

Проведено оцінку впливу температурного режиму та кінетичних факторів на вміст оксиду вуглецю (II) у газових викидах печей випалу при виробництві електродів

Ключові слова: електрод, випал, оксид вуглецю (II), газовиділення, пек

Проведена оценка влияния температурного режима и кинетических факторов на содержание оксида углерода(II) в газовых выбросах обжиговых печей при производстве электродов

Ключевые слова: электрод, обжиг, оксид углерода(II), газо-выделение, пек

The estimation of influence of temperature condition and kinetic factors on content of oxide of carbon(II) in gas emissions of baking furnaces is carried out by manufacture of electrodes

Keywords: electrode, baking, oxide of carbon(II), gas emissions, pitch

ТЕПЛОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ СО В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА ЭЛЕКТРОДОВ

Е. Н. Панов

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: shil3011@ukr.net

И. Л. Шилович

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: 067-405-23-25

E-mail: shil3011@ukr.net

*Кафедра химического, полимерного и силикатного машиностроения

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

ул. Политехническая, 39, г. Киев, Украина, 03056

Е. И. Иваненко

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра экологии и технологии растительных полимеров

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

Контактный тел.: (044) 454-91-40, 098-111-61-11

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

В. В. Буряк

Технический директор ОАО «Укрграфит»

ул. Северное шоссе, 20, г. Запорожье, 69600

E-mail: director@ukrgrafit.com.ua

ОАО «Украинский графит» является единственным предприятием в Украине по производству графитированных электродов для электросталеплавильных, рудотермических и других видов электрических печей. Одной из стадий производства электродов является их последовательный обжиг в печах до достижения максимальной температуры около 1000 °С. Для предохранения обжигаемых изделий от деформации и окисления их пересыпают зернистыми материалами. Однако при этом наблюдается образование значительного количества СО (рис.1). Поэтому задача превращения обжига электродных изделий в экологически чистую стадию электродного производства неразрывно связана с определением эффективных путей снижения выбросов СО.

Как сообщалось ранее [1], СО в отходящих газах образуется как за счет частичного окисления засыпки,

так и за счет дегазации пека в заготовках с выбросом непосредственно СО и микрокристалликов графита со смолистыми веществами. Проведенная оценка влияния компонентов электродных заготовок и пересыпки на образование СО в газовых выбросах не позволяет окончательно сделать вывод о проходящих химических процессах, приводящих к образованию СО, и предложить реальные пути для уменьшения его выброса. Актуальными дальнейшими исследованиями являются оценка влияния температурного режима и кинетических факторов на содержание СО в отходящих газах.

Учитывая тот факт, что в процессе обжига коэффициент расхода воздуха составляет $\approx 3,23$ [1], а измеренное содержание кислорода в дымовых газах достигает $\approx 14\%$, можно сказать, что углерод в данном случае окисляется за счет взаимодействия с кислородом.

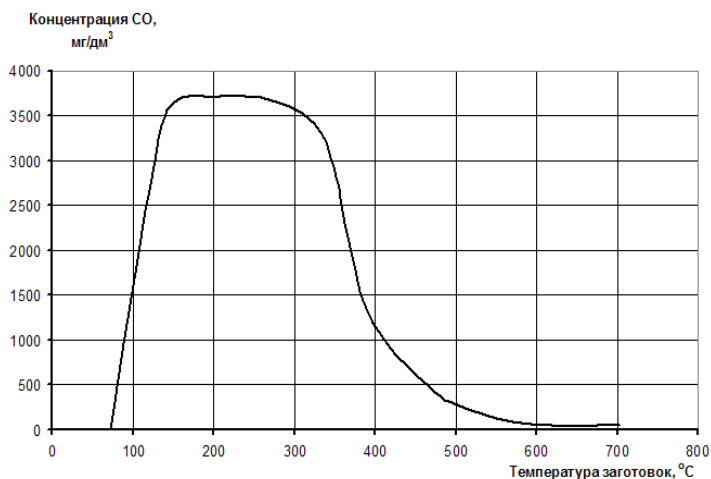
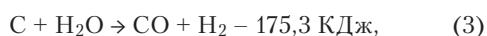


