

МЕТАЛУРГІЯ ЧАВУНУ

УДК 669.162.263.23.004.67

© Русских В.П.¹, Липунов С.А.²

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ РАЗМЯГЧЕНИЯ АГЛОМЕРАТА И СОДЕРЖАНИЯ В НЕМ FeO НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

В статье рассмотрены теоретические основы восстановления агломерата. Проведены исследования зависимости скорости восстановления агломерата от содержания FeO и степени размягчения. Результаты работы отражают влияние образования зоны когезии, в доменных печах, на кинетику восстановления агломератов с различным содержанием FeO.

Ключевые слова: когезия, доменная печь, восстановление, размягчение, скорость реакции, константа скорости.

Руських В.П., Липунов С.О. Дослідження впливу ступеня розм'якшення агломерату та вмісту FeO на кінетику відновлення. У статті розглянуто теоретичні основи відновлення агломерату. Проведені дослідження залежності швидкості відновлення агломерату від вмісту FeO та ступеня розм'якшення. Результати роботи відображають вплив утворення зони когезії, в доменних печах, на кінетику відновлення агломератів з різним вмістом FeO.

Ключові слова: когезія, доменна піч, відновлення, розм'якшення, швидкість реакції, константа швидкості.

V.P. Russkih, S.O. Lipunov. Research of influence of degree of the softening of sintered ore and FeO content on restoration kinetics. In this article viewed were theoretical fundamentals of sintered ore reduction. Researches of dependence of speed of reduction of sintered ore from the maintenance of FeO and degree to a softening are conducted. Results of work reflect the influence of formation of a zone of cohesion, in blast furnaces, on kinetics of reduction of sintered ore with the various maintenance of FeO.

Keywords: cohesion, blast furnace, reduction, softening, reaction speed, speed constant.

Постановка проблемы. Зона когезии – область в доменной печи, в которой материалы меняют свое агрегатное состояние, переходя из твердого состояния в жидкое через пластичное. Зона когезии определяет многие показатели доменной плавки, такие как характер опускания шихты, производительность доменной печи, удельный расход кокса и другие [1, 2].

Анализ последних исследований и публикаций. Научно-практические исследования зоны когезии отображены во многих научных работах отечественных и зарубежных ученых. Особое место в изучении зоны когезии занимают Тарасов В.П., Маханек Н.Г., Никитин Г.М., Овчиников Ю.Н., Большаков В.И., Гладков Н.А., Белошапка Е.А., Онорин О.П., Dong X.F., Yu A.B., Burgess J.M., Pinson D., Chew S., Zulli P., Zhang S.J.

По мнению ученых, изучение зоны когезии включает следующие аспекты:

1. Влияние на производительность и удельный расход кокса;
2. Влияние зоны когезии на КПД доменных печей;
3. Влияние на газопроницаемость столба шихтовых материалов;
4. Возможность приближения конфигурации зоны когезии к оптимальной в соответствии с условиями работы доменных печей;
5. Выявление методов регулирования зоной когезии и отслеживания ее в доменной печи.

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

Цель статьи – определение влияния образования зоны когезии на протекание восстановительных процессов в доменной печи.

Изложение основного материала.

Зона когезии образуется в области доменной печи, в которой температуры соответствуют началу размягчения железорудной части шихты. В результате того, что шихтовые материалы имеют различный минералогический состав, они начинают размягчаться при различных температурах, начиная от 900 °С до 1200 °С [3]. При таких температурах восстановление протекает в диффузионной области, в которой скорость восстановления лимитируется скоростью подвода и отвода газа от поверхности, на которой протекает реакция восстановления [1, 2]. Из сказанного выше следует, что восстановление будет проходить тем быстрее, чем больше пор в железорудных материалах и чем они крупнее, так как в этом случае увеличивается реакционная поверхность. При размягчении материала и его усадке происходит потеря им механической прочности, а также оплавление поверхности, что приводит к уменьшению объема пор и к их частичному закупориванию. Следовательно, скорость восстановления будет снижаться из-за уменьшения реакционной поверхности и из-за затруднения диффузии.

В лабораторных исследованиях агломерат восстанавливали твердым углеродом. Восстановление железа твердым углеродом описывается реакциями:

- $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} - 110,113 \text{ МДж}$;
- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO} - 194,393 \text{ МДж}$;
- $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - 152,190 \text{ МДж}$.

В общем виде процесс прямого восстановления с использованием газовой фазы представляется следующим образом :

- $\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2$;
- $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

Суммируя эти две реакции получаем реакцию прямого восстановления $\text{MeO} + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}$ [1, 2].

