

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ТА НАУКОВО-ДОСЛІДНИЦЬКЕ СУПРОВОДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ

Спеціальність: *8.136 - Металургія*

Рівень освіти: *магістр*

Затверджено на засіданні кафедри ТМП і Х

Протокол № 1_ від 29.08_2018 р.

Завідувач кафедри ТМП і Х

Д.А. Ковалев

Розробник: доц.

М.О. Колбін

М о д у л ь 1.

ВПЛИВ РІЗНОМАНІТНИХ ПОКАЗНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

Швидкість відновлення заліза з його оксидів, що визначається кількістю кисню, який віднімається в одиницю часу, залежить від якості залізородних матеріалів, температури, при якій відбувається відновлення, швидкості і складу газу-відновника й т. і. Вплив цих чинників на відновлюваність залізородних матеріалів, встановлено багатьма дослідженнями й пояснюється на основі механізму і кінетичних закономірностей відновлювального процесу.

Лекція № 1 - 2 години

Вплив якості залізородних матеріалів і мінералогічного складу руди, на швидкість відновлення оксидів заліза.

Що включає поняття якості залізородних матеріалів. Металургійна якість залізородної сировини. Основні чинники, що впливають на якість залізородних матеріалів. Вплив мінералогічного складу залізної руди на швидкість відновлення. Методи визначення відновлюваності у кінетичних дослідженнях.

Основні металургійні властивості, що визначають якість залізородних матеріалів, це **відновлюваність** і **міцність**. Коли ми говоримо о якості залізородних матеріалів ми будемо мати насамперед - відновлюваність, тому що міцність впливає, насамперед, на транспортні якості залізородних матеріалів. Проте слід відмітити, що міцність матеріалів при відновленні в реальному промисловому агрегаті також впливає і на відновлюваність, внаслідок того, що матеріал, що має низку міцність, руйнується і тим самим міняє свій фракційний склад, що впливає на його відновлюваність.

Відновлюваність характеризується розміром шматків, пористістю, мінералогічним складом і деякими іншими показниками, що впливають на швидкість відновлення оксидів заліза у доменній печі, або в іншому агрегаті, в якому іде відновлення.

Збільшення розміру шматків залізородного матеріалу визиває зменшення поверхні стикання оксидів з газом – відновником, подовжує шлях руху газів до центру шматка, за рахунок дифузії, і збільшує час, необхідний для досягнення температур в центрі шматка, при яких можливо здійснення відновлювальних реакцій. (Для прикладу розглянемо кубічний зразок зі стороною 1см, його поверхня буде 6 см², потім з того ж зразка зробимо кубики із стороною 0,1см – поверхня цього кубика буде 0,06см², але таких кубиків з первісного зразка зі стороною 1 см буде 1000 і загальна поверхня кубиків зі стороною 0,1см буде 60см², тобто загальна поверхня при подрібненні первісного зразка зростає у 10 разів.. Тільки необхідно враховувати, що операція подрібнення одна з самих енерговитратних, тому необхідно враховувати, що вигідніше відновлювати крупні шматки або їх подрібнювати. На практиці за звичай при виробництві агломерату і окатишів обирають якусь фракцію, яка економічно доцільна для даного процесу).

Визнано, що ступінь відновлення залізородного матеріалу приблизно зворотно – пропорційна середньому лінійному розміру шматка. Так, при збільшенні розміру шматка низькопористих руд у 3 рази, з 10-до 30мм, при цьому (при умові, що шматок буде сферичної форми) об'єм такого зразка збільшиться з 523 до 14130мм³, тобто в 27 разів, це визиває зниження ступеню відновлення з 82-88% до 6-12% (у 9,44 рази). При збільшенні розміру пористих руд з 10 (об'єм -523мм³) до 50мм (об'єм = 65417мм³). Тобто лінійний розмір зростає в 5 разів, а об'єм в 125разів – це визиває зниження ступеню відновлення в 1,55рази відповідно з 82-88% до 54-56%. Таким чином ступінь відновлення має порядок близький до змінення лінійного розміру. І як бачимо з наведених прикладів, відновлюваність визначається не тільки розміром шматка, але і пористістю.

Дослідами встановлено, що зростання пористості руди с 10 до 30 і 66% визиває зростання відносної відновлюваності воднем (ДСТУ17212-74 Н₂ - 6л/хв, Т=800°С, час – 60хв.) при 800°С відповідно з 15,4 до 29,4 і 57,1%, при цьому час досягнення 90%-ного відновлення відповідно з 65 до 34 і 17,5хв.

Таким чином, вплив пористості і розміру шматків на відновлюваність, слід розглядати сумісно. Більш пористий матеріал може бути в шматках великих розмірів, розміри шматків щільного мало пористого матеріалу мають бути меншими для однакової відновлюваності. Крім того, слід мати на увазі, що відновлюваність визначається не первісною величиною поверхні, а реакційною поверхнею, що розвивається к початку і в процесі відновлення.

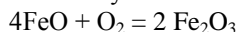
Видалення гідратів і розклад карбонатів збільшує пористість залізородних матеріалів і підвищує їх відновлюваність (бурі залізняка, сидерити). Закриті частини пор в разі оплавлення залізородного матеріалу, навпаки, зменшують реакційну поверхню і це знижує відновлюваність залізородного матеріалу.

Відновлюваність залізородних матеріалів (руди) в умовах доменної печі знижується при зменшенні розмірів шматків нижче визначеного розміру, наприклад, нижче 3-5мм, незважаючи на те, що реакційна поверхня при цьому збільшується. Це обумовлено зниженням газопроникності шару дрібної руди, внаслідок чого рух газу в шарі шихти утруднюється, і обробка руди відновлюваним газом погіршується. Це є однією з причин необхідності огрудкування рудної дрібноти і концентратів збагачення і відсіву дрібноти з агломерату перед завантаженням в піч. Слід відмітити, що подрібнення руд, окатишів і агломерату, основних складових залізородної частини доменної шихти, відбувається в процесі відновлення в силу особливостей процесу відновлення.

Вплив мінералогічного складу руди на відновлюваність було відомо доменщикам здавна, до того як було дано само визначення відновлюваності, коли руди стали ділити на: важко - і легковідновлювальні. В порядку погіршення відновлюваності руди різних мінералогічних типів розташовуються таким чином:

сидерити, бурі залізняки, червоні залізняки, мартити, магнітні залізняки, титаномагнетити, шлаки переробних виробництв (зварювальні, мартенівські).

1. Сидерит – FeCO_3 ;
2. Бурі залізняки – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (лимоніт); – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гетит);
3. Червоний залізняк - Fe_2O_3 ;
4. Мартит – магнетит під дією вологи і кисню атмосфери окислюється. Закис заліза у молекулі $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ реагує з киснем повітря й переходить в безвологу окис заліза.



Мінерал, що утворився по своєму хімічному складу є гематитом, однак з-за відмінності у кристалічній решітці він називається мартитом. Таким чином, у природних умовах магнетит, в тій або іншій мері, окислено. Для характеристики окисленості магнетиту прийнято використовувати співвідношення $\text{Fe}_{\text{заг}}/\text{Fe}_{\text{FeO}}$. У чистому магнетиту це співвідношення дорівнює $72,4/24,3=3$, а в мартиту воно нескінченно велике, 3,5-7 – напівмартит, более 7 мартит.

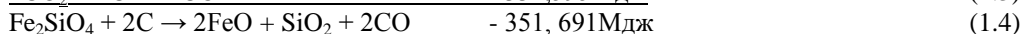
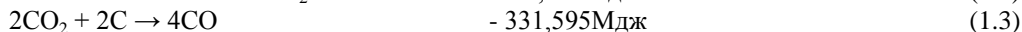
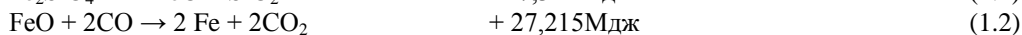
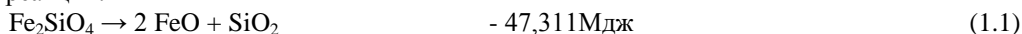
5. Магнітний залізняк - Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$);

6. Титаномагнетит - FeTiO_3 ;

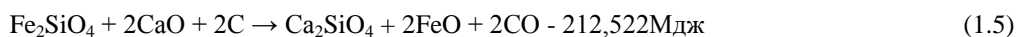
Сидерити і бурі залізняки в разі виділення при нагріву CO_2 і H_2O стають пористими, що полегшує підвід газу – відновнику до реакційної поверхні і відведення продуктів відновлення з реакційного простору. Відновлюваність червоних залізняків також задовільно висока. Відновлення Fe_2O_3 до Fe_3O_4 супроводжується помітним зростанням об'єму, розтріскуванням руди і суттєвим збільшенням її пористості. Однак це явище, що пов'язане з руйнуванням шматків руди і утворенням дрібноти, визиває зниження газопроникності і негативні зміни у доменному процесі. Міцність всіх залізородних матеріалів при відновленні знижується, але найбільш суттєво – окатишів.

Магнетити і титаномагнетити є найбільш щільними рудами, пористість яких помітно не збільшується в процесі нагріву і відновлення. Тому вони являються важко відновлюваними.

Ще більше важко відновлюваними є шлаки передільних виробництв. Окрім дуже низької пористості, це обумовлюється наявністю в них значних кількостей силікатного заліза (фаяліту Fe_2SiO_4). Відновлення заліза з оксиду пов'язаного у фаяліт вимагає більше енергії, ніж відновлення вільного закису заліза, що виходить з рівнянь реакцій :



При розплавленні фаяліту залізо може відновлюватися безпосередньо твердим вуглицем. Відновлення силікату заліза значно полегшується у присутності CaO (основні шлаки), особливо при температурах вище 1000°C . Вапно руйнує фаяліт, і відновлення заліза походить з вільного закису заліза:



Але і в цьому випадку усе залізо фаяліту відновлюється прямим шляхом. Нині руди в сирому вигляді майже не завантажуються в ДП. Огрудкування ж руд докорінно змінює чинники, що визначають відновлюваність. При огрудкуванні змінюються розміри шматків, пористість, мінералогічний склад та ін. Причому стає можливим управляти процесом формування властивостей що визначають відновлюваність. Закономірності зміни властивостей і показників якості агломерату залежно від складу шихти і умов спікання і характеристики, у тому числі відновлюваність, окремих складових агломерату були дані в попередніх курсах.

Контрольні запитання

1. Які основні властивості залізородних матеріалів;
2. Як впливає розмір шматків залізородних матеріалів на його відновлюваність;
3. Як впливає мінералогічний склад залізородного матеріалу на його відновлюваність;
4. Як змінюється пористість сидеритів та гідратів в процесі теплової обробки і чому.

Лекція №2 – 2 години

Вплив температури на швидкість відновлення оксидів заліза

Як впливає температура на константу швидкості реакції і коефіцієнт дифузії. Вплив температури на процес відновлення в кінетичному і дифузійному режимах. Особливості впливу температури на швидкість реакції відновлення залізородних матеріалів оксидом вуглецю. Особливості впливу високих температур на швидкість реакції відновлення. Визначення уявної енергії активації на підставі отриманих експериментальних даних.

Вплив температури на швидкість відновлення розглянутий при опису кінетики відновлення. Відновлення може протікати, як в дифузійному режимі, так і в кінетичному. З рис.2.1 видно, що константа швидкості реакції і коефіцієнт дифузії збільшуються з підвищенням температури, тому як в кінетичній, так і в дифузійній області швидкість відновлення збільшується з підвищенням температури.

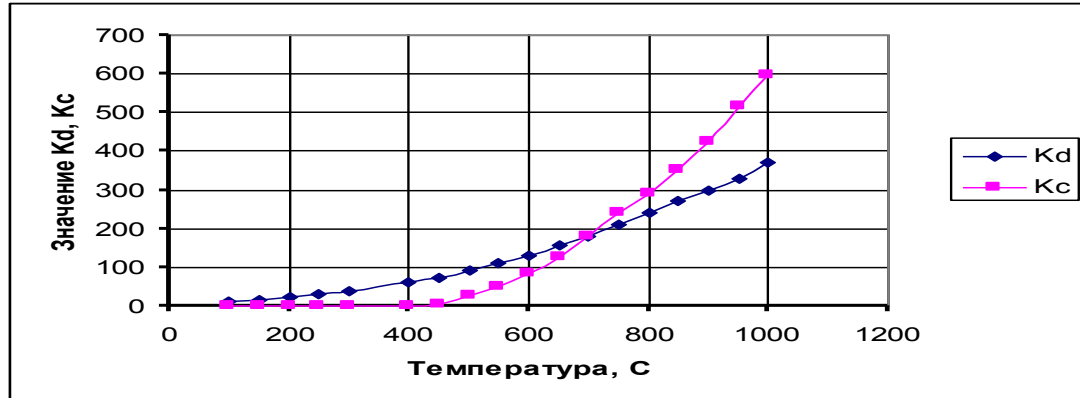


Рис. 2.1 Змінення константи швидкості реакції K_c і коефіцієнту дифузії K_D від температури

Однак швидкість відновлення з підвищенням температури зростає не безупинно. У певних температурних інтервалах спостерігається зниження швидкості відновлення, що викликається зміною умов для протікання відновного процесу. Так, при температурах 500-600°C відбувається розкладання CO , в результаті чого в газовій фазі збільшується вміст CO_2 , а на поверхні і в порах руди відкладається сажиистий вуглець, що утруднює контакт газу з відновлюваними оксидами. При цих температурах швидкість відновлення знижується.

Зниження швидкості відновлення спостерігається і при температурах 900-1000°C, що викликається спіканням частинок відновленого заліза або утворенням силікатів з невідновленого закису заліза і порожньої породи, що утрудняє доступ газу всередину шматка.

Таким чином, зниження швидкості відновлення в розглянутих випадках викликається головним чином утрудненням дифузії газу всередину шматка і продуктів відновлення до поверхні шматка (внутрішня дифузія). З іншого боку, перехід α -заліза в γ -залізо при температурах вище 910°C, пов'язаний зі збільшенням проміжків між атомами заліза в решітці, що полегшує дифузію газів, збільшує швидкість відновлення. (*Fe- α - просторово центрований куб, з параметром решітки 2,86 Å, при кімнатній температурі. Кристалічні грати Fe- γ - куб з центрованими гранями з параметром решітки 3,63 Å при 910°C.*)

Дослідження впливу температури проводили для фракції - залізородного концентрату 0,063 - 0,2 мм при витраті CO , що дорівнює 1 л/хв в інтервалі 800 - 1075°C (див. Рис.2.2). Зі збільшенням температури спостерігається зростання ступеня відновлення. Для досягнення цього показника, рівного 90% при 800°C, необхідно 45 хв., для 900, 1000 і 1075°C відповідно 25, 20 і 17 хв.

Для всіх досліджених температур спостерігається різке зниження швидкості відновлення після досягнення 90% (див. рис. 2.3). Причому гальмування тим різкіше, чим вище температура відновлення, що пояснюється спіканням металевго Fe, яке з'являється у вихідному матеріалі на кінцевих стадіях перетворення. Максимальна швидкість відновлення при ступеня 50% досягала 6,8%/хв для 1075°C, 6%/хв для 1000°C, 4,9%/хв для 900°C і 2%/хв для 800°C. Наявність перегибів на низхідній гілці складається зі стадій сумарних процесів відновлення, головним чином, їх швидкостей. Якщо створити умови, які заважають відновленню FeO до Fe, то відновлення закінчиться в районі 20% (см.рис. 4). Як показано, швидкість процесу з ростом вмісту CO_2 падає. Причому, для вмісту $CO_2 = 75\%$, ми спостерігаємо екстремальну залежність без зламів з максимумом, приблизно, на 10% ступеня відновлення, а для вмісту $CO_2 = 0 - 25\%$ екстремальна залежність зі зломом в районі 30 - 40% і 80 - 90% ступеня відновлення. Наявність першого зламу пояснюється тим, що до 30 - 40% ступеня відновлення йде процес, що складається з двох ступенів: $Fe_3O_4 - FeO$ і $FeO - Fe$.

Після того як відновлення першої практично закінчується, залишається тільки один шабель ($FeO - Fe$). Наявність другого зламу можна пояснити тим, що при високих ступенях відновлення відбувається спікання металевго заліза, і швидкість процесу різко сповільнюється.

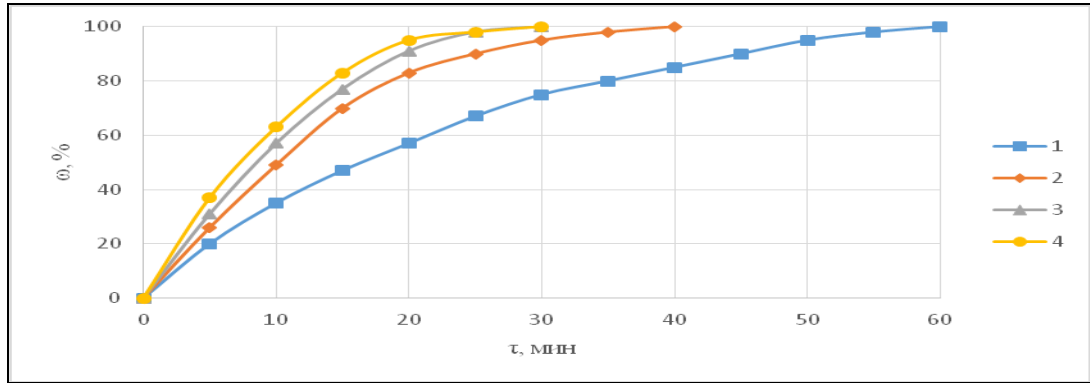


Рис. 2.2 – Залежність ступеню відновлення залізорудного концентрату від часу і температури.
Температура відновлення, °С:
1 – 800; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1075.

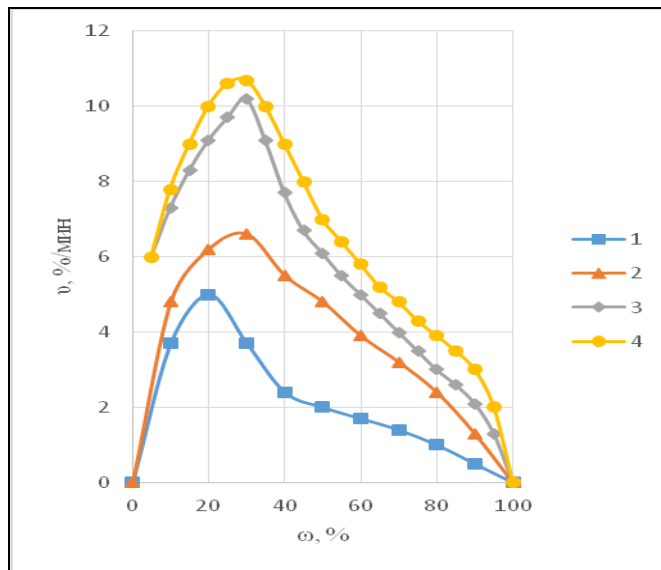


Рис.2.3 – Залежність швидкості відновлення від ступеню відновлення.
Температура відновлення, °С:
1 – 800; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1075.

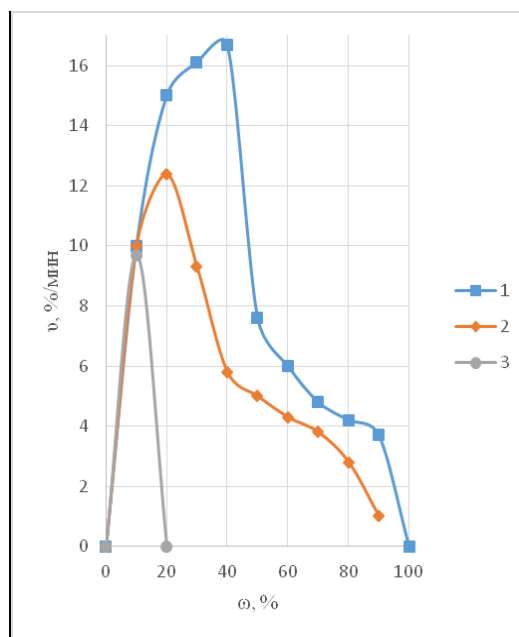


Рис. 2.4 – Залежність швидкості відновлення від ступеню відновлення при різних вмістах CO у суміші CO + CO₂.
1 – 100% CO; 2 – 75%; 3 – 25%.

Визначення уявної енергії активації

На підставі даних, представлених на рис.2.3 і 2.4 можна розрахувати уявну енергію активації. Для більшості реакції залежність швидкості реакції і константи швидкості реакції виражається експоненціальною залежністю

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.1)$$

Прологарифмував цей вираз, отримаємо

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.2)$$

Для того, щоб розрахувати енергію активації, потрібно вираз (2.2) записати для температур T_1 і T_2 і відняти від першого друге

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_1} \quad (2.3)$$

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_2} \quad (2.4)$$

і отримаємо
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.5)$$

Звідси

$$E = \frac{R(T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (2.6)$$

Відомо, що швидкість хімічної реакції пропорційна константі швидкості

$$V = K \cdot S \cdot c_p \quad (2.7)$$

Отже, можна в рівняння 2.6 підставити значення швидкості хімічної реакції, і остаточно отримаємо:

$$E = \frac{R(T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.8)$$

Розрахунок енергії активації проведено для ступеня відновлення 50% при переході від 800 до 900°C, від 900 до 1000°C і від 1000 до 1075°C. Отримані наступні значення уявної енергії активації: $E_{800-900} = 88000$ Дж/моль, $E_{900-1000} = 20000$ Дж/моль, $E_{1000-1075} = 24000$ Дж/моль. Різка відмінність уявної енергії активації при низьких температурах можна пояснити зміною механізму процесу. При низьких температурах режим кінетичний, при високих режим зміщується в дифузійну область. Підставою для цього може служити спостерігається спікання порошку при температурах вище 900°C, а оскільки температурний коефіцієнт для дифузії набагато менше, ніж для хімічної реакції, то перехід в дифузійну область має привести до зниження уявної енергії активації.

Контрольні запитання

1. Як змінюються константа дифузії і константа швидкості з зростом температури;
2. Як змінюється крива відновлення при використанні в якості відновника CO з різним вмістом CO у суміші CO-CO₂;
3. Як змінюється енергія активації в залежності від типу лімітування процесу відновлення.

Лекція №3 (2-години)

Вплив швидкості газового потоку і складу газу відновлення на швидкість відновлення оксидів заліза

Вплив швидкості газового потоку і складу газу відновника на швидкість відновлення оксидів заліза
Ламінарний плівка. Тип дифузії газу відновника в ламінарній плівці Показники, що впливають на розмір ламінарної плівки. Граничний витрата газового потоку. Вплив величини ламінарної плівки на кінетику відновлення. Адсорбція окислювальному газової фази, як фактор, що гальмує процес відновлення.

3.1 Вплив швидкості газового потоку при відновленні залізородних матеріалів.

Швидкість газового потоку впливає через зовнішню дифузію. Вона в свою чергу визначається швидкістю підведення газу-відновника до поверхні речовини і відведення від нього продукту відновлення. При цьому, чим вище швидкість газового потоку, тим тонше ламінарна плівка, що оточує шматок руди і утрудняє газообмін і теплообмін між газовим потоком і твердим тілом. Зростаюча швидкість газу підсилює рухливість раніше спокійних частинок плівки на поверхні відновлюваного матеріалу, а при деякій критичній швидкості потоку плівка змивається з поверхні шматка. Отже, при більш інтенсивному газовому потоці посилюється зовнішня дифузія.