Рис. 1. Изменение концентрации CO в зависимости от температуры заготовок



Кроме того, возможно взаимодействие углерода с парами воды или диоксидом углерода по реакциям:

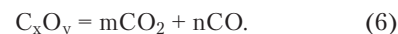


Схематически взаимодействие твердого углерода с газами можно разбить на несколько последовательно протекающих этапов. Первым из них является доставка окислителя из газовой фазы к поверхности раздела фаз путем молекулярной и конвективной диффузии. Второй этап заключается в физической или химической адсорбции молекул окислителя. Третий этап сводится к взаимодействию между адсорбированным окислителем и поверхностными атомами углерода с образованием продуктов реакции, также сорбированных на графите. Наконец, четвертый и пятый этапы представляют собой десорбцию продуктов реакции и удаление (редиффузию) их в газовую фазу.

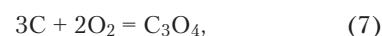
При низких температурах происходит медленное окисление углерода, при котором преобладают сорбционные процессы. Сорбционный механизм взаимодействия с кислородом даже для наименее активных углей (графит, электродный уголь, высокотемпературный кокс) перестает играть роль при температурах 600-800 К (при взаимодействии углерода с двуокисью углерода или водяным паром сорбционные явления оказывают влияние даже при температурах 1000-1200 К). По мере повышения химической активности угля и увеличения экзотермического эффекта реакции наблюдается снижение значений максимальных температур, после достижения которых роль сорбционных процессов значительно сокращается.

При высоких температурах большую роль играют гомогенный и полугетерогенный процессы окисления углерода (окисление на молекулярном уровне в газовой фазе и окисление зародышей конденсированных частиц).

Известно, что при взаимодействии твердого углерода с кислородом образуются CO и CO₂:



Соотношение количеств образовавшихся CO и CO₂ зависит от состава и структуры поверхностных соединений углерода с кислородом. Считается, что чаще всего образуется комплекс состава C₃O₄. При чисто термическом разложении выход CO в два раза выше, чем CO₂:



При разложении комплекса при взаимодействии с кислородом CO и CO₂ образуются в равных молярных количествах:



В случае достаточных концентраций кислорода в дымовых газах скорее всего реализуется процесс, описанный реакцией (9), с образованием CO и CO₂ в равных молярных соотношениях.

Опытами ряда исследователей [2] установлено, что в результате реакции воды с твердым углеродом образуется только CO и H₂, при этом в эквимолекулярных количествах по реакции (3). Энергия активации составляет ту же самую величину, что и для реакции (4). Константа равновесия реакции (3) достигает единицы при ≈950 К.

С диоксидом углерода твердый углерод взаимодействует при высоких температурах. Обнаружено две ступени процесса взаимодействия: первая в пределах 1150-1250 К, вторая – 1250-1600 К. Первая ступень процесса идет с образованием адсорбированного поверхностного оксида, во второй температурной области адсорбированный оксид превращается в газообразный. Учитывая уровень температур в процессе термообработки электродов, можно сказать, что взаимодействие углерода с CO₂ в данном случае практически не происходит и не влияет на процесс образования CO.

Более вероятными являются процессы, описанные реакциями (1,2) или (7,8,9) и реакцией (4), т.е. образование оксида углерода за счет окисления углерода кислородом или водой.

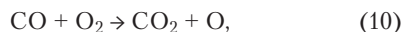
Если процесс образования оксида углерода происходит по схеме, описанной реакциями (7) и (9), то при сгорании образуется оксид углерода в концентрации 2916 мг/м³. В случае окисления углерода по реакции (3) рассчитанная концентрация оксида углерода(II) составляла бы 5832 мг/м³.

Если учесть, что измеренная концентрация оксида углерода достигает 3600 мг/м³, то можно сказать, что более вероятным является окисление углерода кислородом, хотя возможность его взаимодействия с парами воды исключить нельзя. Тем более, что определенная концентрация оксида углерода сформировалась не только за счет окисления углерода и образования CO, но и дальнейшего окисления оксида углерода до диоксида.

