japan International – Vol. 39(1999). – № 2. – P. 123-129.
2. Симонов В. К, Руденко Л. Н. Кинетика раздельного и комплексного восстановления желе-

зорудных материалов газами и твердым углем // Сб. Интенсификация восстановительных процессов. Диффузионно-химические аспекты. – М.: Наука – 1980. – 36-51 с.

3. Ковалев Д. А., Ванюкова Н. Д., Ванюков А. А. Производство и использование самовосстанавливающихся окатышей в доменной плавке с применением пылеугольного топлива // *Металлургическая и горнорудная промышленность* – 2013. – № 1. – С. 13-15.

4. Ковалев Д. А., Ванюкова Н. Д., Ванюков А. А. Исследование металлургических свойств самовосстанавливающихся окатышей// *Металлургическая и горнорудная промышленность* – 2013. – № 4. – С. 7-9.

5. Ковалев Д. А., Ванюков А. А., Купенко В. И. Петрографический анализ самовосстанавливающихся окатышей, полученных на холодной связке из шламов доменного и конвертерного цехов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2013. – № 6. – С. 7-9.

4. T. Matsumara, Y. Takenaka, M. Shimizu. Effect of the Carbon Content on Reduction and Melting Behavior of Carbon Composite Iron Ore Pellet // Iron and Steel Institute of Japan (Tetsu-to-Hagane) – Vol. 85(1999). – № 9. – P. 652-657.

Поступила 25.03.2014