Швидкість газового потоку є фактором транспортної ланки процесу. Вона безпосередньо пов'язана зі швидкістю масопереносу через газовий прикордонний шар (наведена плівка) і впливає на швидкість перенесення в порах твердого тіла шляхом зміни величини градієнта хімічного потенціалу газових молекул. Швидкість дифузійного масопереносу в наведеній плівці можна визначити за допомогою критерію Шервуда (Sh):

$$Sh = \beta \cdot d / D \quad (3.1)$$

де: d - характерний розмір тіла, що обтикається газом (для сферичних часток це діаметр), см;

D - коефіцієнт дифузії у вільному об'ємі, $\text{см}^2 / \text{с}$;

β - швидкість масопереносу, $\text{см} / \text{с}$.

Критерій Шервуда для вільного падаючого тіла (або тіла що обтикається газовим потоком) можна визначити з рівняння 3.2:

$$Sh = A + A^1 Re^m Sc^n \quad (3.2)$$

де: A, A^1 , m, n - константи, (-);

Re = ud / ν - критерій Рейнольдса;

Sc = ν / D - критерій Шмідта;

u - швидкість газового потоку, $\text{см} / \text{с}$;

ν - кінематична в'язкість газу, $\text{см}^2 / \text{с}$.

За Богданді, для кулі, константи A, A^1 рівні 2,0 і $0,55 \div 0,6$, m = 0,5, а n = 0,33.

Масообмін між потоком і частинками, що знаходяться в складі нерухомого шару підпорядковується іншим закономірностям [10]. У загальному випадку для шару куль критерій Шервуда визначається з формули

$$Sh = A + B \cdot Re^{1/3} Sc^{1/3} + C \cdot Re^{0,8} Sc^{0,4} \quad (3.3)$$

де A, B, C - константи, (-)

Для обмежених інтервалів значень Re і Sc, а також з урахуванням порозності шару (ϵ_c) Тонес і Крамерс вивели емпіричну формулу

$$Sh = Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.4)$$

При $0,25 < \epsilon_c < 0,5$; $40 < Re < 4000$; $1 < Sc < 4000$

При Sc < 1 показник ступеня цього критерію $\approx 0,5$.

У разі використання формули (3.4) помилка не перевищує 10%.

Таким чином, швидкість перенесення газу через наведену плівку для випадку фільтрації газу через шар окатишів буде пов'язана зі швидкістю газового потоку залежністю

$$\beta = D Sh/d = (D/d) Re^{1/2} Sc^{1/3} \equiv \sqrt{u} \quad (3.5)$$

Витрата газу-відновника істотно впливає на кінетику відновлення руди в шарі і характер розподілу зон. Кукаркин А. С. та ін. відзначають, що зі збільшенням витрати дугтя нерівномірність в розподілі швидкостей газу по перетину шару зростає аж до утворення каналів в тих ділянках, де швидкості газу найбільші. Як вказують автори роботи ступінь відновлення різко зростає при турбулентному режимі. У початковий період при збільшенні швидкості потоку окису вуглецю ступінь відновлення шару руди швидко зростає від 5 до 12% і вміст CO_2 в продуктах знижується від 14 до 4%. При подальшому збільшенні швидкості газу (20 м/с) ступінь відновлення зразків практично залишається постійною, а вміст CO_2 в газі дуже повільно падає.

Привалов С. І. зазначає, що на протязі 15-30 хвилин ізотермічного досліду швидкість процесу приблизно однакова і досить висока при будь яких швидкостях газу.

При глибоких ступіннях відновлення швидкість процесу помітно зніжувалася при всіх швидкостях газу. При збільшенні витрати газу є велика різниця по ступеню відновлення у нижніх шарах стовпчику відновлюваного

матеріалу. По мері просування уверх по шару, ця різниця зменшується, і на виході шару досягнуті ступені відновлення близькі.

Залежно від умов, гранична швидкість газу, при якій зовнішня дифузія не впливає на швидкість відновлення, може бути різною. Так якщо шар твердих продуктів відновлення в шматку руди великий, то вже невелика швидкість газу виявляється граничною. Навпаки, на початку відновного процесу, коли шар відновленого заліза малий, гранична швидкість вище. Гранична швидкість зростає з підвищення температури, отже, область, що розділяє кінетичний і дифузійний режими, зміщується зі зростанням швидкості газів в сторону більш високих температур. Таким чином, переходу процесу в дифузійну область з кінетичної сприяють: великий розмір шматка, високі температури і малі швидкості газу. Режим відновлення визначається в основному температурними умовами. При помірній температурі швидкість хімічних реакцій, що залежить від температури ще невелика, і процес знаходиться в кінетичній області. При температурах вище 1000°C швидкість реакції різко зростає, а коефіцієнт дифузії збільшується не настільки значно. При цьому дифузія ускладнюється появою і потовщенням шару відновленого заліза і починається спіканням руди. Тому в зонах печі з високою температурою процес лімітується дифузією.

3.2 Вплив складу газової фази

Природа і склад газу дуже впливають на кінетику відновлення і на якість кінцевого продукту. Відновлення оксидів заліза воднем і окисом вуглецю вивчалось багатьма дослідниками. Відносний розвиток процесу відновлення цими газами слід розглядати з урахуванням і інших важливих термодинамічних і кінетичних факторів: температури, пористості, розміру шматка, тиску газу, кількості присутніх газоподібних продуктів реакції і ін.

Кінетика відновлення природно залежить від природи газу-відновника, його відносної кількості в суміші і, особливо, від наявності та кількості газоподібних продуктів реакції - CO_2 і H_2O .

Склад газу відновника впливає і без зміни його витрати, або швидкості. Нижче наведені дані М.М. Лейбовича по порівняльному впливу CO і H_2 у суміші з додаванням інертного газу ($T=800^\circ\text{C}$):

Частка азоту, %....	80	60	40	20
τ , хв.....	90/65	65/22	45/15	37/5

де чисельник – газ відновник CO , знаменник – газ відновник H_2 .

τ - час, необхідний для досягнення ступеню відновлення, що дорівнює 90%.

Ці дані показують, що збільшення вмісту у суміші нейтрального газу помітно знижує швидкість відновлення як за рахунок концентрації газу-відновника, так і за рахунок дифузійних утруднень при підводі відновлювача до поверхні відновлюваного матеріалу.

Китаєв Б. І. показав, що сумарна швидкість процесу відновлення в шарі визначається потенціалом діючих концентрацій. Додаток до водню 2-3% H_2O знижують ступінь відновлення офлюсованого агломерату за 60хв з 79% до 39% в разі одношарового стовпчика, в разі п'ятишарового стовпчика додаток 6-7% парів води знижує ступінь відновлення до 11,5% при температурі досліду 500°C.

Деякі автори проводили відновлення сумішами H_2 і CO при температурах 700-1000°C і вони відзначають, що при використанні сумішей багатих воднем процес протікає з більш високими швидкостями і, отже, з більш повним використанням відновника.

Великий практичний інтерес представляє вплив концентрації газоподібних продуктів відновлення в газі на швидкість відновлення шару. Досліди по відновленню окатишів при 850°C газом, що містить близько 30% CO і 1,65; 3,6 і 5,6% CO_2 показали, що з ростом кількості вуглекислоти в газі швидкість відновлення закономірно знижується.

Контрольні запитання

1. Що таке ламінарна (або наведена) плівка;
2. На яку лімітуючу стадію впливає швидкість газового потоку;
3. За допомогою якого критерію можна визначити швидкість дифузійного масопереносу;
4. Як впливають домішки газового продукту у реакціях відновлення оксидів заліза CO або H_2 .

Лекція №4 (2 години)

Вплив каталітичних добавок і енергетичного впливу на швидкість відновлення оксидів заліза

Вплив добавок солей лужних металів на процес відновлення. Механізм впливу каталітичних добавок на процес відновлення оксидів заліза. Вплив різноманітних електромагнітних полів на кінетику відновлення оксидів заліза. Механізм впливу різноманітних електромагнітних полів на кінетику відновлення оксидів заліза

4.1 Вплив каталітичних добавок

Інтенсифікуюча дія невеликих кількостей різних речовин на процес відновлення металів з оксидів відома здавна. Так, ще в 1929 р. R. Sehenk, а пізніше I. White відзначали збільшення ввідновності Fe_2O_3 в присутності добавок CaO. Спостережуване явище було пов'язане з втратою стабільності вюстіту, внаслідок взаємодії CaO з вюстіта.

У ряді робіт, в яких вивчався вплив $CaCO_3$ на швидкість відновлення окису заліза, що прискорює ефект був пояснений збільшенням пористості зразків з добавками карбонату.

Також було виявлено, що швидкість процесу відновлення оксидів металів газоподібними відновниками різко підвищується, якщо відновлюваний окисел містить невеликі кількості металу.

Прискорює дію добавок платини, паладію, золота, срібла, міді на швидкість відновлення оксидів ванадію, вольфраму, молібдену, нікелю і заліза спостерігалось деякими дослідниками. В деяких роботах систематизовані експериментальні дані для різних груп оксид - метал і сформульовані загальні закономірності, характерні для даних процесів. Прискорючий ефект цих процесів зв'язується зі здатністю мікрочастин металевих добавок до специфічної активації (іонізації) водню. Перехід електронів адсорбованих молекул відновника до твердого оксиду значно полегшується, і, за умови обмеження цим етапом всього процесу, спостерігається підвищення швидкості відновлення.

Вивчаючи роль поверхневих явищ в процесах відновлення оксидів, Гельд П. В. та ін. знайшли, що добавки поташу при відновленні хромита заліза, силікату заліза, вольфрамиту кальцію і ін. воднем збільшують швидкість процесу. Енергія активації при цьому зменшується майже вдвічі.

Великий експериментальний матеріал, що відноситься до проблеми інтенсифікації відновлення оксидів (в більшості випадків заліза) шляхом введення різних домішок, накопичений Чуфаровим зі співробітниками. Вони вивчали кінетику і механізм відновлення вищих оксидів заліза вуглецем з добавками Na_2CO_3 і K_2CO_3 . Добавка K_2CO_3 майже у всіх випадках надавала більший вплив, ніж добавка Na_2CO_3 . Автори пов'язують вплив добавок цих солей з утворенням з'єднань, що полегшують акти адсорбційно-хімічної взаємодії. Крім того, можливе впровадження атомів або іонів лужних металів в решітку оксиду і вуглецю. Остання обставина призводить до збільшення реакційної здатності вуглецю і до полегшення перебудови кристалічної решітки в окисну фазу. На думку авторів, ці процеси йдуть через попереднє розкладання добавки на MeO і CO_2 з подальшим випаровуванням і адсорбцією MeO на реакційних поверхнях оксиду і вуглецю. Тому ефект прискорення зростає з підвищенням температури.

На базі загальних положень гетерогенного каталізу на напівпровідниках можна пояснити відсутність прискорюючого ефекту в процесах відновлення оксидів заліза при додаванні до них оксидів металів III та IV груп. Так Lahiri вважає, що введення елементів III групи в вюстит знижує концентрацію дірок в FeO, і, отже, підвищує рівень Фермі, що призводить до зменшення швидкості реакції відновлення. При цьому береться до уваги три послідовно пов'язані ступені процесу - адсорбція газу-відновника, взаємодія адсорбованого газу з FeO, десорбція газоподібного продукту реакції. Передбачається, що швидкості всіх трьох ступенів визначаються положенням рівня Фермі. На відміну від металів III групи, введення домішкових іонів I та II груп сприятливо позначається на швидкості кожного ступеня. Експериментальні дані підтверджують ці висновки. Введення в вихідний магнітний оксид добавок Al_2O_3 і SiO_2 не викликає прискорюючого ефекту; в присутності Al_2O_3 спостерігалось навіть гальмування процесу. Вплив Al_2O_3 і SiO_2 , на думку авторів, пов'язано з тим, що в дослідженій області температур ці оксиди або присутні в якості інертних домішок, або утворюють поверхневі сполуки типу алюмінатів і силікатів.

Аналогічні результати отримані в роботі проведеної іншими дослідниками, в якій зазначено прискорюючу дію добавок солей лужних і лужноземельних металів на процес відновлення окису заліза твердим вуглецем і уповільнюючу дію добавок MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 .

Таким чином, наведений огляд літературних даних свідчить про можливість істотної інтенсифікації відновлення залізородних матеріалів застосуванням речових впливів на систему, що реагує.

4.2 Вплив енергетичної дії

В деяких роботах, було показано, що процес металізації магнетитового концентрату помітно прискорюється при накладенні на систему окисел-газ, що реагує, магнітних полів (МП). Найбільший прискорює ефект був отриманий при $600^\circ C$ в дослідах з конічним реактором, в якому псевдозріджений шар концентрату в процесі відновлення його воднем піддавався імпульсним впливам магнітного поля з частотою 0,5 гц.

У НДР, що проходила на каф.ТМП і Х була перевірена можливість використання магнітного поля для прискорення відновлення в присутності добавок солей. Результати дослідів в конічному реакторі представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Металізація концентрату в струмі водню в умовах різних зовнішніх впливів (конічний реактор, $\tau = 40$ хв., МП; $f = 0,5$ гц, $H = 400$ ерстед).

T, °C	W _{H2} , л/хв.	Ступінь металізації (α), %		
		Увідсутності добавок і МП	МП	1% KCl + МП
600	2	46,4	72,2	62,5
700	1	47,5	46,5	63,0
700	2	49,1	55,2	100,0

Наведені дані показують, що при 700°C вплив добавок на процес металізації, що протікає в умовах періодичного впливу магнітного поля, збереглося приблизно таким же, як і в досліді без поля. При W_{H2} = 1 л / хв значення α в результаті введення 1% KCl помітно зросло (від 46,5 до 63,0%). Відновлення в псевдозрідженому шарі (W_{H2} = 2 л / хв) прискорилося майже в 2 рази. Однак при 600°C добавки в цих же умовах не викликали очікуваного ефекту. Більш того, процес навіть сповільнився, що відбилося в зниженні відносної кількості металевого заліза від 72% до 62,5%.

Теоретичні основи відновлення залізрудних матеріалів в шарі при різних варіантах організації процесу (нерухомий і псевдозріджений шар, прямоток і протитечія газу і шихти) докладно розглянуто в різних роботах. Тут лише доречно відзначити, що одним з основних недоліків більшості процесів, що йдуть у шарі, слід визнати порівняно низькі швидкості відновлення в області помірних температур. Організація процесу в псевдозрідженому шарі відкриває ширші можливості швидкісного відновлення залізрудних матеріалів газами. Однак, і в цьому випадку, внаслідок специфічних труднощів у створенні і підтримці стабільного режиму процесу, проблема інтенсифікації залишається досить актуальною.

Зупинимося більш детально на деяких існуючих методах форсування відновлення, заснованих на фізичних способах впливу на швидкість процесу. Досліджень в цьому напрямку відносно небагато. У ряді робіт з метою інтенсифікації відновних процесів використовується опромінення реагентів продуктами радіоактивного розпаду, в тому числі γ -випромінюванням.

Вивчення впливу гамма-опромінення на кінетику відновлення оксидів заліза (гематиту) проводилося окисом вуглецю в реакторі проточного типу. Як джерело опромінення використовувався кобальт 60 потужністю дози $1,5 \cdot 10^6$ р/год. Відновлення проводилося в ізотермічних умовах при 600, 700 і 800°C. Дані для 600°C представлені на рис. 2.8. Дані для 700 і 800°C мають аналогічний вигляд, відрізняючись тільки кількісними характеристиками.

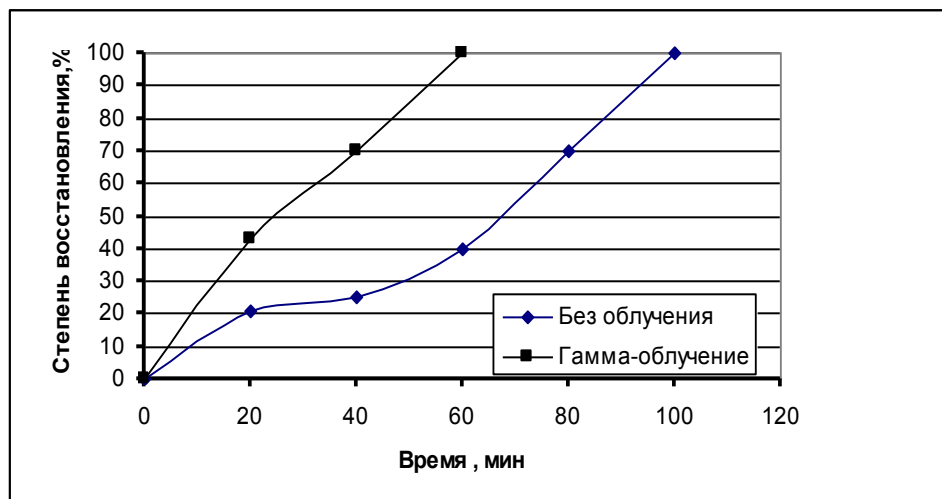


Рисунок 4.1 – Вплив гамма-опромінення на кінетику відновлення гематиту

Аналіз фазового складу продуктів реакцій прямого отримання заліза на різних стадіях відновлення проводився хімічним методом і методом ядерного гамма-резонансу (ЯГР). На рис. 4.1 показана залежність ступеня відновлення від часу для зразків, що піддавалися і не піддавалися опроміненню. Як бачимо, відновлення гематиту окисом вуглецю в умовах гамма-опромінення інтенсифікується на всіх етапах процесу від вищого оксиду до чистого заліза; особливо помітно вплив радіації при 600 і 700°C. Так, при температурі 600 °C час повного відновлення окису заліза в умовах опромінення в два рази (на 40 хв.) менше часу відновлення в звичайних умовах. При температурі 700°C ця різниця становить 30 хв., а при температурі 800°C - 20 хвилин. Мабуть, з підвищенням температури процес поступово переходить з кінетичного режиму в дифузний, при

якому лімітуючим ланкою процесу стає дифузія газу-відновника до реакційної зони і вихід газоподібних продуктів.

Збільшення швидкості відновлення \sim на 30% спостерігалось при акустичній передачі ззовні ультразвукових впливів. Відомі способи, засновані на використанні пульсацій газового потоку з частотою до 1,4 Гц; позитивні результати обумовлені, ймовірно, поліпшенням проникнення газу-відновника в пори щільних рудних матеріалів.

Всі зазначені способи форсованого видалення кисню з руд засновані на ефектах, які не враховують магнітну природу металу і його з'єднань з киснем. Тим часом, з літератури відомо, наприклад, що деякі речовини в силу особливого характеру міжатомних зв'язків володіють спонтанним магнітним моментом.

Магнетизм в речовині в основному виникає через те, що електронам притаманний власний магнітний момент - спин. Кожен електрон, що обертається, є крихітним магнітом. Магнітний момент електрона називається магнетон Борі. Оскільки електрони в атомах мають тенденцію об'єднуватися в пари з протилежно спрямованими спинами, то магнітні поля, створювані такими електронами, в загальному випадку компенсують один одного. Атом як ціле може проявити магнітні властивості тільки в тому випадку, якщо в ньому є некомпенсовані електронні спини. Це можливо в двох випадках: коли в атомі є непарне число електронів, або у групи електронів спини орієнтовані однаково, тобто спарювання електронів з протилежно спрямованими спинами відсутня. Деякі атоми, особливо атоми так званих перехідних металів - марганець, залізо, нікель, кобальт - містять один або більше неспарених електронів і, отже, мають некомпенсований магнетизм. Так, зокрема, у третій електронній оболонці атома заліза є подоболочка, спини електронів якої орієнтовані в одному напрямку: п'ять з шести електронів у цій подоболочці мають однаково орієнтовані спини, а спин електрога, що залишається орієнтований протилежно, що призводить до сумарного магнітного моменту в чотири борівських магнетона.

У лабораторіях кафедри теорії металургійних процесів металургійної Академії були використані змінні магнітні поля з метою інтенсифікації процесів відновлення, одиничних зразків оксидів заліза газами і твердим вуглецем. Було показано, що вплив магнітного поля промислової частоти на систему газ-окисел, що реагує в 1,2 ÷ 1,3 рази прискорювало процес в області температур 500 - 800°C. Особливо ефективні високочастотні електромагнітні дії при низьких температурах, коли швидкість процесу може зростати в 1,5 ÷ 2 рази. Експериментальні дані дозволяють вважати, що вплив МП на зовнішній дифузійний опір практично відсутній.

Відомо, зокрема, що зовнішнє електричне поле позначається на активності напівпровідників. Це пов'язано зі зміною концентрації електронів і дірок, що відбивається на адсорбційній здатності кристалів. Можна припустити, що активність напівпровідників, до класу яких відносяться і оксиди заліза, змінюється і в електромагнітному полі. В цьому випадку магнітне поле буде виступати в ролі регулятора адсорбційно-десорбційних процесів, що відбуваються на поверхні відновлюваних залізородних матеріалів. При цьому можна очікувати зміни швидкості реакції під впливом зовнішнього поля.

Проведено пошукові дослідження впливу ультразвуку на швидкість відновлення рудних і рудоугольних окатишів. Обробка зразків ультразвуком, проводилася на установці, що має реакційну трубку, з'єднану з вагами безперервного зважування. Для порівняння кожен експеримент проводився з ультразвуком і без нього. Досліджувалися процеси відновлення офлюсованих рудовуглецевих окатишів з Коршуновського концентрату (62% Fe) і буровугільного напівкоксу (72% C) діаметром 20 мм; рудних обпалених окатишів з Коршуновського концентрату діаметром 15 мм і окислення кульок з графіту діаметром 15 мм, а також залізного дроту завтовшки 0,5 мм.

Ультразвукові коливання потужністю 150 дБ прискорили процес відновлення рудовуглецевих окатишів при 950°C. Хімічний аналіз продукту, відновленого за 10 хв, показав, що ультразвук підвищив ступінь металізації з 30 до 72%, тобто більш ніж в 2 рази. З підвищенням інтенсивності опромінення ступінь металізації зростає, а залишковий вміст вуглецю в окатишах відповідно падає. Вплив ультразвуку прискорює процес окислення більш ніж в 2 рази.

Контрольні запитання

1. На що впливає додавання лужних металів при відновленні оксидів заліза;
2. В чому проявляється вплив ультразвукової дії на процес відновлення оксидів заліза;
3. Як впливає гамма-опромінення на кінетику відновлення гематиту.

Лекція № 5 (4-години)

Аналіз процесів, що відбуваються в доменній печі

Розподіл процесів по висоті доменної печі. Вплив складу матеріалів на процеси відновлення в доменній печі. Видалення гігроскопічної, пов'язаної вологи. Дисоціація карбонатів. Співвідношення прямого і непрямого відновлення.

Висока ефективність ДП обумовлена раціональною організацією протитока матеріалів в ДП. При опусканні завантажені на колошникухолодні матеріали безперервно омиваються гарячими відновними газами що рухаються вгору, які утворюються в горні при спалюванні пального в кисні дуття. Рухаючись вгору через шар шихтових матеріалів, гази охолоджуються, і зміст в них відновного компонента знижується. Однак при цьому вони зустрічають все менше нагріті і відновлені матеріали, в результаті чого використання тепла і відновної здатності газів відбувається на всьому шляху їх руху від низу до верху.