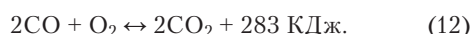
В целом, концентрация оксида углерода в дымовых газах на уровне 3600 мг/м³ является довольно высо-

кой, если учитывать, что концентрация кислорода в этих газах достигает 14 %, а концентрация паров воды – 8 %.

Вероятно, это обусловлено тем, что согласно теоретическим и экспериментальным данным реакция оксида углерода с кислородом в сухой среде проходит крайне медленно или не проходит вообще:



Эти процессы теоретически можно исключить независимо от того, есть катализатор или нет, поскольку при их протекании нарушается правило сохранения спинов. Кроме того известно, что реальные сухие смеси CO и O₂ характеризуются чрезвычайно низкими скоростями горения или не могут воспламениться вообще, несмотря на то, что в присутствии следов влаги реакция проходит с выделением тепла:



Менее экзотермической является реакция оксида углерода с водой:



Хотя последняя реакция протекает с заметной скоростью в присутствии твердого катализатора, который соответствующим образом деформирует адсорбированные на нем молекулы газов. Как гомогенная, эта реакция проходит в присутствии следов кислорода.

Однако, если исходить из состава дымовых газов, которые содержат и кислород и пары воды в большом избытке по сравнению с концентрацией оксида углерода, то можно сказать, что минимизирующим параметром в процессе окисления оксида углерода до диоксида является температура процесса.

В этом случае, если учитывать многократный избыток окислителей (O₂ и H₂O), процесс окисления можно рассматривать как реакцию первого порядка по оксиду углерода. Водород практически не влияет на скорость реакции до 673 К. При более высокой температуре его влияние возрастает, однако не достаточно значительно, из-за низкой концентрации водорода вследствие его окисления кислородом.

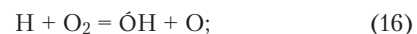
Из результатов анализа состава дымовых газов в зависимости от температуры заготовок и газов установлено, что резкое повышение концентрации CO в дымовых газах происходит при температуре заготовок 320-390 °С. Вероятно, в этом случае происходит дегазация адсорбированных заготовками и пересыпкой газов (реакции (5,7)) с выделением CO и CO₂ (реакции (8,9)). Температура газовой смеси при этом снижается от 450 °С до 350 °С и ниже. Вероятно, что уровень температуры в данном случае недостаточен для эффективного окисления оксида углерода. Однако, если рассмотреть зависимость констант равновесия ряда реакций от температуры [2,рис.Ш.1], можно сказать, что равновесие процессов окисления оксида углерода кислородом и окисления оксида углерода водой сдвигается вправо при снижении температуры. С другой стороны имеются данные [2,стр.198], согласно которым

константа равновесия для реакции водяного газа (13) возрастает с ростом температуры. Эти данные также говорят о сдвиге равновесия процесса вправо при снижении температуры.

Таким образом, из приведенных данных видно, что диапазон температур 350-450 °С с точки зрения равновесного состояния смеси достаточен для значительной конверсии оксида углерода в диоксид. Однако, в данном случае ничего нельзя сказать о кинетике процесса конверсии CO. Ведь при малых скоростях реакций его окисления при постоянно снижающейся температуре дымовых газов значительного сокращения концентрации CO не будет.

Для более полной оценки возможности конверсии оксида углерода следует более детально рассмотреть механизм его окисления. При этом следует учитывать наличие в газовой смеси как кислорода так и паров воды.

Среди множества стадий радикального окисления оксида углерода следует выделить наиболее важные [2]. К ним следует отнести такие реакции:



Очевидно, что скорость процесса окисления оксида углерода будет зависеть в основном от скорости лимитирующих реакций в ряду (15, 16, 17). Значение рассчитанных констант скоростей реакций приведены в табл. 1. Как видно из приведенных значений констант, реакция (15) протекает достаточно быстро при температурах > 300 °С. Однако скорость процесса окисления оксида углерода в целом, в данном случае, определяется его лимитирующей стадией - образованием гидроксил-ионов по реакциям (16, 17). Реакция (16) согласно рассчитанных данных при температуре до 450 °С протекает недостаточно быстро, учитывая низкую концентрацию CO и H₂. Скорость реакции существенно возрастает при температуре выше 500 °С. Скорость реакции (17) незначительна даже при высоких температурах.