Исследования проводились на двух лабораторных установках. Для восстановления использовали горизонтальную трубчатую печь (рис.1), а для размягчения вертикальную трубчатую печь (рис.2). Химический состав агломератов используемых для исследований приведен в таблице 1. Восстановление проводили при температуре 1050°С. Для опыта использовали навеску агломерата крупностью 1-3 мм массой 5 г и навеску измельченного коксика массой 2,5 г.

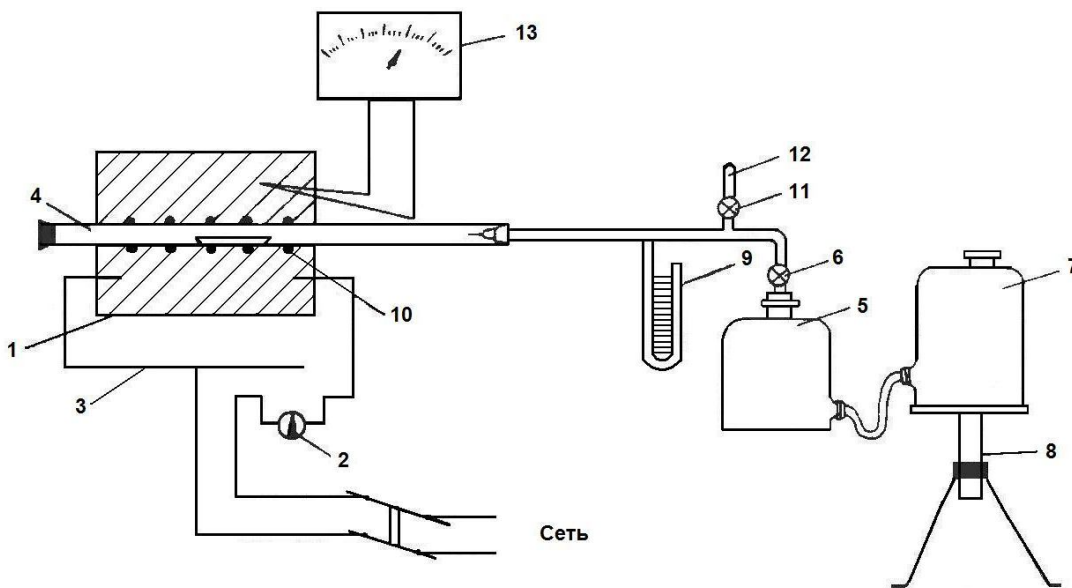


Рис. 1 – Схема установки для изучения процесса восстановления агломерата: 1 – печь; 2 – амперметр; 3 – реостат; 4 – керамическая трубка; 5 – баллон; 6 – кран; 7 – баллон; 8 – подъемный столик; 9 – манометр; 10 – лодочка; 11 – атмосферный кран; 12 – трубка; 13 – гальванометр

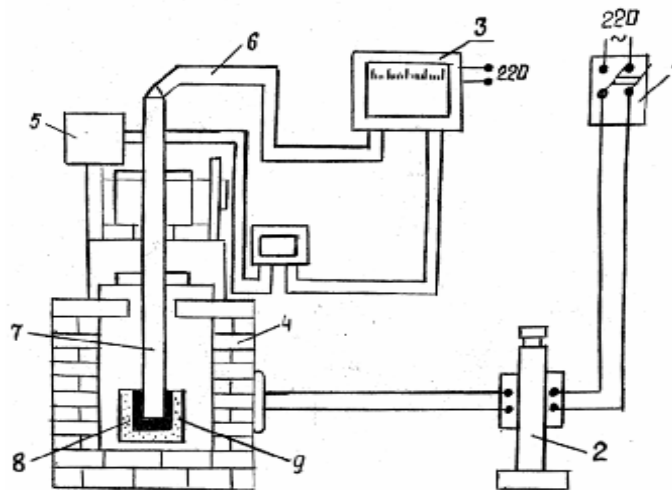


Рис. 2 – Схема установки для изучения процесса размягчения железосодержащих материалов: 1 – рубильник; 2 – автотрансформатор; 3 – регистрирующий электронный потенциометр; 4 – печь; 5 – датчик положения штока; 6 – электролиния от термопары к потенциометру; 7 – шток; 8 – стаканчик; 9 – материал

Таблица 1

Химический состав агломератов используемых для исследований

№	%Fe	%FeO	%SiO ₂	%CaO	%MgO	%MnO	Oсн
1	53,9	9,07	9,42	11,87	1,63	0,58	1,26
2	53	14,11	10,02	12,4	1,41	0,69	1,24

Восстанавливали размягченный и не размягченный агломерат с различным содержанием FeO до степени восстановления (В) 84-85%. Размягчение проводили по методике, описанной в ГОСТе [4]. Опыты проводились по полнофакторному плану 2^k, в которых определялась зависимость времени восстановления агломерата и константы скорости реакции от степени размягчения и содержания в нем FeO. Результаты отображены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты восстановления агломерата В = 84-85% или (0,84-0,85 д. ед.)