При руху матеріалів зверху вниз вони зустрічають все більше нагріті гази, що володіють більшою відновлювальною здатністю. Тому за час руху матеріалів зверху вниз встигають пройти всі фізико-хімічні перетворення, що забезпечують отримання чавуну і шлаку.

Причинами опускання матеріалу є:

1. Горіння коксу – об'єм коксу складає близько половини загального об'єму матеріалів, причому 80-85% його досягають рівня фурм, і тут згорає із звільненням об'єму для опускання нових порцій коксу. 15-20% вуглецю коксу витрачається в шахті, розпарі, заплічках і горні на участь в реакціях відновлення, вуглецювання, виноситься газами і т.і.

2. Зменшення об'єму за рахунок умірки, обумовленої розміщенням дрібниці в пустотах між шматками при опусканні матеріалів в печі, подрібненням і стиранням шматків. При погано підготовленою шихті, умірка може досягати 10-15%, при добре підготовленої шихті - 2-3%.

3. Перехід в нижній частині шахти, розпарі і заплічка твердих матеріалів в рідке і частково в газоподібний стан.

4. Періодичний випуск з печі чавуну і шлаку.

Час руху матеріалів від рівня засипу до горизонту фурм, тобто час перебування шихтових матеріалів в печі становить 6-8 годин. Середня швидкість руху матеріалів в печі становить 3-4м/год або 50-65 мм/хв. Однак по перетину печі вона неоднакова.

Доменна піч може розглядатися як протиточний масо-і теплообмінник між опускаємою вниз спочатку твердої, потім тістоподібною і рідкої шихтою і газами, що піднімаються вгору. Хороший хід печі, тобто висока продуктивність при низькій питомій витраті коксу, досяжна лише тоді, коли гази, що піднімаються в значній мірі використовуються як хімічно, так і термічно, тобто покидають піч при можливо більш низькій температурі і з найвищим можливим вмістом CO_2 . Високий ступінь використання газів можливий лише в тому випадку, якщо шматки руди у всіх частинах перетину печі рівномірно омиваються газами. Отже, опір стовпа шихти проходу газів в горизонтальних поперечних перетину печі повинно бути приблизно однаково. Цього можна досягти, якщо класифікувати залізородні матеріали у відносно вузькому інтервалі по крупності. Якщо інтервал буде великим, то дрібні фракції (5мм), при завантаженні будуть накопичуватися в окремих місцях і закупорювати стовп шихти. Навіть відносно невелике зміст дрібниці в шихті досить, для того щоб значно підвищити опір проходу газів. Так само як дрібниця, шкідливі і надмірно великі шматки шихти (більш 80мм), так як в печі в них загальмовуються процеси теплопередачі та відновлення.

Рух газів вгору через стовп шихти відбувається внаслідок тиску, що створюється в горні в результаті подачі дуття. Матеріал чинить опір газу, чим менше матеріал, тим більше опір. Час перебування газів в ДП 2-4сек, а швидкість їх руху в шарі шихти - 6-12м / сек.

Максимальний розмір шматків агломерату повинен бути знижений до 20мм, а мінімальний підвищений до 10мм, частка дріб'язку не більше 2% (зараз 25-40мм). Має бути підвищена міцність окатишів. Розмір шматків коксу повинен бути 25-50мм. При такій шихті розподіл матеріалів і газів по перетину печі буде найбільш рівномірним, використання газів - високим, робота печі - економічною.

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються в доменній печі

1. Загальна характеристика процесів

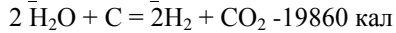
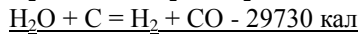
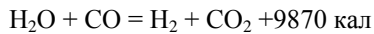
У доменній печі матеріали, в міру опускання, піддаються впливу гарячих відновлювальних газів, істотно змінюються. З матеріалів повністю видаляються леткі речовини: волога, гидратная вода, вуглекислота. Відновлюються оксиди металів: Fe, Mn, P, Si, S іноді Cr, Ni, Ti, V, As, Zn, Pb, Cu і ін. Відновлені метали далі науглеражуються. До повного відновлення заліза починається шлакообразование - з'єднання оксидів деяких елементів в більш складні комплекси утворюють при взаємному розчиненні шлак стікає вниз і міняє при цьому свій склад. На рівні фурм різні елементи окислюються киснем дуття. Спочатку згорає З коксу з освіту CO і CO_2 . У фурм неминуче окислення киснем дуття складових частин чавуну - заліза і вуглецю і ін. Елементів.

2. Розкладання плавильних матеріалів

Матеріали ДП (руда, паливо, флюси) при опусканні розкладаються, втрачаючи вологу, що містить у них, вуглекислоту, летючі. У шихтових матеріалах вода знаходиться у вигляді гігроскопічної вологи, що вбирається в пори матеріалу і гидратної або кристаллизационной вологи, яка входить в хімічні сполуки (Наприклад гидратна волога бурих залізняків). Всього кілька% H_2O знаходиться в коксі. Досить багато міститься води в митих рудах, збагачених марганцевих рудах і інших матеріалах мокрого збагачення. При

температурі колошника 250-300°C гігроскопічна волога випаровується. У бурих залізнях міститься гидратна волога, оскільки в цих рудах присутній лимоніт ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Швидкість зневоднення залежить від T і розміру шматків. Чим більше шматки, тим більше часу потрібно на їх повне розкладання. З підвищенням T швидкість зневоднення збільшується, і вплив розміру шматка слабшає.

Процес зневоднення бурих железняков закінчується при T понад 500°C або вище. Якщо ж в рудах міститься каолінит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) волога якого видаляється при 500-800°C то процес закінчується при $T \sim 1000^\circ\text{C}$.



Взаємодія H_2O з C перебігає з великим поглинанням тепла і тому ця реакція розвивається при T понад 1000°C. В результаті цих реакцій колошниковий газ збагачується H_2O і знижується вміст CO_2 і CO .

Другий тип реакцій це розкладання карбонатів, яке сильно ендотермічну, особливо CaCO_3 .

T розкладання карбонатів при 1 атм: CaCO_3 - 900-920°C, MgCO_3 - 640-650°C, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - 735-905°C
 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$ - 520-535°C

У процесі розкладання кожного карбонату пружність дисоціації визначається температурою.

При 600°C вміст $\text{CO}_2 = 8\%$.

Вапно є малотеплопроводним матеріалом, тому Тх.к. в найглибших зонах шматка буде досягнута при досить високих температурах його поверхні. Так якщо всередині шматка розміром 80 мм $T = 950^\circ\text{C}$ зовні 1000°C, при розмірі 150мм 1100-1200°C. Температура оточуючих газів в першому випадку буде 1050°C, а в другому 1150-1200°C. Таким чином CO_2 , що виділяється потрапляє в середовище з різною T , тим вищою чим більше вапняк. CO_2 при $T = 1000^\circ\text{C}$ може реагувати з вуглецем по ендотермічній реакції



Шкода цієї реакції в тому, що забирається велика кількість тепла і витрачається C (непродуктивно).

Отже всі умови, що сприяють зниженню Тх.к., і умови, що ведуть до зниження тих температурних зон, в яких відбувається виділення CO_2 , ведуть до економії коксу в ДП.

Звідси який економічний ефект при роботі на офлюсовані агломерату і особливо шкідливо розкладання CaCO_3 , тому що розкладання інших карбонатів відбувається при більш низьких T і CO_2 встигає піти з печі непрореагув з вуглецем.

Відновлення марганцю, кремнію, фосфору та інших елементів в доменній печі

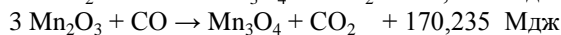
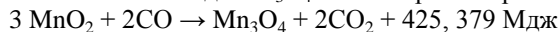
При розгляді термодинамічних основ відновних процесів показана, що відновлення порівняно нетривких оксидів в ДП може здійснюватися CO і H_2 . Ті оксиди, що мають високу спорідненість до кисню можуть відновлюватися лише вуглецем. Відповідно до цього оксиди, що входять до складу шихти ДП можуть бути розділені на групи:

1. Оксиди, міцність яких нижче, ніж міцність відповідних оксидів залізу. До цієї групи належать MnO_2 , Mn_2O_3 , Cu_2O , NiO . Ці оксиди відновлюються при порівняно низьких температурах CO і H_2 -перші два до Mn_3O_4 , MnO , а останні - до елементів, які повністю переходять в чавун.

2. Оксиди, міцність яких вище, ніж міцність відповідних оксидів заліза - Cr_2O_3 , MnO , SiO_2 , TiO_2 . Ці оксиди відновлюються при високих температурах виключно за рахунок твердого вуглецю. У міру збільшення спорідненості до кисню кількість їх, що переходить в чавун, зменшується, а у шлаці - збільшується. Так хром майже повністю переходить в чавун, а титан майже весь залишається в шлаці, відновлюючись і переходячи в чавун у малих кількостях.

3. Оксиди, спорідненість яких до кисню вище, ніж у C , в ДП не відновлюються і повністю переходять в шлак (Al_2O_3 , MgO , CaO).

Відновлення марганцю. У шихтових матеріалах ДП марганець знаходиться у вигляді MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO входять до складу мінералів піролюзита, гаусманіта, брауніта, псіломенлана, родохрозиту. Відновлення їх йде ступінчасто - від вищих до нижчих. Перші два вельми неміцні. Вони відновлюються в верхній частині печі при порівняно низьких T до Mn_3O_4 по незворотних реакціях:



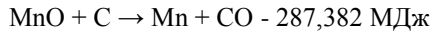
Внаслідок виділення при відновленні вищих оксидів марганцю великої кількості тепла, яке не може бути використане в верхній частині печі, виплавка в ДП феромарганцю супроводжується значним підвищенням температури колошникових газів. Висока температура газів колошника, обумовлюється також високим витратою палива на одиницю феромарганцю, викликає зменшення терміну служби металевих конструкцій та вогнетривкої кладки верхньої частини печі і підвищений винос з печі дрібних частинок шихти. Для запобігання цьому необхідно попередньо перевести вищі оксиди марганцю в нижчі (при агломерації), а конструкції верхньої частини печі робити охолоджуваними.

Оксид Mn_3O_4 міцніший, але і він відновлюється при помірних T по реакції:



Ця реакція оборотна, але значення m набагато нижче ніж, m у відповідній реакції для відновлення Fe_3O_4 . Рівновага реакції при 700°C встановлюється при $\sim 10\%$ CO і $\sim 90\%$ CO_2 , тобто при меншому значенні відносини $\text{CO} : \text{CO}_2$, ніж в доменному газі.

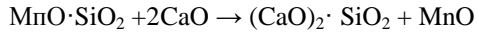
Оксид MnO відновлюється виключно за рахунок вуглецю при T вище 1100°C



В умовах ДП в чавун відновлюється лише частина марганцю шихти, деяка кількість марганцю у вигляді MnO переходить в шлак і у вигляді Mn_3O_4 випаровується з газами. При виплавці передільних марок чавуну, що містять 0,5-1,75% Mn , в метал переходить 35-50% Mn шихти, 5-10% уноситься з газом, решта переходить в шлак. При виплавці феромарганцю кількість Mn , що переходить в сплав збільшується до 65-80%. Ступінь відновлення Mn в чавун визначається наступними факторами:

1. Температурою в нижній частині печі, де відбувається відновлення Mn . Збільшення витрат кокса, підвищення нагріву дуття, збагачення дуття киснем викликають підвищення температури в горні і заплічок і збільшують степнь відновлення Mn в чавун.

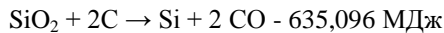
2. Основність шлаку. Підвищення основності зменшує кількість закису Mn , пов'язаної в силікат



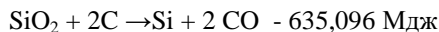
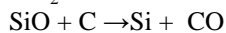
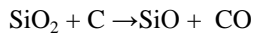
Відновлення Mn з вільної закису вимагає менше енергії, ніж з пов'язаної. Тому для збільшення ступеня відновлення Mn необхідно підвищувати основність шлаку. Однак значне підвищення основності шлаку викликає підвищення його в'язкості, що несприятливо впливає на роботу печі. Для зниження в'язкості необхідно використовувати введення магнезії (до 8-12%) а не вапна. Останнім часом вводять для підвищення основності до 1.6-1,65 плавиковий шпат в кількості 15-20кг / т чавуну, що забезпечує в шлаку ~ 1% фтору, з'єднання якого мають надзвичайно високу розріджує здатність. Але останнім часом намагаються йти від добавок флюориту на увазі його високої токсичності.

3. Виходом шлаку на одиницю чавуну. Зі зменшенням виходу шлаку зменшуються в ньому втрати Mn і ступінь відновлення в чавун збільшується.

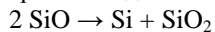
Відновлення кремнію. У шихтових матеріалах ДП кремній знаходиться у вигляді вільного кремнезему або у вигляді силікатів. Кремнезем є міцнішим оксидом, ніж MnO і може відновлюватися тільки твердим C в нижній частині печі при високих T . Раніше передбачалося, що кремній відновлюється безпосередньо з кремнезему по реакції:



Тепер встановлено, що відновлення кремнію іде з утворенням проміжного зеднання– моноокси кремнія SiO :



Свойства SiO , изучени ще недостатньо, що в значній міре об'яснюється її нестійкістю при T нижче 1500°C , при якій здійснюється реакція



Ця реакція подібна реакції розпаду CO (вона ще називається - реакція диспропорціонування).

Відновлення кремнію вуглецем починається при температурі 1500°C . В умовах ДП воно полегшується внаслідок об'ягчається утворення силіцидів Fe_3Si , FeSi , FeSi_2 , що йде з виділенням тепла, і розчину кремнію в залізі. Присутність металевого заліза знижує T початку відновлення кремнію вуглецем із твердого кремнезему до 1050°C , але внаслідок недостатнього контакту між твердими речовинами процес помітно рлвиться не може.

Тому відновлення кремнію у ДП відбувається шоловним чином із рідкого шлаку, в якому кремнезем зв'язан із CaO , MgO і іншими оксидами, що утруднює відновлення. Ступінь відновлення кремнію в чавун визначається наступними факторами:

1. Температурой и запасом тепла у нижніх частинах, де відбувається відновлення кремнію. При збільшенні витрати коксу, підвищенні нагріву дуття, збагаченні дуття киснем підвищується T в горні та заплічках, збільшується ступінь відновлення кремнію в чавун.

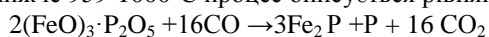
2. Кількістю вільного кремнезему в шлаку, збільшення якого полегшує відновлення кремнію. Тому для збільшення відновлення кремнію в чавун необхідно знижувати основність шлаку і тим в більшій мірі, чим більше кремнію необхідно мати в чавуні.

3. Кількість шлаку на одиницю чавуну, збільшення якого сприяє відновленню кремнію в чавун. Однак досвід виплавки феросиліцію на одному з заводів Уралу показав, що зменшення кількості шлаку при підвищенні концентрації кремнезему в ньому може не тільки знизити, а навіть підвищити перехід кремнію в метал при помітному зниженні витрати коксу.

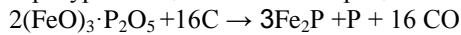
При виплавці передільних і ливарних чавунів, що містять 1-4% кремнію, в залежності від теплового стану горна відновлюється 3-30% кремнію, решті у вигляді кремнезему залишається в шлаку. Для отримання чавуну з великим вмістом кремнію необхідно збільшувати кількість тепла в горні, тобто підвищувати нагрів дуття і збільшувати витрата коксу.

Відновлення фосфору. Фосфор в шихті ДП знаходиться в вигляді п'яти окису з вапном і рідше з оксидами заліза - $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Відновлення P відбувається головним чином з цих солей і рідше з вільної P_2O_5 . Відновлення P з P_2O_5 воднем і CO починається при $\sim 800^\circ\text{C}$; із $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ воднем - при 400°C , а CO - при $500-700^\circ\text{C}$. Особливо інтенсивно йде відновлення $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ воднем при $900-1000^\circ\text{C}$, а CO при $1000-1200^\circ\text{C}$, причому одночасно з відновлення фосфору відновлюється і залізо.

При T нижче $959-1000^\circ\text{C}$ процес описується рівнянням

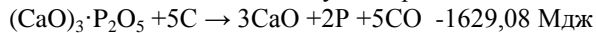


При температурах вище 950-1000°C процес описується рівнянням

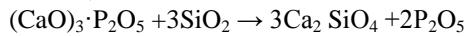


Утворені при відновленні фосфід заліза і фосфор розчиняються в металі.

Із $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ фосфор починає відновлюватися при 1000 -1100°C, причому відновниками можуть бути як водень, CO і C. Відновлення C описується рівнянням



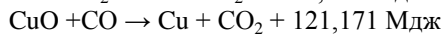
Процес значно прискорюється в присутності кремнезему і заліза. Кремнезем витісняє фосфорний ангідрид з фосфорнокальцієвої солі



і полегшує відновлення фосфору. Розчинення P в залізі знижує T початку відновлення і зрушує рівновагу в бік утворення фосфору. Тому при виплавці передільного чавуну практично весь P шихти відновлюється і переходить в чавун. Тільки при виплавці фосфористого чавуну 5-10% загальної кількості P залишається в шлаку. Низький вміст P в чавуні може бути забезпечено лише застосуванням малофосфористої шихти або видаленням фосфору з чавуну після випуску його з доменної печі.

Відновлення нікелю. Нікель утворює кілька оксидів. Найміцніший - NiO - володіє меншою спорідненістю до кисню, ніж FeO, тому може бути повністю відновлений воднем по реакції $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ - 2,052 МДж і CO по реакції $\text{NiO} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$ + 39,272Мдж. Відновлення NiO воднем розвивається вже при температурах ~ 230°C і CO - при 345°C, а закінчується при 900°C. Тому в умовах ДП повністю відновлюється і переходить в чавун.

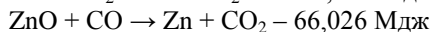
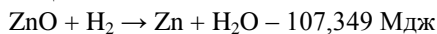
Відновлення міді. Мідь утворює неміцні оксиди CuO і Cu₂O, які незворотно відновлюються воднем і CO по реакціях



При T 80-100°C. Тому в умовах ДП мідь повністю переходить в чавун.

Відновлення миш'яку. Міститься в деяких рудах (наприклад, керченські руди містять до 0,1% миш'яку), в умовах ДП легко відновлюється воднем і CO і повністю переходить в чавун.

Відновлення цинку. Міститься в залізних рудах деяких родовищ і піритових огарків, що використовуються при агломерації, у вигляді декількох з'єднань, з яких в умовах ДП він порівняно легко відновлюється воднем і CO по реакціях

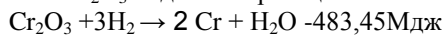


Через низьку T кипіння цинк не переходить в чавун, а переганяється і піднімається у верхні горизонти, де знову окислюється CO₂ або H₂Oпар до ZnO. Окис цинку частково несеться з печі газами, частково відкладається в швах і порах кладки, викликаючи заростання кладки і розриви кожуха печі. Інша частина ZnO разом з шихтою знову опускається вниз, відновлюється. Утворений цинк переганяється, піднімається вгору і окислюється. Таким чином, в печі відбувається круговорот і накопичення цинку та його окису, що викликають руйнування конструкції печі.

Свинець, що міститься в деяких залізних рудах, утворює легковосстановімую з'єднання PbS, PbSO₄, з яких він в умовах ДП порівняно легко відновлюється. Лише невелика частина свинцю випаровується з газами, а решта свинцю після відновлення і розплавлення швидко стікає в горні і розташовується на поду під шаром чавуну, не змішуючись з ним. Будучи сильно перегрітою понад T плавлення, свинець володіє високою рухливістю, проникає в пори і шви вогнетривкої кладки поду і руйнує її.

Хром в ДП надходить у вигляді окису Cr₂O₃, що є важковідновною сполукою.

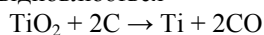
Відновлення Cr₂O₃ воднем по реакції



Відбувається при T ~ 1000°C, а вуглецем ~ 1100°C. У присутності заліза і оксидів лужних металів процес відновлення прискорюється. Тому в умовах ДП хром повністю не відновлюється, деяка його частина йде з печі зі шлаком.

Ванадій входить в невеликих кількостях (до 1%) до складу деяких залізних руд - фосфористих і титаномангнетитових. Ванадій є важковідновні елементом. Відновлюється CO і C. З V₂O₅ і V₂O₃. В умовах ДП переходить в чавун 70-85% ванадію.

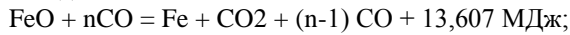
Титан входить до складу ПП багатьох залізних руд. Має більшу спорідненість до кисню, ніж кремній, тому в ДП він відновлюється



Порівняння прямого і непрямого відновлення

При розгляді прямого та непрямого відновлення необхідно відзначити, що перше супроводжується великою витратою тепла, в той час як при відновленні газами поглинання тепла невелике або навіть відбувається виділення тепла. Ця обставина дала підставу французькому металургові Л. Грюнера зробити висновок, що відновлення оксидів заліза в доменній печі повинно відбуватися, наскільки це можливо, непрямым шляхом. Такий хід печі, названий їм ідеальним, буде супроводжуватися мінімальними витратами пального. Теорія Грюнера, сформульована ним в 1872., довгий час була загально визнаною. У 1894р. М.А. Павлов показав, що витрата коксу в ДП визначається не тільки витратами його на покриття теплових потреб процесу, а й на утворення відновного газу CO, і що він буде мінімальним при певному розвитку прямого відновлення.