При этом можно сделать вывод, что окисление оксида углерода может реализоваться за счет реакций (15) и (16). Другие параллельные реакции протекают медленнее и мало влияют на скорость процесса в целом. С другой стороны, если учитывать константы скорости, процесс (16) является лимитирующим и именно он определяет скорость процесса в целом. Поэтому для ускорения процессов окисления оксидов необходимо использование катализаторов, которые повышают скорость образования гидроксил-радикалов и радикалов кислорода. Образование радикалов водорода происходит довольно быстро при окислении CO по реакции (15).

Таблиця 1

Зависимость констант скоростей реакций от температуры

Температура, °C		Константа скорости k, см ³ /моль·с						
		300	350	400	450	500	550	600
Температура, К		573	623	673	723	773	823	873
Реакции	OH+CO=CO ₂ +H	1,51·10 ¹²	1,71·10 ¹²	1,9·10 ¹²	2,08·10 ¹²	2,25·10 ¹²	2,42·10 ¹²	2,57·10 ¹²
	H+O ₂ =OH+O	7,28·10 ⁻¹	1,05·10 ¹	1,03·10 ²	7,35·10 ²	4,05·10 ³	1,82·10 ⁴	6,89·10 ⁴
	H+H ₂ O=H ₂ +OH	2,51·10 ⁻⁵	3,38·10 ⁻³	5,36·10 ⁻²	5,74·10 ⁻¹	4,67	2,88·10 ¹	1,44·10 ²

Литература

1. Панов, Е.Н. Определение состава газовых выбросов обжиговых печей при производстве электродов [Текст] / Е.Н. Панов, И.Л. Шилович, Е.И. Иваненко, В.В. Буряк // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2012. - №1(9). – С. 75-77.
2. Мальцев, В.М. Основные характеристики горения [Текст] / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпоров. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

З використанням симплекс-грантчастого методу планування експерименту досліджено вплив конфігурації зерен і зернового складу заповнювача на властивості вогнетривкого низькоцементного шамотного бетону. Встановлено оптимальний зерновий склад заповнювача із зернами різної конфігурації

Ключові слова: бетон, заповнювач, зерновий склад, властивості

С использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента исследовано влияние конфигурации зерен и зернового состава заполнителя на свойства огнеупорного низькоцементного шамотного бетона. Установлено оптимальный зерновой состав заполнителя с зернами различной конфигурации

Ключевые слова: бетон, заполнитель, зерновой состав, свойства

Has been researched the influence of the configuration the grain and granularity of the aggregate on the properties of the refractory low-cement of fireclay concrete by using simplex method of experiment planning. The optimum granularity of the aggregate with grains of different configurations was established

Keywords: concrete, aggregate, granularity, properties

УДК 621.785:666.362

ВПЛИВ КОНФІГУРАЦІЇ ЗЕРЕН І ЗЕРНОВОГО СКЛАДУ ЗАПОВНЮВАЧА НА ВЛАСТИВОСТІ БЕТОНУ

Ю. А. Онасенко

Аспірант*

Контактний тел.: 066-438-72-08

E-mail: Juliany4@mail.ru

В. В. Пісчанська

Доцент*

Контактний тел.: 050-693-96-77

E-mail: v_peschanska@mail.ru

Л. Д. Пилипчатін

Доцент*

Контактний тел.: (056) 778-39-96

*Кафедра хімічної технології

кераміки і вогнетривів

Національна металургійна академія України

пр. Гагаріна, 4, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005

1. Вступ

Пріоритетним напрямком розвитку вогнетривкої галузі є впровадження новітніх енергозберігаючих

технологій виготовлення вогнетривких матеріалів, до яких відносяться бетони «нового» покоління, зокрема низькоцементні. Збільшенню об'ємів виробництва цих бетонів сприяє можливість зниження витрат палив-