FeO в агломерате, %	Усадка агломерата (Δh), %	Время восстановления (t), с	Константа скорости реакции (k), с ⁻¹
9,07	0	1650	0,00116
9,07	30	2580	0,00074
14,9	0	1800	0,0001
14,9	30	2800	0,00064

Степень восстановления железорудных материалов определялась как отношение количества кислорода перешедшего в газовую фазу O_в, к общему количеству кислорода O_Σ оксидов железа, содержащегося в исследуемой пробе до начала восстановления: $V=100 \cdot O_{в}/O_{\Sigma}$, %.

Для определения константы скорости реакции необходимо определить порядок реакции.

Определить порядок реакции возможно двумя способами:

- графическим;
- математическим.

Определение порядка реакции математическим методом заключается в подстановке в формулы (1-3) концентраций (С) реагирующих веществ и времени (τ) [5-7]

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1-C}, \quad (1)$$

где τ – время реакции, с; C – концентрация реагента, моль·л⁻¹; k – константа скорости реакции, с⁻¹;

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{1-C} \right), \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, л·моль⁻¹·с⁻¹;

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot (1-C)^2} - \frac{1}{2} \right), \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции, л²·моль⁻²·с⁻¹.

Если константа скорости (k) остается постоянной при подстановке значений концентрации и времени в уравнение скорости реакции, значит, порядок реакции, задаваемый уравнением, верен. Если же расчеты не согласуются с экспериментальными данными, то реакция сложнее, чем предполагалось, и, вероятно, протекает в две или несколько стадий. Для определения порядка реакции можно прибегнуть к графическому представлению функций, описывающих зависимость концентрации от времени. Если при построении зависимости C от t получается прямая, это означает, что реакция - нулевого порядка. Если линейна зависимость $\lg C$ от t , имеет место реакция первого порядка. При условии что начальная концентрация всех реагентов одинакова, реакция имеет второй порядок, если линейным является график зависимости $1/C$ от t , и третий – в случае линейности зависимости $1/C^2$ от t .

В работе [8] предложено, что реакция восстановления железорудных материалов имеет первый порядок. За концентрацию реагента принята степень восстановления. Скорость реакции описывается уравнением (4)

$$\frac{dB}{d\tau} = k \cdot (1-B), \quad (4)$$

где B – степень восстановления, д. ед.

Разделив переменные и проинтегрировав, получим $-\ln(1-B) = kt + \text{const}$ отсюда в начальный момент времени при $t = 0$ и $B = 0$ $\text{const} = -\ln 1 = 0$. В результате получаем уравнение (5) для определения константы скорости аналогичное уравнению (1)

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1-B}, \quad (5)$$

где τ – время реакции, с; B – степень восстановления, д. ед.; k – константа скорости реакции, с⁻¹.

Проанализировав уравнение (5) математическим и графическим методом было выявлено, что реакция восстановления агломерата не полностью соответствует реакции первого порядка. Это говорит о том, что реакция более сложная и протекает в две или несколько стадий, что соответствует восстановлению железа из его оксидов твердым углеродом. Кроме того скорость реакции при восстановлении агломерата зависит от свойств самого агломерата, а в частности от его пористости. Поэтому уравнение (5) можно применять для реакции восстановления железа из его оксидов твердым углеродом лишь в некотором приближении. Результаты определения константы скорости реакции отображены в таблице 2.

После обработки данных были получено два уравнения (6-7) которые отражают зависимость времени восстановления (τ) агломерата и константы скорости реакции (k) от содержания в нем FeO и величины усадки (Δh). В данных уравнениях были исключены не значимые коэффициенты регрессии по критерию Стьюдента, а также проверена адекватность данных зависимостей по критерию Фишера

$$\tau = 1927,5 + (187,5 \cdot ((\text{FeO} - 12) / 2,9)) + (387,5 \cdot ((\Delta h - 15) / 15)), \quad (6)$$

где τ – время восстановления, с; FeO – содержание FeO в агломерате, %; Δh – усадка агломерата, %.

$$k = 88,4 \cdot 10^{-5} + (-6,45 \cdot 10^{-5} \cdot ((\text{FeO} - 12) / 2,9)) + (-13,34 \cdot 10^{-5} \cdot ((\Delta h - 15) / 15)), \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции, с⁻¹; FeO – содержание оксида двухвалентного железа в агломерате, %; Δh – усадка агломерата, %.