Відповідно до теорії Павлова для визначення витрати коксу слід розглядати спільно реакції прямого і непрямого відновлення:



Перша реакція йде з виділенням тепла, але вимагає надмірної кількості відновника. Для відновлення одного атома Fe потрібно n молекул CO, для отримання яких необхідно спалити n атомів C. Для протікання другої реакції на один атом заліза необхідний один атом C, але потрібно багато тепла. У зв'язку з цим, витрата коксу буде мінімальним при певному співвідношенні прямого і непрямого відновлення. Співвідношення між розвитком обох видів відновлення повинно бути таким, щоб при спалюванні C у фурм тепла при даному приходу тепла з нагрітим дутьем було досить, але без надлишку, для покриття всіх теплових потреб процесу, включаючи і потреби реакцій прямого відновлення. Утворилася при цьому CO повинно бути достатньо, але без надлишку, для протікання непрямого відновлення. У зв'язку з тим, що відношення в газі CO: CO₂ після відновлення Fe з FeO виявляється достатнім для подальшого відновлення FeO з Fe₃O₄, а потім і Fe₃O₄ з Fe₂O₃, в подальшому, при аналізі вплив співвідношення прямого і непрямого відновлення, буде розглядатися лише відновлення Fe з FeO, що визначає витрату коксу. Назвемо частку заліза, відновленого з FeO прямим шляхом ступенем прямого відновлення (r_d по Павлову), яка виражається в% або частках одиниці. При цьому, якщо прямим шляхом відновлюється $d\%$ Fe, то непрямым - $(100 - d)\%$. Розглянемо графічне зображення витрати вуглецю зі зміною співвідношення між розвитком непрямого і прямого відновлення. Для цього на осі абсцис відкладемо ступінь прямого відновлення, а на осі ординат - потреба в вуглєці-теплоносії і відновників на одиницю виплавленого чавуну. (Див. Рис.5.1)

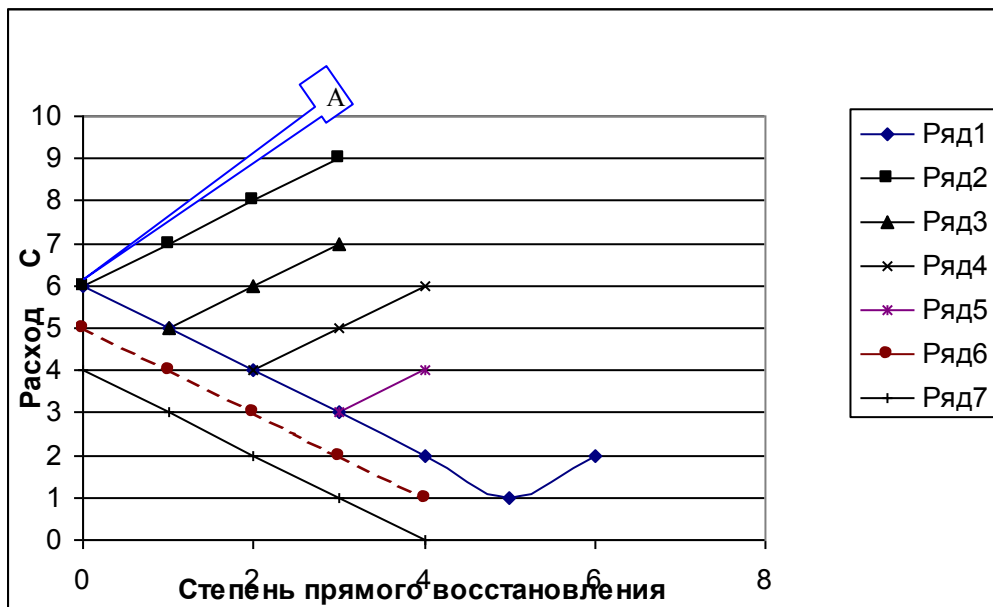


Рис. 5.1 Залежність витрати вуглецю від ступеню прямого відновлення і витрати тепла.

На початку координат r_d дорівнює 0, тобто все залізо відновлюється непрямым шляхом. Тому витрата вуглєці-теплоносія на початку координат, визначається загальною теплонеобхідністю процесу (на нагрів і розплавлення, розкладання карбонатів, відновлення в чавун Si, Mn, P, втрати тепла і ін.) і приходом тепла з нагрітим дутьем. Потреба вуглецю в цих умовах описується точкою розташованої на осі ординат (т.А). З розвитком прямого відновлення, що йде з витратою тепла, загальна теплонеобхідністю процесу збільшується, і тим більшою мірою, чим більше зростає r_d , відповідно зростає і потреба в вуглєці-теплоносії. На діаграмі це описується похилією прямою Q₁. С зниженням загальної теплотребності процесу (зменшення виходу шлаку, витрати вапняку, змісту Si і Mn в чавуні і ін.) і підвищенням приходу тепла з нагрітим дутьем потреба у витраті вуглєці-теплоносія знизиться, що на рис. показано послідовним переміщенням від Q₁ до Q₂, Q₃ і т.д.

Потреба в вуглєці-відновник описується лінією АБ. При відновленні всього заліза непрямым шляхом витрата вуглецю буде максимальним (точка А). З розвитком прямого відновлення витрата вуглєці-відновника буде знижуватися, так як для відновлення 56кг Fe прямим шляхом потрібно 1 • 12кг C, а непрямым - n • 12кг. Лівіше лінії АБ лінії Q₁, Q₂, Q₃ і інші фіктивні, тому що потреба в вуглєці-теплоносії стає нижче потреби в вуглєці-відновники, і дійсний витрата вуглецю буде визначатися величиною останнього.

У зв'язку з тим, що CO яке утворюється, при прямому відновленні в подальшому може бути використана для непрямого відновлення, при певних значеннях r_d відбувається зміна напрямку лінії потреби в вуглєці-відновники (т.Б). Праворуч т.Б пряме відновлення розвинене вже настільки сильно, а непряме настільки мало, що утворюється при прямому відновленні CO вже з надлишком забезпечує протікання непрямого відновлення (в цих умовах не потрібно спалювати на фурмах n • 12кг C на 56кг відновлюваного окисом вуглецю заліза, т. до. для цієї мети досить CO, що утворилася при прямому відновленні). Але збільшується

пряме відновлення раніше вимагає $1 \cdot 12\text{кг С на } 56\text{кг Fe}$, що викликає збільшення витрати вуглецю-відновника (лінія БВ).

Таким чином, для кожних умов процесу є таке співвідношення між прямим і непрямим відновленням, при якому С повністю використовується як теплоносій і як відновник. Цим умовам відповідає мінімальна ступінь прямого відновлення і мінімальний витрата коксу (т. А, б, в.).

Тут термін «мінімальна ступінь прямого відновлення» слід розуміти в тому сенсі, що лінія АВ, побудована для умов досягнення газами рівноважних станів, в реальних умовах ДП при більшому або меншому видаленні складу газу від рівноважного завжди зміщена вправо, що викликає підвищення ступеня прямого відновлення прямого відновлення в порівнянні з мінімально можливою для даних умов і відповідно підвищення витрати вуглецю.

При сучасних умовах (але без вдування в піч воденьмістячих добавок) доменні печі працюють з $r_d = 0,4 - 0,5$, тоді як мінімальна ступінь прямого відновлення становить $0,2-0,3$. Тому завдання доменщиків полягає в тому, щоб знизити фактичну ступінь прямого відновлення до мінімальної. Для цього вдосконалюється підготовка руд (глибоке збагачення, повне офлюсованіє, сортування агломерату з видаленням дрібниці), регулювання газопотоків і ін. Аналіз діаграми показує, що зі зниженням теплопотребності процесу і збільшенням приходу тепла з гарячим дуттям (Q_1, Q_2, Q_3) відбувається зниження вуглецю, супроводжуване підвищенням мінімальної ступеня прямого відновлення. З діаграми видно умови, при яких можливе наближення ходу печі до ідеального по Грюнера - при високій теплопотребності процесу (бідна руда, високий вихід шлаку, велика витрата флюсу, великі тепловтрати і ін.) і низькому нагріванні дуття (лінія Q_1) мінімальний витрата вуглецю встановлюється при низького ступеня прямого відновлення або навіть 100% непрямого відновлення. Зміною умов плавки і розвиток прямого відновлення видаляють процес від ідеального, що супроводжується зниженням витрати вуглецю.

Розглянуте відноситься до роботи ДП, коли восстановителями є тільки С і СО. Водень, що вноситься в ДП воденьмістячими додаваннями (ПГ, мазут та ін.) замінює частину СО в реакціях непрямого відновлення, знижуючи витрату вуглецю-відновника, збільшуючи непряме відновлення, знижуючи мінімальну ступінь прямого відновлення. Залежно від умов і кількості водородсодержащих добавок вплив останніх на діаграмі може бути описано лініями A_1B_1 і A_2B_2 . За рахунок участі H_2 в непрямому відновленні фактична ступінь прямого відновлення в печах працюють з ПГ і мазутом, знижується до $0,2 - 0,3$. Мінімальна ступінь прямого відновлення при цьому також не досягається.

Контрольні запитання

1. За рахунок чого матеріали у доменній печі рухаються згори до низу;
2. На підставі якої термодинамічної характеристики робиться висновок при відновлюваність елементів у доменній печі;
3. Як змінюється температура хімічного киплення вапняку у доменній печі у порівнянні з нормальними умовами;
4. Що таке r_d ;
5. Як пов'язані r_d з витратою вуглецю.

Модуль 2

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ

Питаннями кінетики відновлення оксидів заліза, в значній мірі визначаючими інтенсивність роботи відновного агрегату, займаються в продовж багатьох років. Первісно перед дослідниками стояло завдання порівняльної оцінки ступеню придатності руд того чи іншого родовища для виплавки чавуну. Перші дослідження проводились в умовах близьких до виробничих умов. Однак по мірі накопичення фактичного матеріалу з'ясувалося, що процес відновлення вельми складний, і його кінетика залежить від багатьох факторів – природи оксиду, температури, швидкості і складу газів, ступеню подрібнення і т.і.

Знаходження часової залежності відновлення оксидів базується на контролі віднимання кисню від оксиду або величини, що знаходиться з ним у однозначній функціональній зв'язці. Дискретні методи контролю, при яких, наприклад, після визначеного часу виймається з реактору, охолоджується і досліджується, оправдани лише в окремих випадках і будуть згадані окремо. Необхідно прагнути до безперервного контролю величин, що вимірюються.

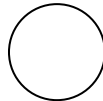
Лекція № 6 (2-години)

Методи формування розташування дослідного матеріалу в залежності від мети дослідження

Дослідження з кінетики відновлення в нерухомому, киплячому і обертається шарі залізовмісних матеріалів. Вплив розташування досліджуваних матеріалів на кінетику відновлення і ступінь наближення до поставленої мети в залежності від типу процесу

Залежно від поставленої мети використовують ті чи інші прийоми при проведенні дослідження.

1. Відновлення одиночного окатишу



Первинні експериментальні дані представляються у вигляді залежностей ступінь відновлення - час, які представлені на рис.6.1.

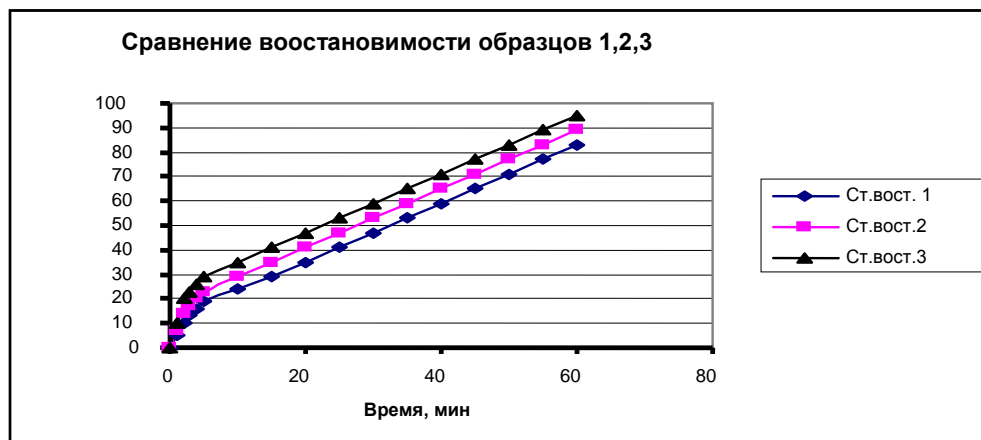


Рис. 6.1. Залежність ступеня відновлення від часу

Потім ці первинні дані можуть оброблятися з отриманням інших залежностей, які представлені на рис 6.2.

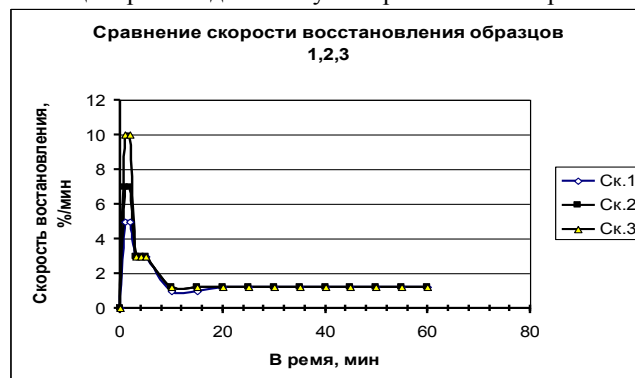


Рис. 6.2. Залежність швидкості відновлення від часу

2. Відновлення у шару

Відновлення в шарі має велике практичне значення, тому що більшість, якщо не всі, процеси в промисловості протікають в умовах шару. Тому приділяється велика увага методикам, які моделюють процес відновлення в шару. Одна з схем відновлення у шарі надана на рис. 6.3.

Подання експериментальних даних аналогічно пункту 1. Експериментальні дані можуть бути отримані як по зміні маси в ході досліду, так і по складу газової фази, що відходить з шару під час відновлення. Крім того якщо зважувати один з підшарів шару, то можливо отримати наступні дані. (див. рис.6.4 та 6.5)

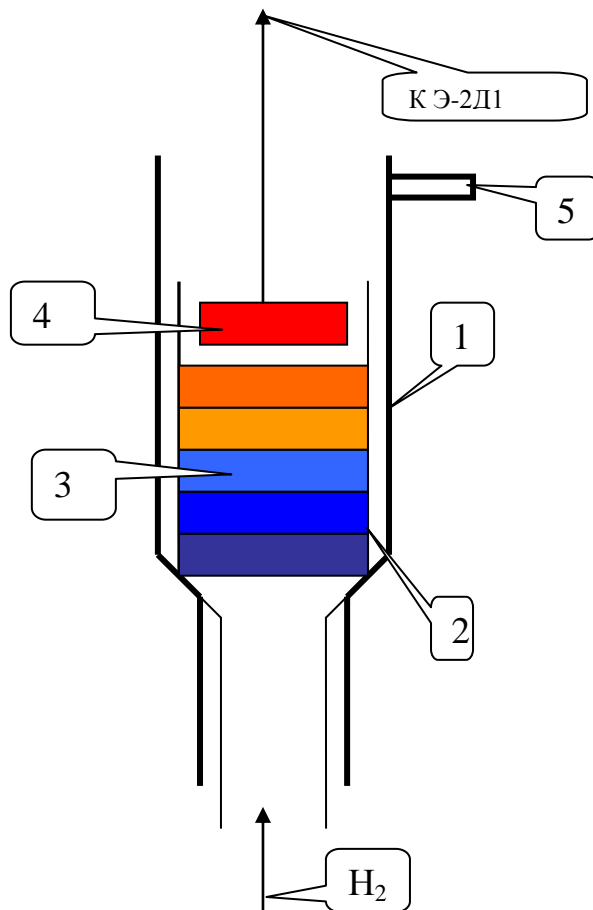


Рис. 6.3 – Схема відновлення дробних шарів.

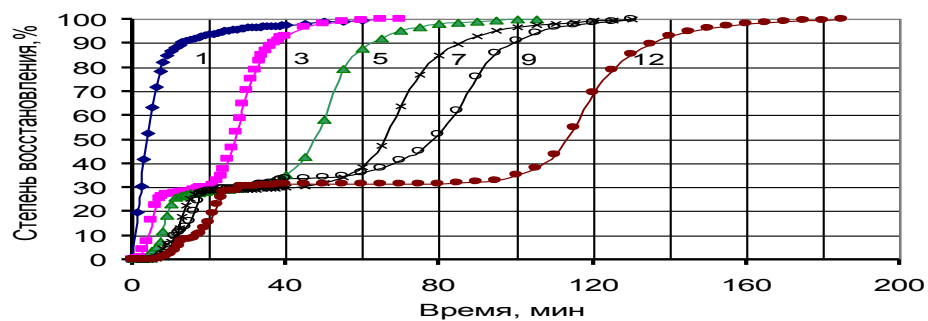


Рис. 6.4 Кінетика відновлення воднем окремих дрібних шарів квазістолбика шихти. Цифри у кривих - номер квазіслоя

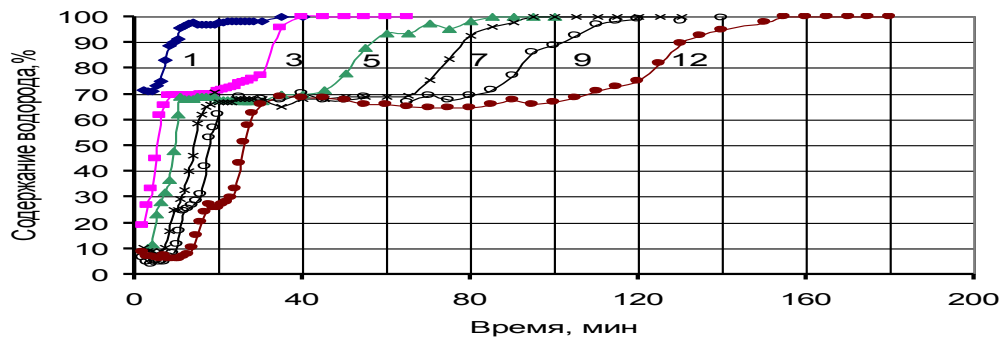
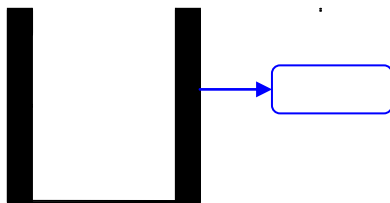


Рис. 6.5 Зміна складу газу, що виходить із зони реакції, по ходу процесу відновлення 1-12 дрібних шарів стовпчика шихти. Цифри у кривих - номер квазіслоя

3. Тонкий шар. Цей метод використовують коли досліджують процеси, що відбуваються у киплячому шару. Нижче наведено кринку в якій розташовується



Подання експериментальних даних аналогічно пункту 1.

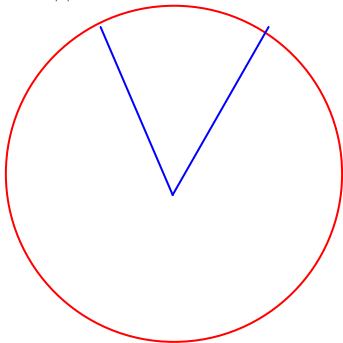
4. Супер тонкий шар

Матеріал насаплюється на тонку сіточку в один шар, потім сіточка загортається в спіраль і підвішується до реєструючого пристрою. Відновлення протікає дуже швидко, тому що моношар. Подання експериментальних даних аналогічно пункту 1.

5. Відновлення в пиловій хмарі.

Матеріал насаплюється в ємність з отворами в дні і встановлюється над реактором нагрівального пристрою, і під'єднується до віброуючого пристрою. В результаті вібрації матеріал вільно висипається з ємності і пролітає через реакційний простір, через яке рухається від низу до верху відновний газ. При цьому відбувається відновлення вільно падаючих частинок. Недолік: маємо тільки початковий і кінцевий значення ступеня відновлення, яке визначається по зміні маси висипався матеріалу.

6. Відновлення великих окатишів, розміри яких перевищують розміри реактора.



В даному випадку відновлення проводиться в конусі, який виготовляється з кварцового скла. Він являє собою сферичний конус від сфери окатишів

Як видно розміри конуса набагато менше окатишів. До того ж конус можна ще зменшити. Крім того, конус прозорий, що дозволяє відстежувати пересування реакційних зон при відновленні.

7. Лінійний шар. Моделює відновлення в шарі матеріалів.

Первинні експериментальні дані можна представити таким чином.

Схема відновлення у лінійному шару надана на рис. 6.6. Первинні експериментальні дані можна представити таким чином (див. рис.6.7).

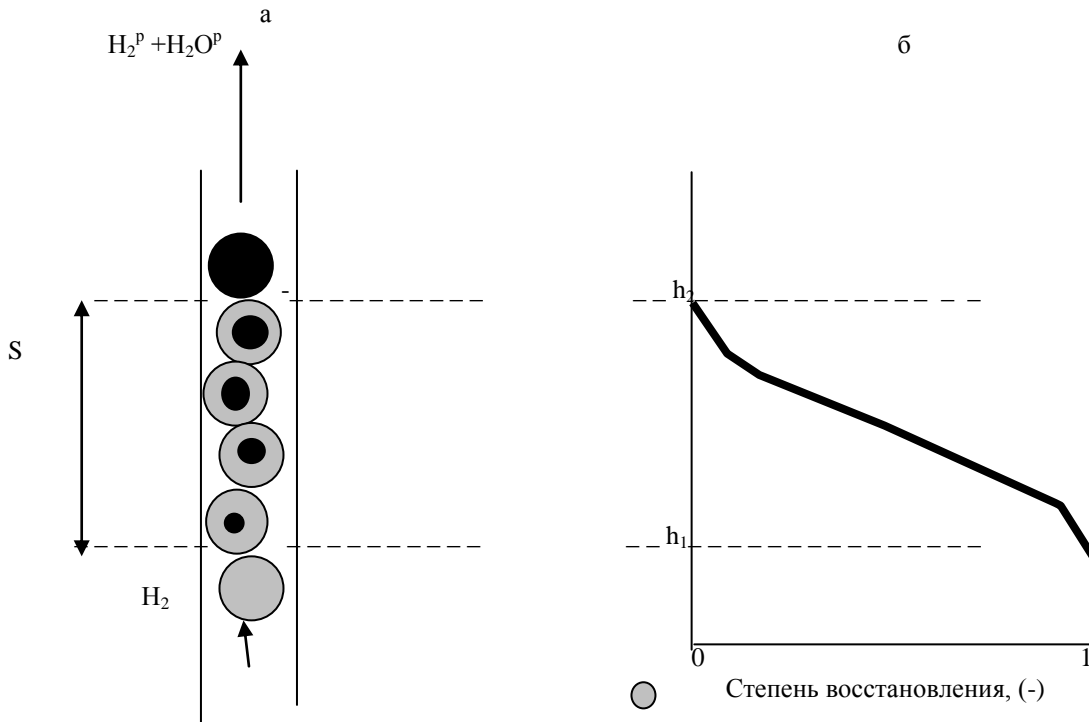


Рис.6.6 Схема развития процесса восстановления в зоне реагирования $FeO_{1,05}-Fe$ (а) и изменение степени восстановления материала по высоте слоя (б).
 - Fe - Fe;
 - $FeO_{1,05}$

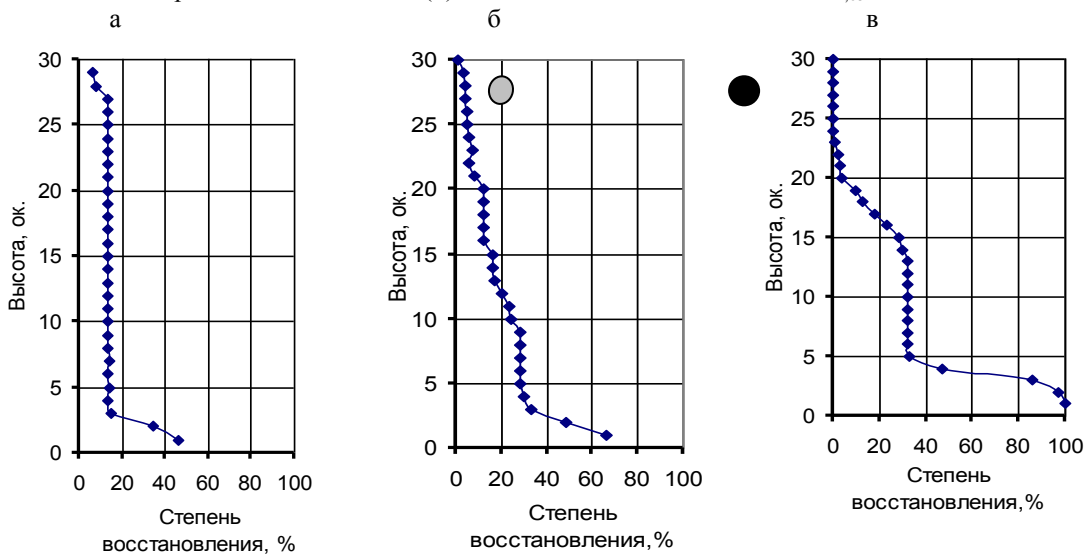


Рис. 6.7 Влияние температуры на формирование реакционных зон в слое при восстановлении водородом
 а – $T=500^{\circ}C$, 20 мин.; б – $T=700^{\circ}C$, 20 мин.; в – $T=900^{\circ}C$, 30 мин.

8. Моделювання процесу відновлення у обертової печі.

Досліди проводилися в трубчастій печі (міномет) методом пересипати шари. Усередині кварцового реактора (діаметром 44мм) розташовані дві газопроникні перегородки утворюють реакційний об'єм, в межах якого можливо пересипання шару окатишів. Об'єм реакційного простору приблизно в 2,5 рази більше об'єму шару окатишів. У серійних дослідах висота шару окатишів становила 70мм, вага шару 200г. Реактор жорстко кріпився до кожуха печі, при цьому реакційний простір перебував в ізотермічній зоні. Газ відновник подавався знизу при вертикальному розташуванні шару окатишів. Через кожні 5 хвилин реактор змінював своє положення на 180°, шар пересипався, і одночасно змінювалося напрямом руху газу, так щоб газ весь час подавався знизу. Через фіксовані проміжки часу реактор охолоджувався, шар окатишів розбирався, зважувався, і визначалася ступінь його відновлення. В ході експерименту газу, що виходять з реакційного простору, періодично піддавалися аналізу з метою отримання додаткової інформації про процес відновлення.

Контрольні запитання

1. З чого виходять коли вибирають спосіб розташування дослідного матеріалу при плануванні досліджень.
2. Як можна смоделювати умови відновлення у киплячому шарі
3. Які є способи фізичного моделювання відновлення у шарі.
4. Як можливо зробити аналіз газів, що відходять з шару при відновленні воднем.

Лекція № 7 (2 години)

Методи визначення структури шару матеріалів при газовому відновленні Режими відновлення в умовах шару. Що таке реакційна зона. Теоретичне визначення кількості реакційних зон при газовому відновленні залізородних матеріалів в залежності від температури

Відновлення в шарі більшою мірою відповідає реальним технологічним процесів, ніж відновлення індивідуального зразка. На відновлення зерен в шарі істотно впливає також і відновлення сусідніх зерен, тому що склад газу-відновника змінюється по висоті шару і зерна.

Через надмірну кількість використаного газу відновника, а точніше від співвідношення кількості газу що йде на реакцію і кількості газу, що вдувається в шар існує три типи процесу, що йдуть у шарі. Схема цих режимів представлена на рис.7.1. При малих витратах процес відновлення визначається доставкою газу-відновника в шар. Реакція протікає в площині підведення газу-відновника (рис.7.1а). При дуже великих витратах швидкість відновлення визначається швидкістю хімічної реакції або дифузії газу через шар відновленого продукту. Реакція йде у всьому шарі одночасно (рис.7.1б). Третій випадок, проміжний або потоколімітований. Реакція йде в деякому обсязі шару - зоні реагування (рис. 7.1в).

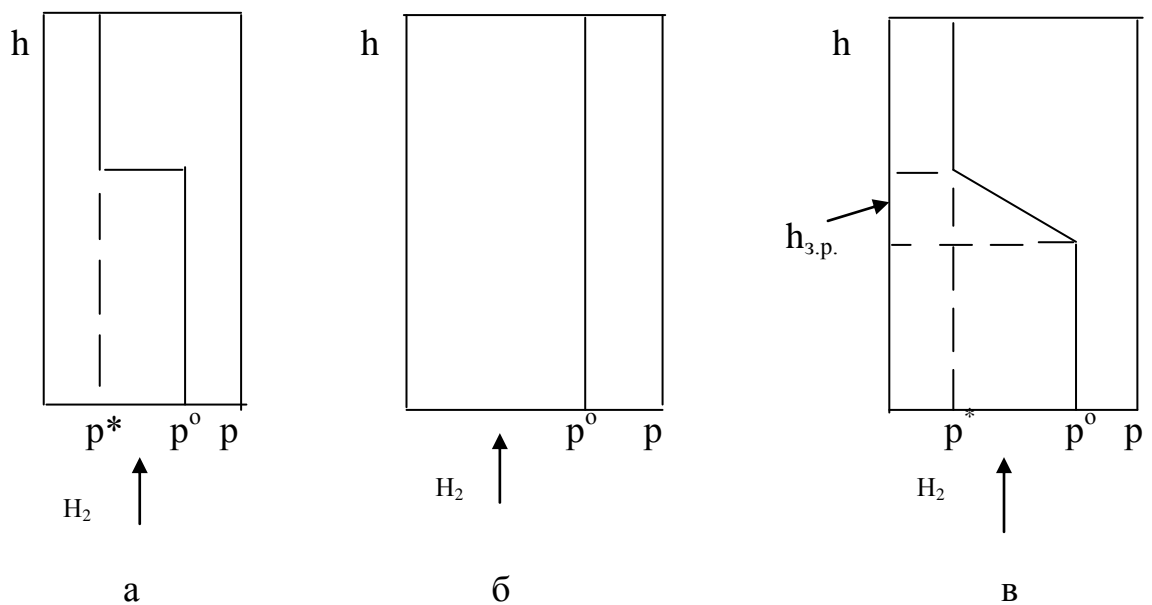


Рис. 7.1 – Режими відновлення в умовах шар

$h_{3.p.}$ - висота зони реагування; p^0 , p^* - початковий і рівноважний парціальний тиск газу відновника. Стрілками вказано напрямок потоку газу.

Проводилось відновлення шару вюститних кульок сумішшю водню з окисом вуглецю. Було відзначено, що в умовах потоколімітованої області процес відновлення йде не в усьому шарі одночасно, а в зоні реагування. Розмір зони залежить від співвідношення швидкостей газового потоку і хімічної реакції, величини реакційної поверхні і т.д. При наявності однорідного матеріалу і висоті шару, що перевищує висоту зони реагування, швидкість її переміщення буде однаковою по всій висоті шару. Процес відновлення всього шару визначається рухом свого роду хвилі відновлення в часі і по висоті шару.

Грунтуючись на методиці А. Ріста і Б. Боніварде, був проведений розрахунок параметрів процесу для випадку відновлення оксидів заліза воднем. Вихідні дані для розрахунків представлені в таблицях 7.1, 7.2 і на рисунку 7.2.

У загальному вигляді рівняння відновлення оксиду заліза записується в такий спосіб:



де i , j - частка кисню відповідно в початковому оксиді і продукті

$i = 1,05; 1,33; 1,5.$

$j = 0,0; 1,05; 1,33.$

Частка кисню в вюстит прийнята постійної і відповідає мінімальному його змісту.

Таблиця 7.1

Вихідні дані для розрахунку стехіометричних відносин реакції відновлення в шарі оксидів при відновленні воднем. (Розрахунок проводиться на 1 моль відділяти кисень)

№ п/п	Реакція	x^p_i	Δx_i	y_i	y_j	Δy_i
1	$\frac{1}{1,05} \text{FeO}_{1,05} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	x^p_1	$x^p_1 - x_0$	1,05	0	1,05
2	$\frac{1}{0,28} \text{FeO}_{1,33} + \text{H}_2 = \text{FeO}_{1,05} + \text{H}_2\text{O}$	x^p_2	$x^p_2 - x^p_1$	1,33	1,05	0,28
3	$\frac{1}{0,17} \text{FeO}_{1,5} + \text{H}_2 = \text{FeO}_{1,33} + \text{H}_2\text{O}$	x^p_3	$x^p_3 - x^p_2$	1,5	1,33	0,17
4	$\frac{1}{1,33} \text{FeO}_{1,33} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	x^p_4	$x^p_4 - x_0$	1,33	0	1,33
5	$\frac{1}{0,45} \text{FeO}_{1,5} + \text{H}_2 = \text{FeO}_{1,05} + \text{H}_2\text{O}$	x^p_5	$x^p_5 - x_0$	1,5	1,05	0,45

де: x - ступінь окислення газу;

x_0 - ступінь окислення вихідного газу ($x_0 = 0$ для 100% H_2 , $x_0 = 1$ для 100% H_2O пар у вхідному газовому потоці);

x^p_i - рівноважна концентрація H_2O пар для i -тій реакції (x^p_3 і x^p_5 рівні 1);

Δx_i - різниця рівноважних концентрацій газу для двох послідовних реакцій або відновна здатність газу (див. Рис 1);

$y_i = \text{O}_i / \text{Fe}_i$ - ступінь окислення вихідного оксиду, (-);

$y_j = \text{O}_j / \text{Fe}_j$ - ступінь окислення оксиду продукту, (-);

$\Delta y_i = i - j$ - кількість одиниць кисню віднімає у FeO ;

$V_i = \Delta x_i / \Delta y_i$ - максимально можлива питома продуктивність реакції або частка відновника на одиницю відділяти кисень.

Таблиця 7.2

Склад рівноважної газової фази для реакції
1 і 2 з таблиці 7.1.

$T^\circ\text{C}$	600	700	800	900	1000	1100
$\text{H}_2\text{O}(x^p_2)$	0,301	0,542	0,713	0,823	0,89	0,927
$\text{H}_2\text{O}(x^p_1)$	0,239	0,299	0,34	0,381	0,411	0,426

При потоколімітрованому режимі, в умовах шару, реакції в системі Fe-O-H досягають рівноваги. Кількість відновника, що йде на реакцію визначається відновною здатністю газу (див. Рис.7.2). З рис. 7.2 видно, що з ростом температури кількість відновника (Δx_i) який витрачається для конкретної реакції змінюється, при цьому кількість віднімаемого кисню (Δy_i) для кожного ступеня незмінно. І відношення кількості відновника до кількості віднімаемого кисню ($V_i = \Delta x_i / \Delta y_i$) може служити мірою відносної швидкості переміщення різних ступенів в системі Fe-O-H. Якщо швидкість для кожної наступної реакції, відповідно до принципу послідовності перетворень А.А. Байкова, менше попередньої ($V_1 < V_2 < V_3$), то в шарі будуть спостерігатися все три зони реагування. В іншому випадку можливе злиття пари зон в загальну зону реагування, тобто з'являться зони відповідні реакції 4 і 5 (згідно з таблицею 7.1).

Були проведені розрахунки за даною методикою для сухого водню, який вдувається в шар залізородних окатишів. Результати розрахунків представлені в таблиці 7.3. З представлених даних видно, що максимальну відносну швидкість пересування має реакція 3 (з таблиці 7.1.), А мінімальну - реакція 1. Реакція 2 має швидкість пересування до певної температури менші значення, ніж реакція 3, а після цієї температури великі значення, ніж реакція 3. На підставі цих розрахунків був побудований графік залежності «Питома продуктивність реакції - температура», який представлений на рис. 7.3.

В результаті розрахунків отримані наступні параметри т. "А" $T_a = 840^\circ\text{C}$ $V_a = 1,43$, а для т. "Б" отримані наступні координати $T_b = 589^\circ\text{C}$ $V_b = 0,2$.

Відповідно до отриманих розрахунковими даними, досліджений температурний інтервал, при вдування в шар сухого водню, можна розбити на 3 області: 1 - $T < 589^\circ\text{C}$, 2 - $589 < T < 840^\circ\text{C}$ і 3 - $T > 840^\circ\text{C}$. В 1 області існують дві реакційні зони: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ і $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$. У другій області існують три реакційні зони: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$ и $\text{FeO} - \text{Fe}$. І нарешті в 3 області існують дві реакційні зони: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ и $\text{FeO} - \text{Fe}$. Температурні інтервали областей можуть помінятися при використанні іншого газу відповідно до рівноважним характеристиками останнього.

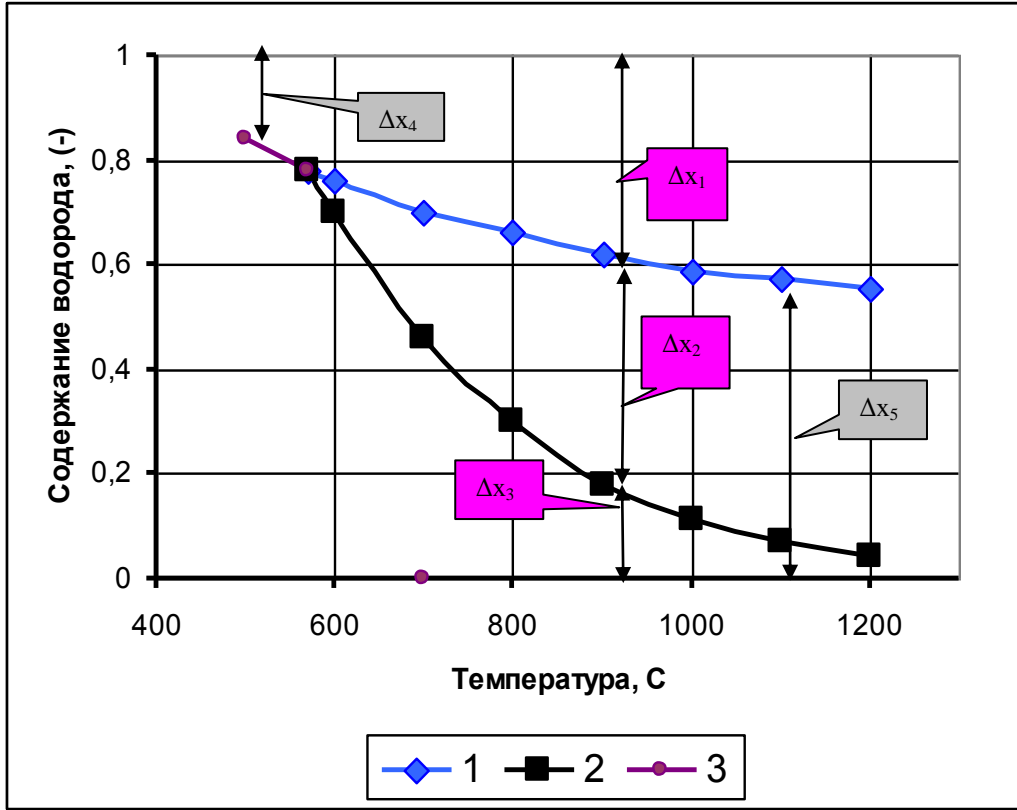


Рис.7.2 Рівноважний вміст водню в реакціях відновлення оксидів заліза
 1 - рівновага реакції 1; 2 - рівновага реакції 2;
 3 - рівновага реакції 4 (реакції згідно з таблицею 7.1)

Таблиця 7.3.

Таблиця 7.3 - Розрахункові дані відносних швидкостей пересування реакційних зон для чистого водню ($x_0 = 0$)

T°C	500	600	700	800	900	1000	1100
x_1^p	0,12	0,239	0,299	0,340	0,381	0,411	0,426
x_2^p		0,301	0,542	0,713	0,823	0,89	0,927
x_4^p	0,183	0,272	0,359	0,438	0,506	0,563	0,61
V_1	0,174	0,228	0,285	0,324	0,363	0,391	0,406
V_2		0,221	0,868	1,322	1,579	1,711	1,789
V_3	4,94	4,11	2,694	1,688	1,041	0,647	0,429
V_4	0,138	0,205	0,270	0,329	0,38	0,423	0,459
V_5		1,690	1,558	1,467	1,367	1,309	1,276

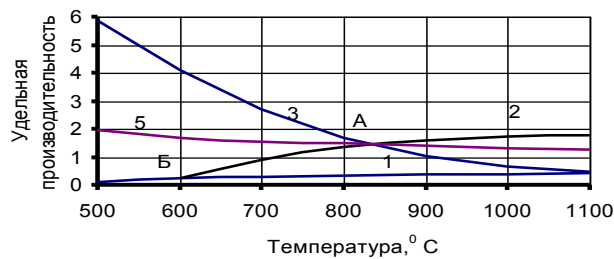


Рис.7.3. Залежність питомої продуктивності реакцій відновлення оксидів заліза від температури.
 1 – FeO – Fe; 2 – Fe₃O₄ – FeO; 3 – Fe₂O₃ – Fe₃O₄; 5 - Fe₂O₃ – FeO

Контрольні запитання

1. Що таке структурп шару при відновленні
2. Чим визначається процес відновлення у шарі при малих витратах газу-відновнику.
3. Чим визначається процес відновлення у шарі при великих витратах газу-відновнику.
4. Чим візначається відновлювальна здатність газів.

Лекція №8 (2-години)

Експериментальне визначення структури шару при відновленні залізородних матеріалів

Експериментальні методи визначення структури шару, вплив температури на структуру шару, визначення ланки, що лімітує в структурі шару

Експериментальне визначення структури шару може проводитися за декількома методиками, розробленими на кафедрі ТМП і Х. Це так званим методом дрібних шарів, укрупнений шар і лінійний шар. Сутність цих методів представлена при викладі матеріалів лекції №6. За першими двома методиками можна визначити структуру шару за непрямыми експериментальними даними, а за 3-ою методикою можна визначити структуру шару за прямими експериментальними даними.

1. Відновлення дрібних шарів.

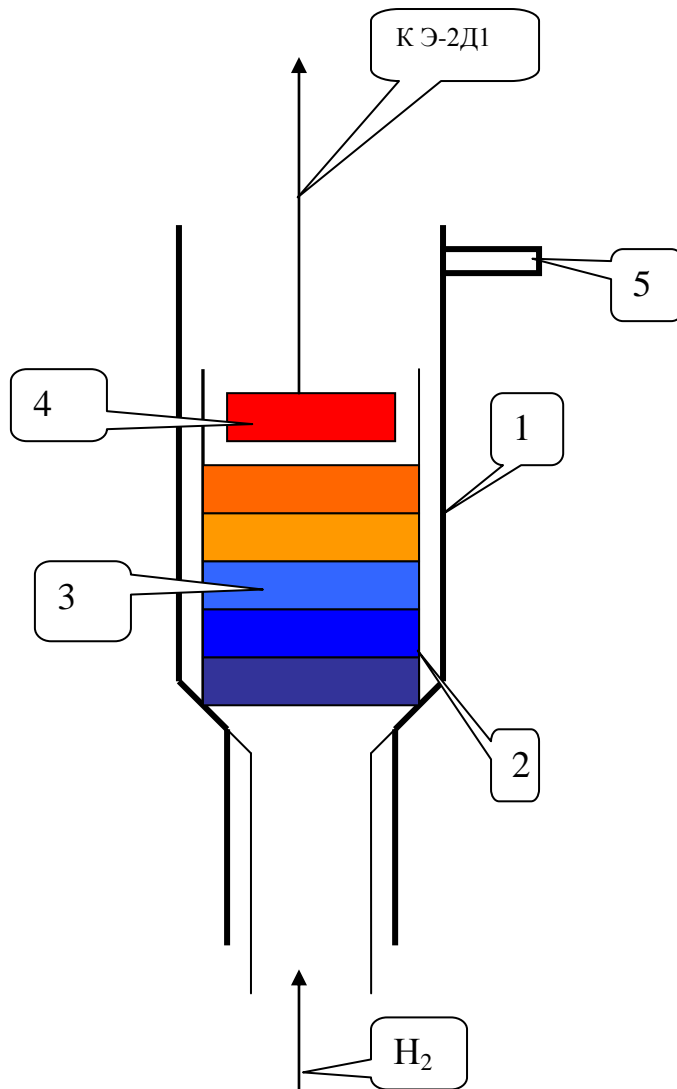


Рис.8.1 Схема процесу відновлення дрібних шарів

Експериментальні дані можуть бути отримані як зі зміни маси протягом досліду, так і за складом ГФ у разі використання простих газів: H_2 , CO . Крім того, якщо зважувати один з підшарів шару, то можна отримати наступні дані.

Користуючись даними рис.8.2 і 8.3 можна розрахувати і співвідношення окремих фаз в 1, 3, 5, 7, 9 і 12 дрібних шарах квазістолбика і на підставі цього розрахунку уявити картину кількісного фазового складу стовпчика шихти для різних моментів розвитку процесу.

З рис. 8.3 для обраного моменту часу визначаємо склад газової фази, з якої в даний момент часу взаємодіє цікавий для нас дробовий шар стовпчика. Так, наприклад, на 20 хвилині маємо такі вмісту водню в газовій фазі:

- 1 шар ~ 98%, тобто відновний для шабелю вюстит - залізо;
- 3 шар ~ 70%, тобто слабо відновний для шабелю вюстит - залізо;
- 5 шар ~ 67%, тобто близький до рівноважного складу для шабелю вюстит - залізо;
- 7 шар ~ 67%, тобто близький до рівноважного складу для шабелю вюстит - залізо;

9 шар ~ 61%, тобто відновний для шаблі магнетит - вюстит і окислювальний для шабелю вюстит - залізо;
 12 шар ~ 27%, тобто близький до рівноважного складу для шабелю магнетит - вюстит

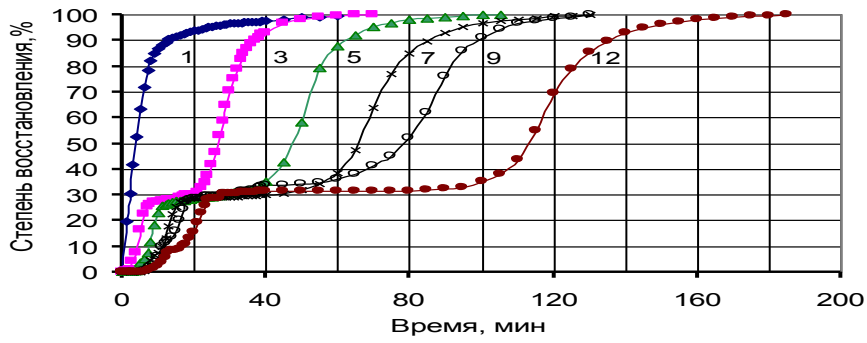


Рис.8.2 Кінетика відновлення воднем окремих дрібних шарів квазістовпчика шихти. Цифри у кривих – номер квазістовпчика

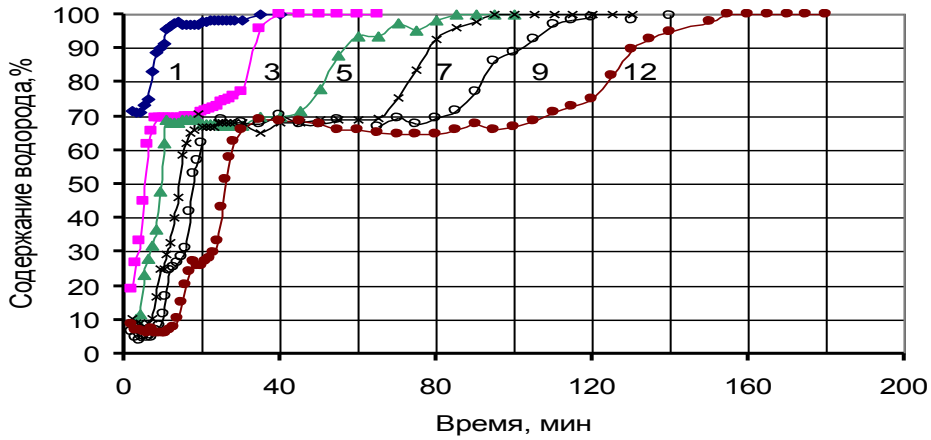


Рис. 8.3 Зміна складу газу, що виходить із зони реакції, по ходу процесу відновлення стовпчика шихти. Цифри у кривих - номер квазіслоя.