Графически зависимости (6, 7) отображены на рисунках 3-4.

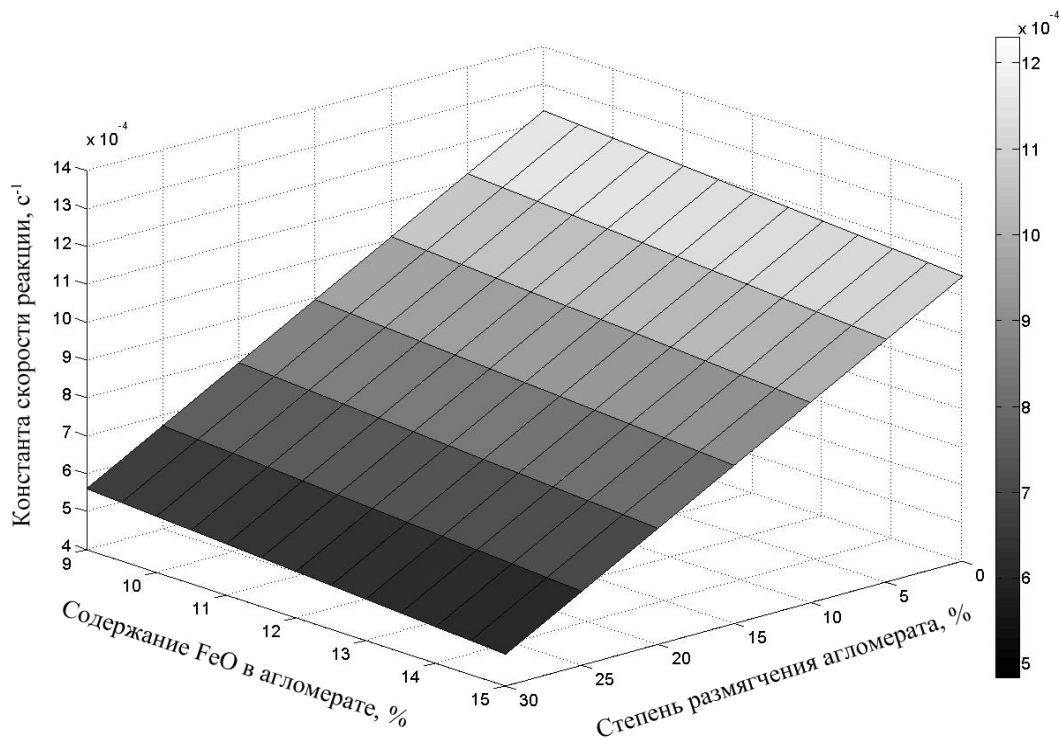


Рис. 3 – Зависимость константы скорости реакции (k) от содержания FeO в агломерате и степени его размягчения (B)

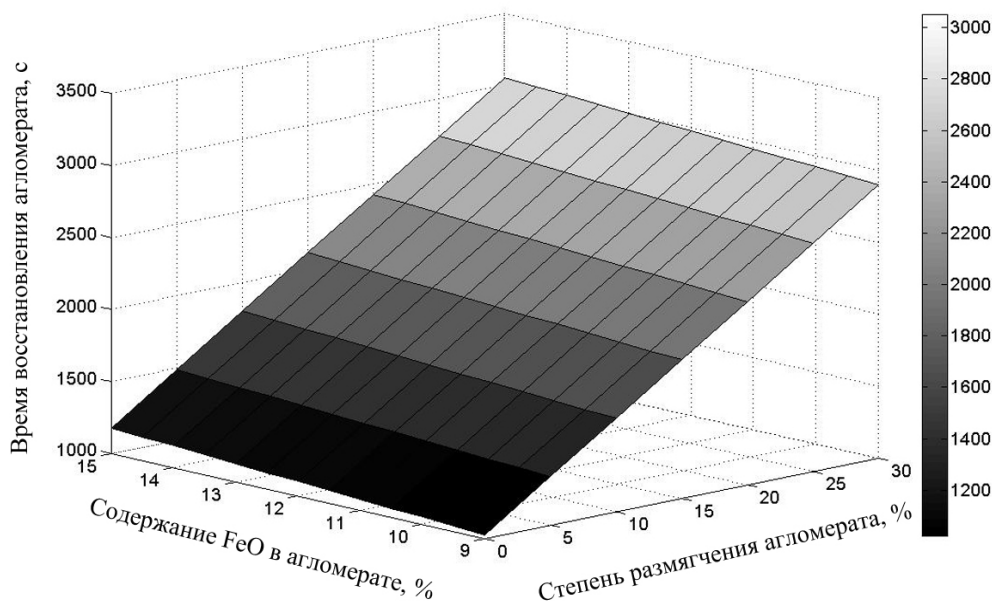


Рис. 4 – Зависимость времени восстановления (τ) от содержания FeO в агломерате и степени его размягчения (Δh)