При зв'язних фазах шару і ступенях відновлення можна розрахувати співвідношення фаз. Для вказанного часу рівного 20хв., були отримані наступні дані.

1	шар	3,7% $FeO_{1,05}$ + 96,3% Fe
3	шар	99,4% $FeO_{1,05}$ + 0,6% Fe
5,7,9	шар	~ 100% $FeO_{1,05}$
12	шар	64% Fe_3O_4 + 36% $FeO_{1,13}$

Тут $FeO_{1,05}$ і $FeO_{1,13}$ відповідно містять 23,3% і 24,4% кисню. Дані розрахунків наведені на рис. 8.4.

Таким чином проведені експерименти, показали якісне узгодження із теоретичними розрахунками. Слід відмити один недолік методики, що використовувалась. Квазішар, який підвищувався до датчику, мав параметри декілька вдмінні від шарів, що входять до стаціонарного шару, і крім того, гідродинамічні умови в яких він знаходився, відрізнялись від основної частини шару.

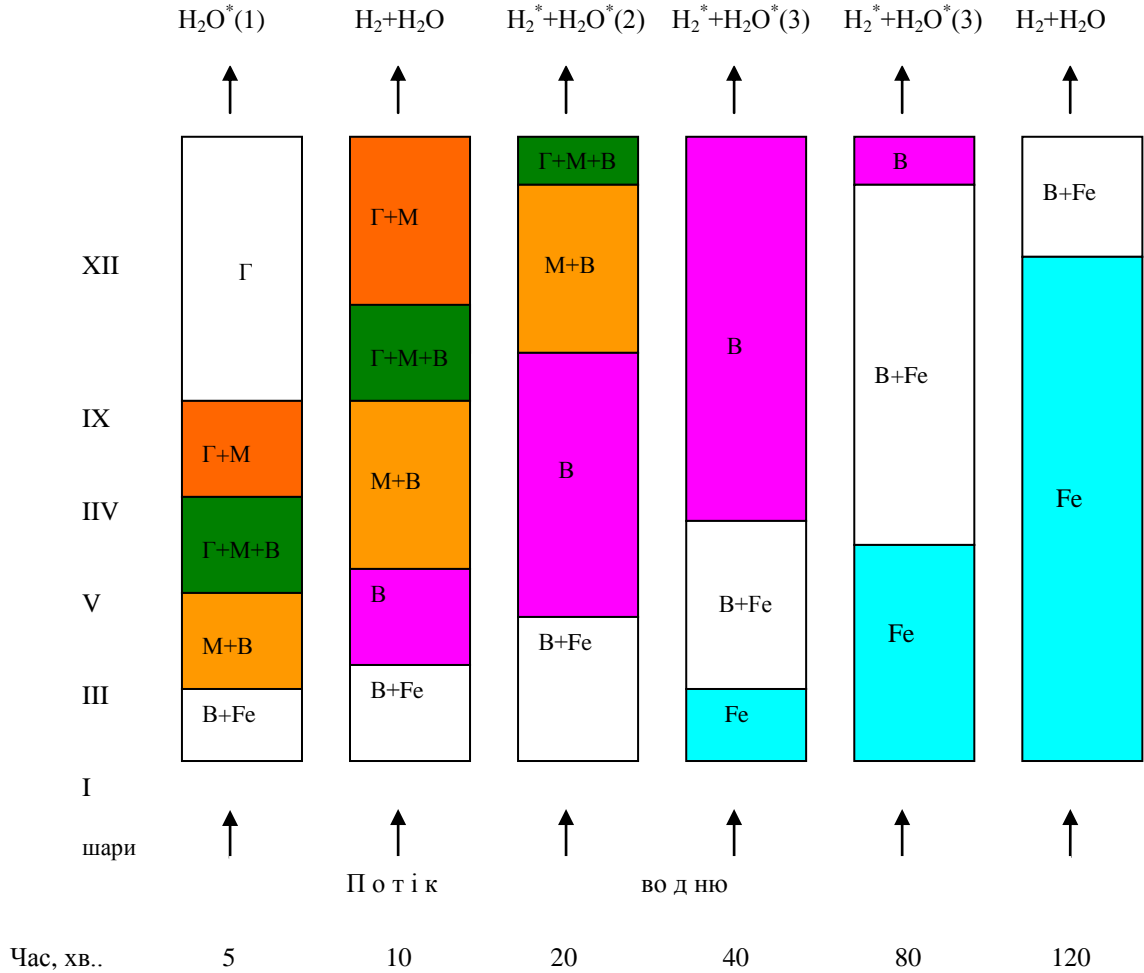


Рис. 8.4 Схема розташування фаз в шарі в різні моменти часу за даними рис.8.2 і 8.3.
 (1) – реакція $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$, (2) – реакція $Fe_3O_4 - FeO_{1,05}$ (3) - реакція $FeO_{1,05} - Fe$.
 Індекс * відноситься до рівноважним значенням газової фази.

2. Укрупненный слой.

В реактор завантажується жейкий об’єм досліджуваного матеріалу.

В результаті проведення експерименту можуть бути отримані наступні дані: ступінь відновлення в залежності від часу, котри можуть бути отриані або періодичними зупинками процесу, при яких провадиться разьорка шару, зважування і отримання необхідних характеристик (див. рис. 8.5).

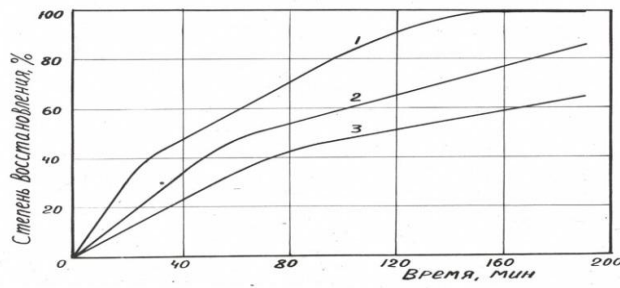


Рис. 8.5 Вплив висоти шару окатишів на кінетику відновлення.

Витрата водню - 120 л/година.

Висота шару: 1 - 60 мм

2 - 120 мм

3 - 180 мм

Або шар розбивається на три підшара, і при зупинках процесу зважуються ці 3 підшара, тоді додатково можна отримати дані, що наведені на рис.8.6. Із цього рис. бачимо, що відновлення кожного підшару протікає із значними відмінностями.

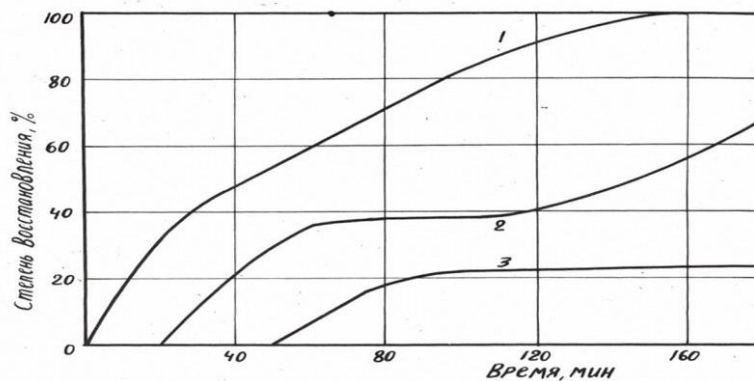


Рис. 8.6 Зміна ступеня відновлення підшарів.

I (1), II (2), III (3), що становлять шар висотою 180 мм. Витрата водню - 120 л/година.

Рис. 8.6 Зміна ступеня відновлення підшарів.

I (1), II (2), III (3), що становлять шар висотою 180 мм. Витрата водню - 120 л/година.

Дані по зміні ступеня відновлення по ходу процесу підшарів I, II, III, що становлять шар висотою 180 мм, наведені в таблиці 8.1.

Навіть такий грубий поділ шару на три рівних по висоті підшара, дозволило визначити значну неоднорідність відновлювального процесу. Так, на 40 хвилині ступінь відновлення I підшару склала вже 48%, тоді як в II підшарі процес протікає у межах ступеню магнетит-вюстит, а в III підшарі відновлення магнетиту практично ще не починалося. По ходу процесу ця неоднорідність зберігається. На 160 хвилині I підшар повністю відновлюється до заліза, ступінь відновлення II підшару склала 55%, а III підшару - 23,5%.

Таблиця 8.1 - Зміна ступеня відновлення по ходу процесу підшарів I, II, III, що становлять шар висотою 180 мм

Час, хв.	№ підшару		
	I	II	III
20	31,5	0,5	0,0
40	48,0	21,0	0,0
60	60,0	36,0	6,0
80	71,0	38,0	18,5
100	82,5	38,0	22,0
120	91,5	40,6	22,4
140	97,5	46,6	22,5
160	100,0	55,0	23,5
180	100,0	67,0	23,5

Привертає на себе увагу ділянки практично незмінної в часі ступеня перетворення підшарів II й III. Створюється враження, що в інтервалі 40-100 хвилин (для II підшару) і 100-180 хвилин (для III підшару) процес віднімання кисню із цих підшарів не протікає. Це явище треба, імовірно, зв'язувати зі складом газової фази, що залишає попередні підшари. Залежність складу газу на виході з підшарів I, II й III представлена на рис. 8.7. Поява водню в газовому потоці, що залишає шар, збігається за часом із завершенням відновлення на етапі гематит-магнетит. Подальше підвищення вмісту водню пов'язане з реалізацією на ступеню магнетит-вюстит. І лише на 40, 80 й 110 хвилинах (для шарів 60, 120 й 180 мм відповідно) на виході із шару з'являється вюститна фаза. Наявність слабко вираженої площадки змісту водню в газі, що відходить, на рівні перетворення магнетит-вюстит лише для шару висотою 180 мм вказує на тяжіння процесу в цих умовах до стаціонарного режиму.

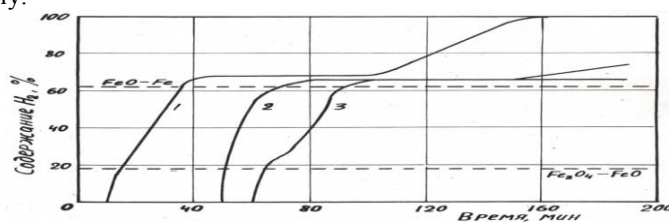


Рис. 8.7 Залежність складу газу на виході із шару

Висотою 60 (1), 120 (2) і 180 (3) мм. Витрата H_2 - 120 л/година.

Наявність чітко вираженої площадки складу газу в області рівноважних значень для перетворення вюстит-залізо виявляється для шарів всіх досліджених висот. Спільний аналіз цих даних показує, що початок відновлення підшару II (рис. 8.6 крива 2) і підшару III (рис. 8.6, крива 3) збігається з моментом появи водню в газах, що залишають шар висотою 60 й 120 мм (відповідно крива 1 і крива 2 рис. 8.7).

Розвиток процесу відновлення II підшару після періоду його "стабілізації" (до 100 хвилин) настає зі зміною складу газу, що відходить, із шару висотою 60мм газу після періоду його сталості на рівні близькому до рівноважного на ступеню вюстит-залізо. Якісно така ж залежність бачиться й для підшару III. на наш погляд вимагає подальшого вивчення залежність ступенів відновлення підшару в період "стабілізації" від висоти сумарного шару й інших параметрів.

3 Метод лінійного шару.

I, нарешті, 3 метод дослідження відновлення оксидів заліза в умовах шару - це метод лінійного шару. Про нього ми говорили в 6 лекції, він найбільш повно характеризує процес відновлення в шарових умовах. На рис. 8.8. представлені експериментальні дані для трьох температурних областей (відповідно до розрахунків, які проводили в лекції 7.

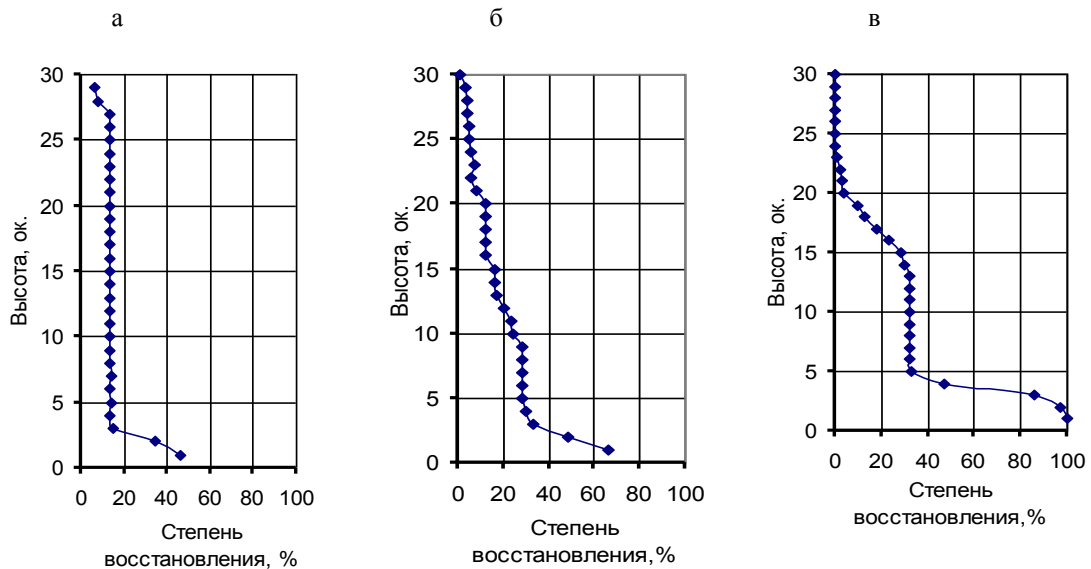


Рис. 8.8 Вплив температури на формування реакційних зон в шарі при відновленні воднем
а – $T=500^{\circ}\text{C}$, 20 хв.; б – $T=700^{\circ}\text{C}$, 20 хв.; в – $T=900^{\circ}\text{C}$, 30 хв.

Як свідчать дані на рис.8.8. відновлення в шарі протікає в повній відповідності з отриманими розрахунковими даними, що наведені в лекції №7.

Контрольні запитання

1. Які ви знаєте методи визначення структури шару.
2. У чьому полягає сутність визначення структури шару методом лінійного шару.
3. Як фіксується ступінь відновлення у методі квазістовпчика.
4. Як змінюється структура шару з ростом температури

Лекція № 9 (2 години)

Кінетичні дослідження з визначення швидкості пересування реакційних зон

Методи визначення реакційної зони. Створення умов для конкретної реакційної зони реагування. Визначення швидкості пересування реакційної зони в залежності від температури, витрати газу відновника, кількості кисню у відновлювальному матеріалі.

Вплив температури і витрати газового потоку на швидкості пересування зон реагування

При організації процесу відновлення в рухомому шарі для створення стійкого режиму процесу необхідно, щоб швидкість опускання шихтових матеріалів дорівнювала швидкості просування найбільш повільної з зон (FeO - Fe). Оскільки, при швидкості, опускання шихтових матеріалів, меншою швидкості просування зони реагування, процес зосереджується у верхній частині шахти. Якщо ж швидкість опускання шихтових матеріалів буде більше швидкості просування зони реагування, то процес буде зосереджуватися в нижній частині реактора або окатиші не будуть відновлюватися повністю.

Використовуючи експериментальні дані, зі зміни ступеня відновлення окатишів в залежності від висоти шару за різні проміжки часу для різних температур, були розраховані швидкості просування реакційних зон. Результати розрахунків представлені в таблиці 9.1. З таблиці видно, що з ростом температури швидкість просування наведених реакційних зон зростає, а швидкість просування реакційної зони FeO_{1,05}-Fe приблизно в три рази нижче, ніж швидкість реакційної зони на стадії гематит - вюстит. З метою визначення відносних швидкостей просування кордонів зон активного відновлення гематит-магнетит, магнетит-вюстит і вюстит-залізо були проведені досліді по відновленню лінійного шару окатишів сумішами H₂ / H₂O_{пар} при постійному вихідному потоці газу 83,3 нсм³ / хв (5 л / год) і температурах 900 і 1000°C.

Таблиця 9.1

Лінійна швидкість переміщення кордонів зон активного відновлення при різних температурах і постійному витраті вихідної газової суміші 5 л / год.

T, °C	Зона активного відновлення	Швидкість пересування зони (ок / хв)
700	FeO _{1,05} -Fe	0,13
800	FeO _{1,05} -Fe	0,15
900	FeO _{1,05} -Fe	0,165
1000	FeO _{1,05} -Fe	0,19
1100	FeO _{1,05} -Fe	0,22
900	Fe ₂ O ₃ – Fe ₃ O ₄ -FeO	0,5
1000	Fe ₂ O ₃ – Fe ₃ O ₄ -FeO	0,66
1100	Fe ₂ O ₃ – Fe ₃ O ₄ -FeO	0,71

Склади газових сумішей підбиралися з мінімальним вмістом водяної пари, що забезпечує існування відповідної двухфазної системи з газом. Їх значення для 900 і 1000°C наведені в таблиці 9.2.

Таблиця 9.2.

Вміст водяної пари в вихідній газовій фазі (H₂O_ф), що забезпечує максимальну швидкість відновлення відповідної двухфазної області

T°C	Перетворення e				
	Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄		Fe ₃ O ₄ - FeO _{1,05}		FeO _{1,05}
	%H ₂ Oривн. Fe ₃ O ₄ /FeO _{1,05}	%H ₂ Oфакт.	%H ₂ Oривн. FeO _{1,05} /Fe	%H ₂ Oфакт.	%H ₂ Oфакт.
900	82,3	83	38,1	40	0
1000	89	90	41,1	42	0

Результати досліджень наведені на рис. 9.1 - 9.3 у вигляді залежностей ступінь відновлення - висота шару для температури 1000°C. Аналогічні залежності отримані і для температури 900°C. За ними визначені швидкості переміщення простих реакційних зон (положення нижньої межі зони активного відновлення досягнутої за різні проміжки часу). Отримані дані представлені в таблиці 9.3.

Таблиця 9.3

Лінійна швидкість переміщення кордонів зон активного відновлення простих реакційних зон, при витраті вихідної газової суміші 5 л / год.

Вихідна суміш	T, °C	Зона активного відновлення	Швидкість пересування зони (ок / хв)
H ₂ /H ₂ O	900	Fe ₂ O ₃ – Fe ₃ O ₄	0,44
H ₂ /H ₂ O	900	Fe ₃ O ₄ -FeO _{1,05}	0,665

H ₂ /H ₂ O	900	FeO _{1,05} -Fe	0,15
H ₂ /H ₂ O	1000	Fe ₂ O ₃ – Fe ₃ O ₄	0,28
H ₂ /H ₂ O	1000	Fe ₃ O ₄ -FeO _{1,05}	0,75
H ₂ /H ₂ O	1000	FeO _{1,05} -Fe	0,18

Як видно з наведених даних, швидкість пересування кордону Fe₃O₄ → FeO_{1,05} набагато перевищує таку для інших зон і тому магнетит як окрема фаза в шарі стійко існувати не може, оскільки швидкість його переходу в FeO_{1,05} перевищує швидкість його появи з Fe₂O₃. Ця закономірність повинна виконуватися для температур вище 840°C згідно з розрахунками, виконаними для суміші H₂ / H₂O за методикою запропонованою Рістом і Боннівхардом в лекції 7. Таке співвідношення швидкостей двофазних зон повинно привести до появи і стійкого існування трифазної зони Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO_{1,05}, яка переміщається по шару зі швидкістю проміжної для двох зон, які об'єднуються: розташована нижче Fe₃O₄ → FeO_{1,05} «підштовхує», прискорюючи верхню більш повільну зону Fe₂O₃ → Fe₃O₄.

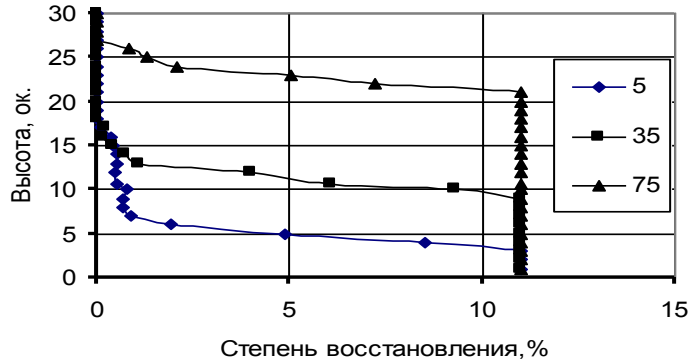


Рис. 9.1 Зміна ступеня відновлення в залежності від висоти шару на ступені гематит-магнетит. Температура - 1000°C, Витрата газу - 5 л / год, Склад газу - 10% H₂ + 90% H₂O Цифри у кривих - час витримки в хвилинах.

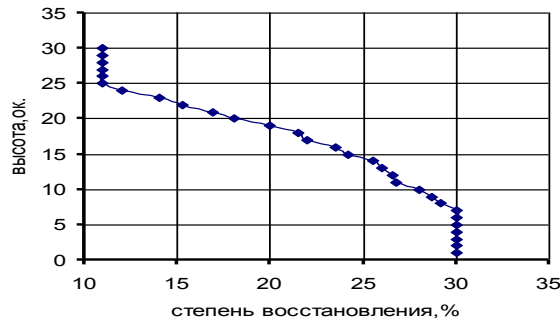


Рис.9.2 Зміна ступеня відновлення в залежності від висоти шару на ступені магнетит -вюстит. Температура - 1000°C, Витрата газу - 5 л / год, Час-10 хв. Склад газу - 58% H₂ + 42% H₂O

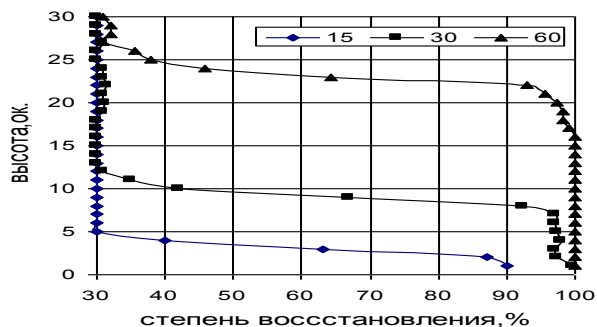


Рис.9.3 Зміна ступеня відновлення в залежності від висоти шару на ступені вюстит - залізо.

Температура 1000°C, Витрата газу 5л / год

Склад газу 100% H₂. Цифри у кривих - час витримки в хвиликах.

Реально така зона - стовпчик окатишів, в якому присутні всі зазначені зони. У таблиці 9.1 наведено значення V_l для трифазної зони $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO_{1.05}$, яка дорівнює для 900°C 0,5 ок/хв, а в таблиці 9.3 для двох окремих парних зон $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ і $Fe_3O_4-FeO_{1.05}$ які відповідно рівні 0,178ок / хв і 0,665 ок / хв. Тобто швидкість пересування зведеною зоною має проміжне значення від швидкостей, з яких складається простих зон. Правило адитивності в даному випадку не виконується. Швидкості пересування зони вюстит-залізо отримана при відновленні вихідного шару воднем і при відновленні вюститита отриманого шляхом відновлення окремих ступенів рівноважними складами газу приблизно рівні. Так для 900°C вони відповідно рівні 0,165 і 0,15 ок / хв, а для 1000°C - 0,19 і 0,18ок/хв. Даний факт побічно підтверджує те, що при відновленні вихідного шару воднем відбувається поділ ступенів і на кожному ступені досягається рівновага.

На рис 9.4-9.6 показано порівняння швидкостей руху простих реакційних зон при постійній витраті газу-відновника рівному 5 л/год отриманих експериментальним і розрахунковим шляхом. З рис.в видно, що швидкість переміщення простих зон $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ з ростом температури падає, а Fe_3O_4-FeO і $FeO-Fe$ зростає, що цілком зрозуміло з теоретичних розрахунків наведених в лекції 7.

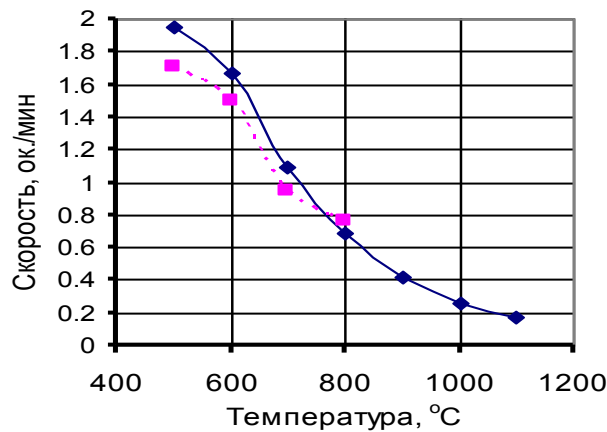


Рис.9.4 Вплив температури на швидкість пересування зони $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$.

- Розрахункові дані; - - - Експериментальні дані.

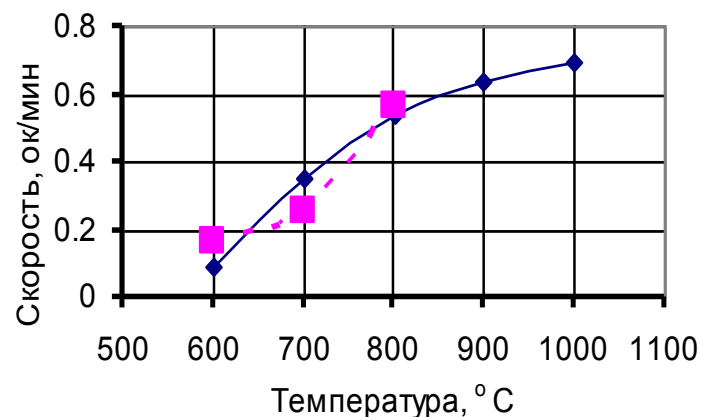


Рис.9.5 Вплив температури на швидкість пересування зони $Fe_3O_4 - FeO$.

- Розрахункові дані; - - - Експериментальні дані.

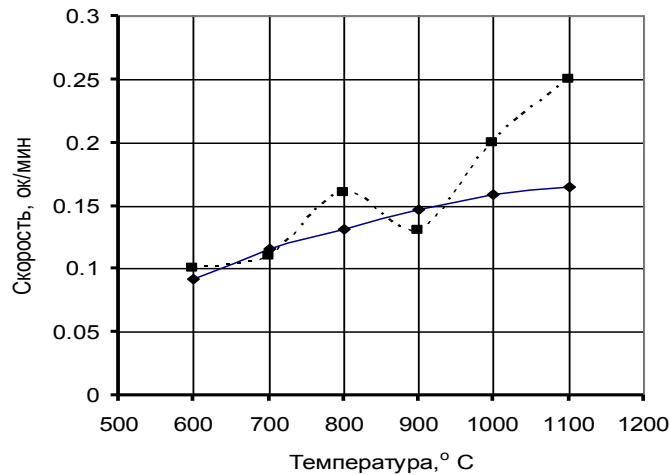


Рис.9.6 Вплив температури на швидкість пересування зони FeO - Fe.
 - Розрахункові дані; - - - Експериментальні дані

Дійсно хімічний потенціал водню (Δx_3) для перетворення $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (див. Рис.2.1 розділу 2) із зростанням температури падає, а для ступенів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ (Δx_2) і FeO-Fe (Δx_1) зростає. Швидкість переміщення з двоєю зоною $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ з ростом температури зростає (див. Рис. 9.7), що незбіжно з теоретичними розрахунками. Цілком ймовірно швидкість з двоєю реакції визначається по більш складному закону. А.А. Жуховицкий [19] зазначає, що перебіг більш швидких стадій може впливати на швидкість повільної стадії і тим самим змінювати загальноприйняті уявлення. Але для розрахунку продуктивності реактора це невідповідність не має значення, оскільки ця реакція не є лімітуючою.

На рис 9.8 представлені результати по впливу швидкості газового потоку на швидкість просування зони активного реагування. Як було вказано, вище процес відновлення шару знаходиться в потоколімітійуємой області, в якій швидкість процесу залежить від швидкості подачі газу-відновника. З рис. 9.8 видно, що швидкість просування зон реагування також збільшується з ростом швидкості підведення відновника.

На рис.9.8 для порівняння представлені розрахункові дані, отримані за рівнянням. Як видно з малюнка, до швидкостей підведення газу-відновника рівних 20л/год, спостерігається хороша збіжність експериментальних і розрахункових даних. Вище 20л/год отримані експериментально значення швидкостей пересування реакційних зон нижче, ніж розрахункові. Висновок формули для розрахунку швидкості пересування реакційних зон ґрунтувався на припущенні, що в процесі відновлення на кожному етапі досягається рівновага. Розбіжність експериментальних і розрахункових даних при високих витратах свідчить про те, що при таких витратах частина газу проскакує реакційну зону, не беручи участь в процесі відновлення. Отримані дані по складу газової фази на виході з шару показують, що склад газової фази для високих витрат газу відрізняється від рівноважного на 5-8%.

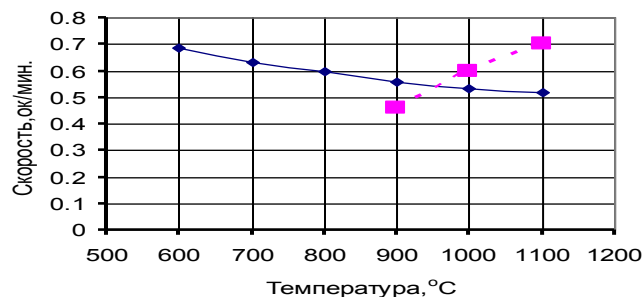


Рис.9.7 Влияние температуры на скорость передвижения зоны $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$.
 — Расчетные данные - - - Экспериментальные данные

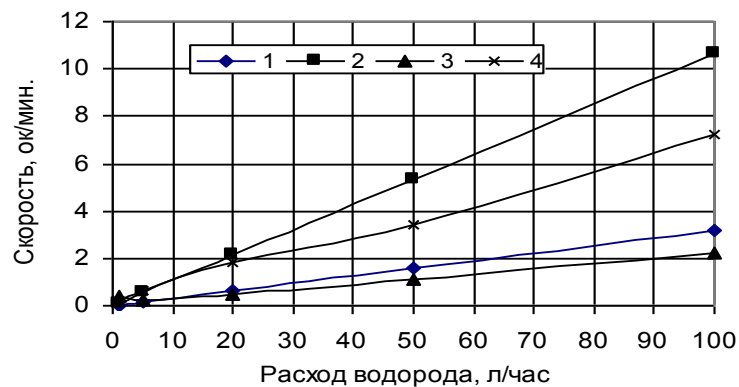


Рис.9.8. Вплив витрати водню на швидкість пересування зон реагування
 Зона FeO-Fe: 1 - розрахунок, 3 – експеримент;
 Зона Fe₂O₃-FeO: 2 – розрахунок 4 – експеримент.

Контрольні запитання

1. Які реакційні зони формуються у шарі при відновленні воднем при температурі 800°C.
2. Які реакційні зони формуються у шарі при відновленні воднем при температурі 1000°C.
3. Які реакційні зони формуються у шарі при відновленні воднем при температурі 500°C
4. Яка реакційна зона має найбільшу швидкість пересування вздовж шару .

Лекція №10 (4 години)
Визначення зміни міцності окатишів при газовому відновленні

Що передує зміни міцності залізородних матеріалів при відновленні. Зв'язок зміни міцності зі ступенем відновлення. Вплив різних факторів на міцність окатишів.

Залізородні окатиші в процесі їх металізації в установках прямого відновлення або в доменній печі піддаються одночасному впливу високих температур, динамічним (стирання) і статичних навантажень, і тому повинні володіти необхідною сумою властивостей, що протистоять зазначеним діям.

Міцність є визначальним металургійним властивістю окатишів. Механічною міцністю матеріалу називають опір його дробленню і стиранню. Мірою міцності є кількість роботи, витрачений на руйнування матеріалу до заданої ступеня, або досягнутий рівень руйнування при постійній роботі руйнування. Робота руйнування складається з роботи, витраченої на утворення нової поверхні матеріалу, роботи пружних деформацій, що переходять в тепло, і роботи тертя, яка не супроводжується утворенням нової поверхні. Якщо останню, не враховувати зважаючи на її мінімальне значення, то

$$A_p = A_s + A_v = \sigma \Delta S + k \Delta V \quad (10.1)$$

де A_p - сумарна робота руйнування;

A_s - робота, витрачена на утворення нової поверхні;

A_v - робота пружних деформацій;

σ - питома поверхнева енергія роздрібнюванню тіла;

ΔS - приріст поверхні в результаті дроблення;

k - коефіцієнт пропорційності;

ΔV - частина об'єму тіла, що зазнала деформації.

При дробленні порівняно дрібних сипучих матеріалів (агломерат, кокс, окатиші тощо) значення A_v невелика, тому робота руйнування визначається енергією, витраченої на утворення нової поверхні.

Сирі матеріали доменної плавки, в першу чергу агломерат, окатиші і кокс, відчуючи численні перевантаження по шляху в доменну піч і в самій печі, руйнуються, газопроникність їх погіршується. Так як руйнування особливо сильне спочатку, то це дало підставу запропонувати методи стабілізації гранулометричного складу коксу і агломерату. Сутність цих пропозицій полягає в тому, що матеріал до завантаження в доменну піч спеціально дроблять, що утворилися дрібні фракції відсівають і в піч завантажують вже «стабілізований», тобто матеріал, що набагато менше руйнується. На закономірності руйнування матеріалу, коли реальне тіло спочатку швидко руйнується, побудовані всі методи визначення механічної міцності коксу, агломерат і окатишів. Руйнування цих матеріалів робляють в барабанах або скиданням з певної висоти. Робота руйнування вимірюється числом оборотів барабана або висотою скидання, а ступінь руйнування виражається зміною гранулометричного складу.

Найбільш поширеними методами оцінки міцності властивостей окатишів - це визначення опору впливу статичних навантажень (стиск) як поза реактору, так і в процесі відновлення. Ці методи зручні для апробації матеріалу, для визначення його міцності за цим параметром, але стають незручними при визначенні максимально допустимих навантажень, оскільки таке випробування пов'язано з незворотними змінами структури зразка. Міцність залізородних матеріалів зазвичай визначається барабанными випробуваннями по ГОСТ 151367-69 і за методом Рубіна. За ГОСТ 151367-69 проба залізородних матеріалів розміщується в барабані, певної конструкції, обертається в ньому, з певною частотою і певний час, після чого вміст барабана розсіюється по фракціям. Зміст фракції > 5 мм у відсотках є показником міцності агломерату, окатишів, руди, а вміст фракції $< 0,5$ мм-показником їх стирання. Міцність окатишів визначається шляхом стиснення їх під пресом під зусиллям 4,9 кН на окатиш (випробовуються послідовно не менше 30 окатишів). Крім того, існує ГОСТ 19575-74. Теж обертовий барабан, в який безперервно подається газ відновник при певному температурному режимі. Показником міцності при відновленні є вихід фракції > 10 мм, показником руйнування - вихід фракції 0,5-5мм і показником стирання - вихід фракції $< 0,5$ мм.

Випробування скиданням полягає в скиданні проби агломерату з певної висоти встановлене число раз. Цим визначається робота руйнування. Ступінь руйнування визначається за вмістом дрібних фракцій, що утворилися, або за вмістом збережених великих фракцій. Загальноприйнятої методики даного випробування немає. Хоча цей метод широко використовується через простоту і швидкості отримання характеристик міцності.

Порівнюючи ці два методи, необхідно відзначити, що випробування в барабані є ближчим до реальних умов, т. к. в ньому, поряд з дробленням, йде і стирання, в той час як при скиданні має місце тільки дроблення.

Випробування в барабані є загальноприйнятим, і таким методом контролюється продукція майже всіх аглофабрик. Однак випробування в барабані має серйозний недолік, що полягає в тому, що суб'єктивний відбір невеликої по масі проби знижує наочність отриманих результатів. Останнім часом на заводах якість агломерату визначають расеевом проби агломерату масою 2000-3000кг, відібраної під бункерами доменного цеху, тобто після початкового руйнування при перевантаженнях. Показником міцності є зміст фракції 0-5 або 0-3мм. Такий показник більш точно характеризує міцність агломерату, однак контролювати його на аглофабрике немає можливості.

Механічна міцність окатишів оцінюється міцністю на роздавлювання і зміною гранулометричного складу при руйнуванні в барабані. За даними нашої і зарубіжної практики міцність окатишів в холодному стані становить 150-300кг/ок. Вона також великою мірою залежить від основності шихти (офлюсовані окатиші менш

міцні), температури випалу, мінералогічного складу вихідного концентрату та інших факторі. Велике значення має рівномірність випалу на стрічці, бо наявність зон з низькою температурою призводить до отримання недообпалених, окатишів, що легко руйнуються.

Показник міцності окатишів на стирання, тобто зміст фракції 0-0,5мм після руйнування в барабані становить 3-5%, а показник міцності на дроблення (вміст фракції більше 5мм) - 93-95%. Крім цього, міцність окатишів оцінюють і за змістом дрібних фракцій при відвантаженні в піч. Окатиші в цьому відношенні значно перевершують агломерат - вміст фракції 0-5мм в них зазвичай становить 3-7%. Ці методи стосуються визначення механічної міцності, без урахування процесу відновлення.

Всі ці методи призводять до руйнування окатишів і придатні тільки для кінцевих характеристик випробувального матеріалу

Складність протікання процесів відновлення не дає можливості виявити переважну причину розміцнення окатишів. Ймовірно, слід вважати, що значну роль відіграє в цьому сенсі відновлення гематиту. Кристаллохімічеська перетворення гематиту в магнетит йде через проміжне з'єднання маггеміт і супроводжується знакозмінною зміною об'єму. Виникаючі напруги зумовлюють виникнення тріщин і втрату міцності зразка. Серйозним підтвердженням цьому служить значно більш висока міцність при відновленні магнетитових матеріалів, а також різка втрата міцності гематитовими окатишами в перші хвилини відновлення. Спостерігалось мінімальне зменшення міцності у магнетитових обкотишів (обпалених в нейтральній атмосфері). Їх міцність не падала нижче 80 кг/ок. Найбільше падіння міцності було зафіксовано для окатишів виготовлених з чистого гематиту (до 2 кг/ок). На рис 10.4 показано зміна об'єму окатишів в процесі відновлення. Мах зміна об'єму відбувається на початкових етапах відновлення.

Тому стояло завдання знайти таку характеристику міцності, яка б не призводила до руйнування окатишів, і дозволяла б простежувати за нею протягом усього процесу відновлення. Такий характеристикою є зміна об'єму окатишів при відновленні. Тому що: в роботі Енде зазначено, що при відновленні оксидів заліза воднем на стадії Г-М об'єм окатишів зростає на 4-4,5%, на стадії $Fe_3O_4 - FeO_{1-y}$ на 9-13% і на стадії $FeO_{1-y} - Fe$, через спікання частинок металевого заліза, об'єм сг окатишів знижується на 3-6%.

Слід також відзначити ще один факт на користь того, що найбільше впливає на зміну об'єму окатишів в процесі відновлення перехід гематит - магнетит. Дані за обсягом фаз на 64 атома заліза, які наводяться у С.Т. Ростовцева наступні: $Fe_\alpha - 786 A^3$, $FeO_{\min O} - 1344 A^3$, $FeO_{\max O} - 1403 A^3$, $Fe_3O_4 - 1588 A^3$, $Fe_2O_{3\gamma} - 1728 A^3$ і $Fe_2O_{3\alpha} - 1605 A^3$.

Перехід $Fe_2O_{3\alpha} - Fe_2O_{3\gamma}$ супроводжується збільшенням об'єму на 7,1%, а перехід $Fe_2O_{3\gamma} - Fe_3O_4$ зменшенням обсягу на 8,8%. Таким чином, перетворення $Fe_2O_{3\alpha} - Fe_3O_4$ супроводжується найбільш радикальною зміною кристалічної структури. Тій же роботі наводиться схема процесу відновлення, яка приведена нижче

Гематит $\alpha-Fe_2O_3$ Трігональна 5,26г/см ³ 70% Fe	→	Маггеміт $\gamma-Fe_2O_3$ Тетрагональна або кубічна 4,4-4,85г/см ³ 70% Fe	→	Магнетит Fe_3O_4 Кубічна 5,17г/см ³ 72,4% Fe	→	вюстит FeO Кубічна 5,73г/см ³ 77,7% Fe	→	залізо Fe Кубічна 7,86г/см ³ 100% Fe
---	---	---	---	---	---	---	---	---

Як видно з наведеної схеми, при переході від гематиту до магнетиту двічі змінюється тип кристалічної решітки і її щільність.

10.1 Визначення об'єму окатишів

Об'єм вихідних окатишів і продуктів відновлення визначався методом зважування в ртуті. Його вибір був продиктований необхідністю використання вихідних окатишів після виміру обсягу для подальшого відновного процесу. (Ртуть не змочує окатиш і не впливає на його фізико-хімічні характеристики). Крім того, цей метод поряд з експресністю, має високу точність. Схема, яка пояснює сутність зважування представлена на рис.10.1.

Досліджуваний зразок зважується (P_0) і поміщається на поверхню ртуті, а потім вдавлюється під рівень рідкого металу голками, прикріпленими до баластного вантажу, який в свою чергу підвішений до коромисла терезів АДВ-200. Визначається вага баластного вантажу з окатишів поміщеним під рівень ртуті (P_1). Потім окатиш виймається з ртуті і зважується баластовий вантаж (P_2). Обсяг зразка розраховується за формулою (10.1)

$$V = (P_2 - P_1 + P_0) / \gamma_{Hg}, \text{ см}^3 \quad (10.1)$$

де: V - об'єм зразка, см³

γ_{Hg} - питома вага ртуті, г/см³

P_0 - вага зразка, г

P_1 - вага баластного вантажу зі зразком, поміщеним під рівень ртуті, г

P_2 - вагу баластного вантажу без зразка (голки в ртуті), г

Зміна обсягу в процесі відновлення визначали за формулою

$$\Delta V = ((V_2 - V_1) / V_1) \cdot 100\% \quad (10.2.)$$

Де: V_1 – об'єм окатишів до відновлення, см³;
 V_2 – об'єм окатишів після відновлення, см³

Позитивне значення ΔV означає, що окатиш в процесі відновлення збільшив обсяг, негативне - дав усадку.

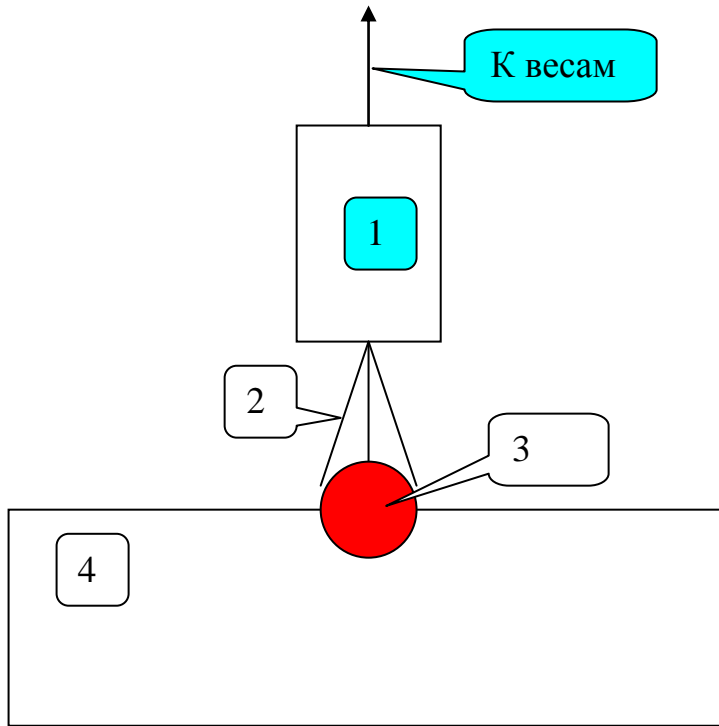


Рис.10.1 Схема зважування в ртуті.

1 - баластний вантаж; 2 - сталеві голки; 3 – окатиш; 4 - ємність з ртуттю

10.2 Зміна обсягу одиничних окатишів при газовому відновленні

Зміна міцності в процесі відновлення є дзеркальним відображенням зміни об'єму окатишів. Отже, зміна міцності окатишів знаходиться в прямій залежності зі зміною об'єму і для отримання безперервної залежності зміни міцності в процесі відновлення можна застосовувати використовувану в даній роботі методику, схема якої приведена вище.

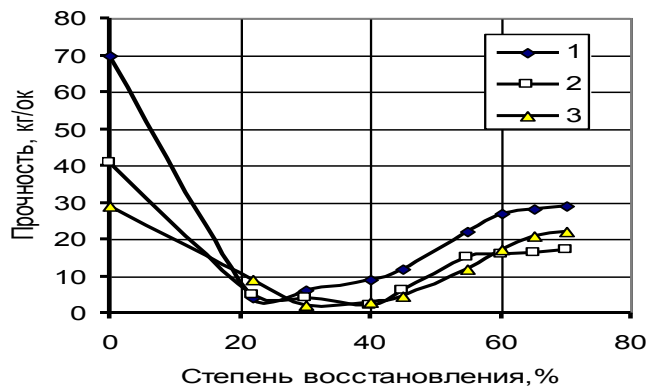


Рис.10.2 Залежність міцності залізорудних окатишів від ступеня відновлення при відновленні природним газом.