Из полученных уравнений 6-7 и рисунков 3-4 видно, что наибольшее влияние на скорость восстановления и величину константы скорости реакции оказывает величина усадки агломерата. С увеличением усадки агломерата на 1% время реакции увеличивается на 30 секунд, а константа скорости реакции снижается на $8,89 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Содержание FeO в агломерате влияет не так значительно как усадка агломерата. При увеличении содержания FeO в агломерате на 0,1% время реакции увеличивается на 7 секунд, а константа скорости снижается на $2,15 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Выводы

1. В ходе исследований степень восстановления агломерата достигла 80-85%, что соответствует степени восстановления железорудных материалов (60-80%) в зоне когезии доменной печи по данным И.Д. Балон.
2. Скорость восстановления материалов в зоне когезии снижается в результате размягчения, усадки железорудных материалов и снижения объема пор.
3. По результатам исследований установлено, что увеличение степени усадки агломерата снижает константу скорости реакции восстановления, в результате снижения пористости.
4. Увеличение содержания FeO в агломерате приводит к снижению скорости восстановления, так как при повышенном содержании оксида двухвалентного железа в агломерате увеличивается количество минерала фаялита, который плохо восстанавливается.

Список использованных источников:

1. Тарасов В.П. Теория и технология доменного процесса / В.П. Тарасов, П.В. Тарасов. – М. : Интермет Инжиниринг, 2007. – 384 с.
2. Товаровский И.Г. Эволюция доменного процесса / И.Г. Товаровский, В.П. Лялюк. – Днепропетровск : Пороги, 2000. – 424 с.
3. Фазовые превращения материалов при доменной плавке / И.Д. Балон, И.В. Буклан, В.Н. Муравьев, Ю.Ф. Никулин. – М. : Metallurgy, 1984. – 152 с.
4. Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения температуры начала размягчения и температурного интервала размягчения. ГОСТ 26517-85. – действителен от 1985 – 04 – 09. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам.
5. Семиохин И.А. Кинетика химических реакций / Б.В. Страхов, А.И. Осипов. – М. : МГУ, 1995. – 347 с.
6. Пурмаль А.П. Химическая кинетика : Учеб. пособие / А.П. Пурмаль. – М. : МФТИ, 1993. – 78 с.
7. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М. : Высш. шк., 1984. – 463 с.
8. Лисиенко В.Г. Теплофизика металлургических процессов / В.Г. Лисиенко, В.И. Лобанов, Б.И. Китаев. – М.: Metallurgy, 1982. – 240 с.

Bibliography:

1. V.P. Tarasov Theory and technology of blast furnace / V.P. Tarasov, P.V. Tarasov. – M. : Intermet Engineering, 2007. – 384 p. (Rus.)
2. I.G. Tovarovskiy The evolution of the blast furnace process / I.G. Tovarovskiy, V.P. Lyaluk. – Dnepropetrovsk : Porogi, 2000. – 424 p. (Rus.)
3. Phase transformations in material in blast furnace / I.D. Balon, I.V. Buklan, V.N. Muravyov, Y.F. Nikulin. – M. : Metallurgy, 1984. – 152 p. (Rus.)
4. Iron ore, sinter and pellets. The method of determining the initial softening and softening temperature range. State standard 26517-85. - Valid from 1985 - 04 - 09. – Moscow : State Committee on Standards. (Rus.)
5. Semiohin I.A. The kinetics of chemical reactions / B.V. Strahov, A.I. Osipov. – M : MSU, 1995. – 347 p. (Rus.)
6. Purmal A.P. Chemical kinetics: Studies manual / A.P. Purmal. – M : MPTI, 1993. – 78 p. (Rus.)
7. Emmanuel N. The rate of chemical kinetics / N.M. Emmanuel, D.G. Knorre. – M.: High school, 1984. – 463 p. (Rus.)
8. Lisienko V.G. Heat physics of metallurgical process / V.G. Lisienko, V.I. Lobanov, B.I. Kitaev. – M: Metallurgy, 1982. – 240 p. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скребцов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 15.04.2013