$T = 1000^{\circ}\text{C}$, Витрата природного газу - 0,33 л /хв
 1 - $V = 0,2$; 2 - $V = 0,4$; 3 - $V = 0,7$ (V -основність)

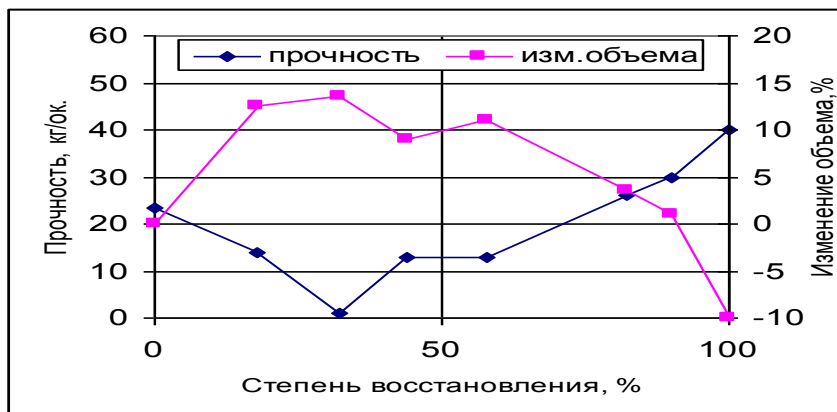


Рис.10.3 Зміна об'єму і міцності окатишів в процесі відновлення воднем.
 $T = 1000^{\circ}\text{C}$, Витрата газу 0,33л/хв

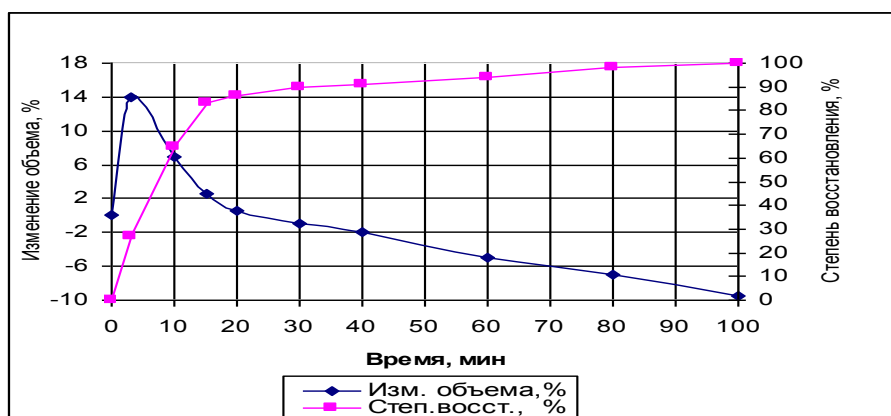


Рис 10.4 Кінетика відновлення і зміни об'єму окатишів при відновленні воднем.

Міцність на стиск обпалених окатишів зазвичай залежить від пористості і діаметра зразка. Вона зростає зі зменшенням пористості і зі збільшенням діаметра зразка. Природно, що збільшення пористості за рахунок збільшення геометричних розмірів зразка при відновленні (розбухання), призводить до зниження міцності, а при надмірному розбуханні до руйнування зразка.

Були проведені дослідження з визначення міцності окатишів в процесі відновлення. Як випливає з рис. 10.2 падіння міцності практично не залежить від початкової міцності окатишів. Мінімум знаходиться в межах 20-40% ступеня відновлення і становить, для всіх проб, приблизно 2 кг/ок. З рис. 10.3 видно, що зміна міцності знаходиться в зворотній прямій залежності від зміни об'єму, і є дзеркальним відображенням зміни об'єму. Отже, зміна міцностних характеристик окатишів знаходиться в прямій залежності з зміною об'єму і для отримання безперервної залежності зміни міцності в процесі відновлення можна применити використану в даній роботі методику.

Складність протікання процесів відновлення не дає можливості виявити переважну причину розміщення окатишів. Певно, слід взяти, що значну роль грає в цьому сенсі відновлення гематиту. Кристалохімічне перетворення гематиту в магнетит іде через проміжне з'єднання магеміт і супроводжується знакоперемінним змінням об'єму. Виникаючі напруги обумовлюють виникнення тріщин і втрату міцності зразка. Серйозним підтвердженням цьому служить значно більш висока міцність при відновленні магнетитових матеріалів, а також різка втрата міцності гематитовими окатишами в перші хвилини відновлення. В роботах спостерігалось мінімальне зменшення міцності у магнетитових окатишах (випалених у нейтральній атмосфері). Їх міцність не падала нижче 80 кг/ок. Найбільше падіння міцності було зафіксовано для окатишів виготовлених з чистого гематиту (до 2кг/ок). На рис 10.4 показано зміння об'єму окатишів в процесі відновлення. Мах зміння об'єму відбувається на початкових етапах відновлення.

Стадія перетворення гематиту в вюстит вивчалася в багатьох роботах і більшість авторів вважає, що ступінь руйнування зразка в цьому випадку залежить від типу зв'язки елементів структури. За моделлю Тресвятського який розглядає тверде тіло як комплекс рівновеликих ізотермічних зерен кристалічної фази, що пов'язує фаза або аморфна, або є разупорядоченої структурою кристалічної фази.

При окислювальному зміцненні окатишів природною основою зв'язки представлена в основному гематитовими перемичками; недосконалість структури, висока питома поверхня і доступність відновного газу яких призводить до їх швидкого руйнування при відновленні. В результаті руйнування гематитових перемичок між окремими зернами в окатиші різко знижується міцність каркасу зразка, який легко руйнується під впливом

зовнішніх або внутрішніх напружень, що виникають в процесі відновлення (перебудова решітки, анізотропія швидкості відновлення в окремих мікрооб'ємах, підвищення тиску газів в реакційній зоні і т. д.

Отримані дані підтверджують це, окатиші природною основності збільшуються в об'єму на 16%, а окатиші основністю 0,4 і 0,7 приблизно на 12%. Причому вплив основності носить затухаючий характер, тобто найбільший ефект роблять перші добавки СаО. Цей тип руйнування структури закінчується після завершення відновлення до вюстіта, тому що в подальшому, продукт відновлення - металеве залізо, має значно менший об'єм. Стає можливим поява зв'язків між окремими частинками металевого заліза, що приводить до його рекристалізації. Зміцнення каркаса зразка і зменшення об'єму окатишів. Це і спостерігається на рис 10.3 і 10.4.

Таким чином, результати дослідження зміни об'єму і міцності при відновленні одиничних залізородних окатишів воднем показали, що максимальне зменшення міцності знаходиться в області ступенів відновлення 20-40%, а з появою металевого заліза відбувається його спікання. Внаслідок чого, зменшується об'єм і, збільшується міцність окатишів.

Контрольні запитання

1. На якому ступеню відновлення очікується найбільше розміщення матеріалу
2. З чого складається сумарна робота руйнування
3. Яка характеристика може бути використана при визначенні міцності окатишів при відновленні і чому.
4. За рахунок чого збільшується міцність окатишів на кінцевих етапах відновлення

Модуль 3
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗОРУДНИХ
МАТЕРІАЛІВ

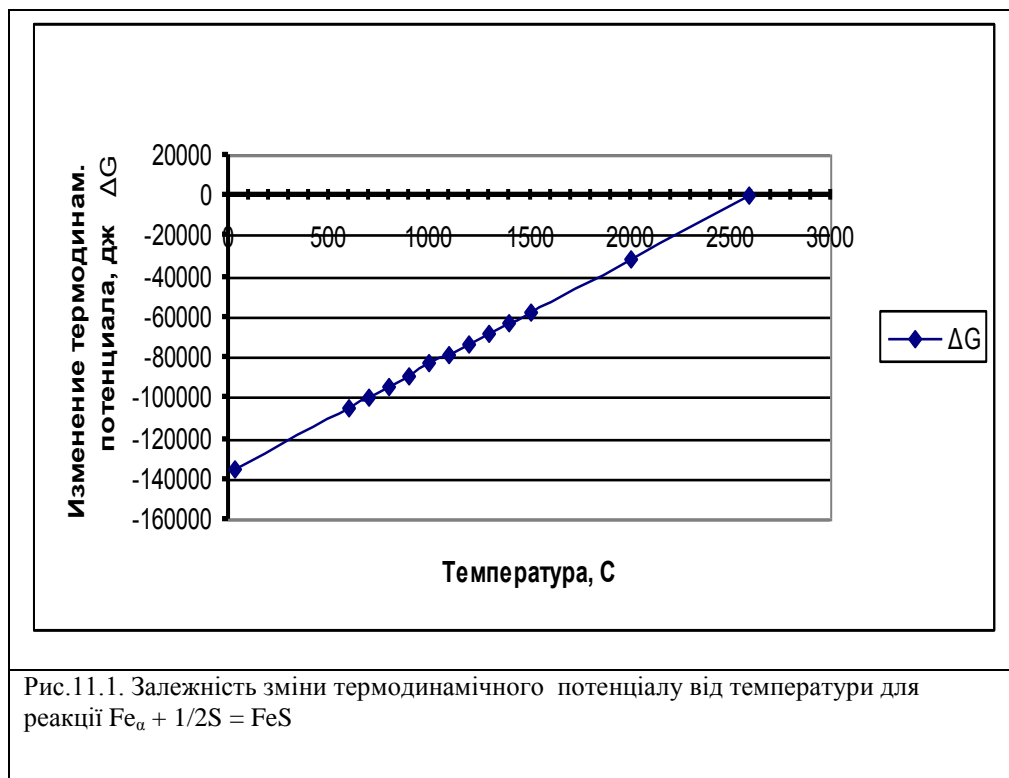
Лекція №11 (2 години)

*Визначення вмісту сірки в котунах при углетерміческом відновленні
Джерела надходження сірки в окатиш. Хімічні методи визначення сірки в котунах. Розподіл сірки по
перетину окатишів, методика її визначення. Найбільш поширені десульфуратори.*

Зміна термодинамічно потенціалу для Реакції $Fe_{\alpha} + 1/2S = FeS$ в залежності від температури наведена у таблиці 11.1. та на рис. 11.1.

Табл.11.1

FeS	T, C	T, K	ΔG	$\lg K_p(PS_2)$	PS2	PS2
	25	298	-134681	-23,5944	2,54E-24	3,92982E+23
	600	873	-104448	-6,246	5,68E-07	1761995,58
	700	973	-99189,7	-5,32196	4,76E-06	209873,4667
	800	1073	-93931,7	-4,57015	2,69E-05	37166,05543
	900	1173	-88673,7	-3,94652	0,000113	8841,408042
	1000	1273	-83415,7	-3,42087	0,000379	2635,564342
	1100	1373	-78157,7	-2,9718	0,001067	937,1196592
	1200	1473	-72899,7	-2,58369	0,002608	383,4344784
	1300	1573	-67641,7	-2,24493	0,005689	175,7652312
	1400	1673	-62383,7	-1,94667	0,011306	88,44471191
	1500	1773	-57125,7	-1,68206	0,020794	48,09008751
	2000	2273	-30835,7	-0,70823	0,195783	5,107703252
	2590	2863	186,54	0,003401	1,007863	0,992198385



З рис.11.1 та табл.11.1 бачимо, що з зростанням температури спорідненість сірки до заліза зменшується. Але при виробництві окатишів за звичай температури підтримуються на рівні 1000 -1500 К, й в цьому температурному інтервалі спорідненість залишається достатньо високою.

В агрегатах для металізації залізородних матеріалів в основному панує відновлювальна атмосфера. У той же час в окремих зонах конвеєрних машин й обертових печах може бути і окислювальне середовище, котре відповідає інтервалу знижених температур. Тому необхідно розглянути поведінку шкідливих домішок як у відновлювальній та і в окислювальній атмосфері. До шкідливих домішок відноситься і сірка, поведінка якої при металізації більш складна. Сірка попадає у відновлювальний агрегат з залізородними матеріалами й з твердим паливом у вигляді сульфідів заліза (FeS_2 –пірит або марказит, FeS_{1+x} – піротин, FeS- троїліт, у вільному стані практично не зустрічається).

При нагріву пірит дисоціює на вільну сірку та твердий розчин сірки у троїліту. В окислювальній атмосфері починаючи з 300-400°C пірит переходить у оксиди сірки. Нижче 600-650°C, коли пружність парів сірки мала, перетворення йде за схемою



Вище 600-650°C одночасно йдуть процеси дисоціації та горіння піротину:



Термодинамічні розрахунки свідчать про те, що сірка у газу знаходиться у вигляді SO_2 та SO_3 , при чому вище 1000°C понад 95% сірки знаходиться у вигляді SO_2 , а нижче 600°C у газу багато SO_3 .

При низьких температурах і високому вмісту кисню в якості первинного продукту буде сульфат, при високих – оксид.

В якості відновників в агрегатах прямого отримання заліза замість дефіцитного коксу зазвичай використовуються: природний газ і продукти його конверсії, а також недорогі марки вугілля. Тверді відновники містять значну кількість сірки, яка в процесі може переходити в металізований продукт, знижуючи його цінність для подальшого переліду.

Вміст сірки, в коксу з бурого і кам'яного вугілля, що мають високу реакційну здатність, може досягати 4%, а в звичайно використовуваних для металізації в обертових агрегатах вугіллі -2%. При цьому вміст сірки у відновленому металі може досягати 0,4-0,8%, в той час як допустима концентрація її в металізованому продукті, придатному для виробництва сталі, не повинна перевищувати 0,03%. Як десульфурати, зазвичай використовують вапняк або необпалений доломіт. Витрата десульфураторів повинна становити не менше 6-8% від ваги сирової руди. Важливу роль, для зниження сірки в металі, має крупність вапняку або доломіту, що вводяться в піч. Її оптимальним розміром є 1-3мм. Більш дрібні шматочки десульфураторів спікається з частинками руди і відновленого заліза, що перешкоджає видаленню CaS , що утворилась, з металізованого продукту знижуючи ефективність десульфурації. Більші шматки мають малу реакційну здатність через зменшення величини доступної поверхні. У деяких дослідженнях вказується на недоцільність використання вапна, через значне стирання і підвищеного вмісту дрібних фракцій, що зумовлює її погане відділення від металізованого продукту.

У ряді досліджень встановлено, що при 1000°C і $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = 0,1-3$, що характерно для обертових печей, з термодинамічно стійких з'єднань (H_2S , CS_2 , COS , SO , SO_2 , SO_3 і S_2) в помітних кількостях можуть існувати тільки H_2S і COS , тобто при прямому відновленні тільки ці дві речовини є основними носіями сірки. Більш сильним спорідненістю до сірки має водень і при 1000°C він знижує її парціальний тиск в 19,3 рази сильніше, ніж монооксид вуглецю, тобто водень є більш сильним десульфуранти. (Але збільшити вміст водню в газовій атмосфері обертової печі важко).

Реакція, що визначає кінцевий вміст сірки в металі:



І для успішного видалення сірки з металізованого продукту необхідно знижувати $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$.

Проводяться різні дослідження, пов'язані з розподілом сірки в окатишах, визначення ефективного десульфуратору.

Зазвичай визначення сірки в металізованих окатишах і твердому відновнику проводиться хімічним шляхом: об'ємним йодометричним методом. Аналіз газової фази проводять хроматографічним методом, а розподіл сірки по перетину окатишів методом зняття баумановських відбитків.

Методика вивчення розподілу сірки по перетину окатишів

Дослідження розподілу сірки по перетину частково і повністю металізованих залізрудних окатишів було виконано методом зняття баумановських відбитків.

Після відновлення порізані половинки окатишів просушують в сушильній шафі при температурі 105-115°C протягом години, а потім проварюють в каніфолі в протягом 3 годин, після чого вони містилися в скляні обичайки і заливалися каніфоллю. Поліровані шліфи промивалися дистильованою водою, підсушують фільтрувальним папером. Зняття відбитків розподілу сірки здійснювалося на фотоплівку "Мікрат 300". (Попередньо, з використанням приготованих по вказаній методиці шліфов бессерністих рудних і відновлених матеріалів було встановлено, що каніфоль не може спотворювати картину розподілу сірки в зразку. Крім того, вона заповнює пори окатишів, блокуючи сульфід заліза на стінках пор. Таким чином, з сірчаною кислотою взаємодіють лише сульфід, що знаходяться на зовнішній поверхні шліфа.)

Досліджувався процес поглинання сірки залізрудними окатишами при углетерміческом і комбінованому відновленні, були отримані наступні результати. (Див. Рис. 11.2)

З фотографій, що характеризують розподіл сірки по перетину відновлюваних вугіллям зразків при тривалості процесу більше 30хв. видно, що окісна серцевина практично не містить сірки. Це пов'язано не тільки з меншою серпопоглинально здатністю оксидів заліза, але і з тим, що з розвитком углетермічного відновлення знижується швидкість перенесення сірки від твердого відновника до зразка, що металізується. Поряд з цим збільшується і товщина збагаченого сіркою металевого шару, що також ускладнює поглинання додаткових порцій сірки окатишів. Це призводить до того, що всередині зразка відбувається перерозподіл сірки між окисною серцевиною і металевим шаром. Залізо більш інтенсивно розчиняє сірку в порівнянні з вюститом, забирає її у окисної фази.

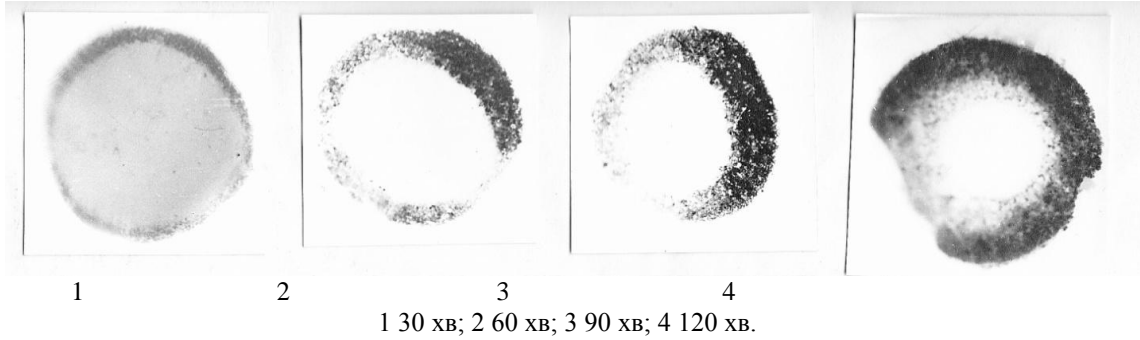


Рисунок 11.2 - Залежність розподілу сірки по діаметру відновлюваних комендантським вугіллям Качканарських і Лебединських окатишів від тривалості процесу. Температура 1000°C, m = 1.

Табл.11.2 - Вплив типу десульфуранти на вміст сірки в металізованих окатишах

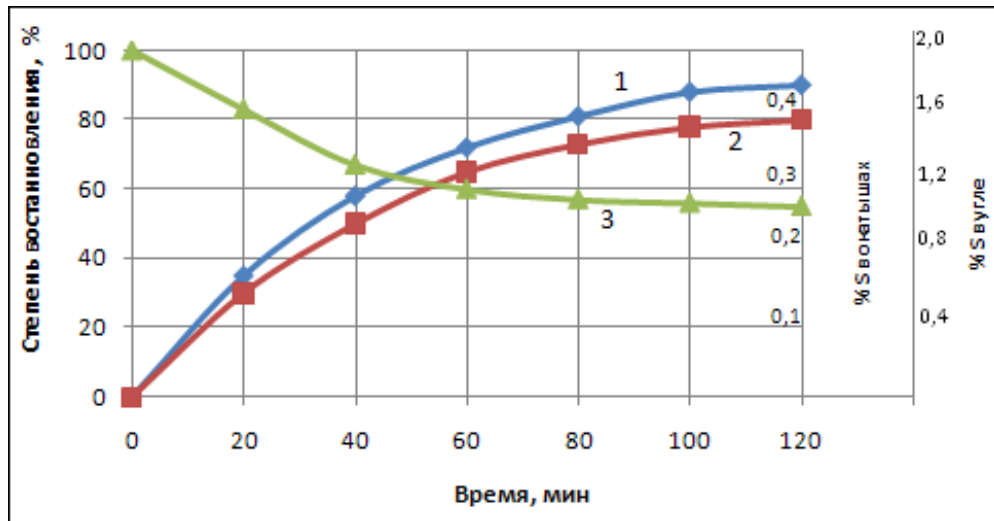
Десульфурант	Na ₂ CO ₃	NaCl	MgCO ₃	MgO	KCl	Морская соль	CaCl ₂	CaF ₂	CaCO ₃	CaO
Вміст сірки	0,255	0,423	0,263	0,35	0,267	0,436	0,29	0,42	0,092	0,09

Встановлено, що швидкість поглинання сірки окатишами при углетерміческом відновленні знижується по ходу процесу зі зменшенням швидкості відновлення, тобто є тісний зв'язок між швидкістю газифікації твердого відновника і швидкістю перенесення сірки до металевого зразка.

Процес поглинання сірки носить характер близький до топохимичного.

Вміст сірки знижується при переході від углетерміческого відновлення до комбінованого, що пов'язано з десульфуруючою дією відновлювальних газів.

Кращими десульфуранти є: вапно і вапняк



1 - кінетика відновлення; 2 - S металу; 3 - S вугілля.

Рисунок 11.3 - Вплив тривалості углетерміческого відновлення качканарських окатишів на вміст сірки в окатишах і вугіллі. Температура 1000 ° C, m = 1.

Контрольні запитання

1. Як змінюється спорідненість заліза до сірки з зростанням температури
2. Звідки надходить сірка у залізорудний матеріал
3. Який метод використовується при визначенні розподілу сірки по перетину окатишаа.
4. Який десульфурант використовується при металізації залізорудних окатишів.
5. У чому шкода сірки

Лекція №12 (2 часа)

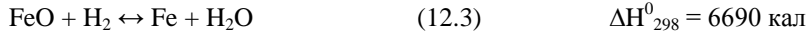
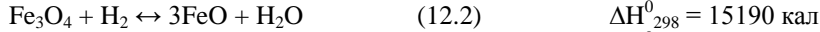
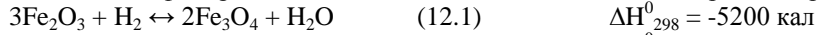
Дослідження зміни температури усередині залізооксидного зразка при його відновленні

Теплові ефекти реакцій відновлення. Методика вимірювання температури зразка при його відновленні. Вплив різноманітних на температуру зразка при його відновленні.

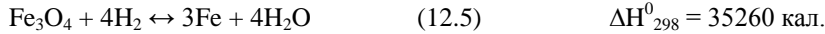
12.1 Теплові ефекти реакцій відновлення

За звичай вважають, що температура усередині залізооксидного зразка в процесі відновлення дорівнює температурі навколишнього газу. У останній час з'явилися дані, що вказують на необхідність урахувати не тільки масоперенос у процесі відновлення, але й теплоперенос, пов'язаний з поглинанням і виділенням тепла в ході взаємодії окислів заліза з відновником.

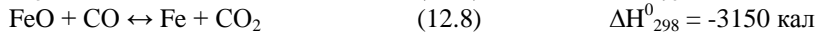
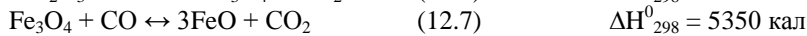
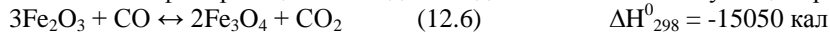
Тепловий ефект реакцій взаємодії окислів заліза з воднем при температурах вище 570°C:



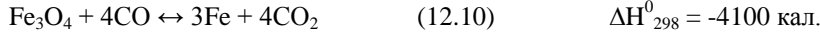
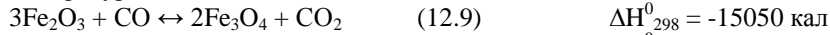
і при температурах нижче 570°C:



Тепловий ефект реакцій взаємодії окислів заліза з окисом вуглецю при температурах вище 570°C:



і при температурах нижче 570°C:



Реакції (12.1; 12.4; 12.6; 12.8; 12.9; 12.10) є екзотермічними, а (12.2; 12.3; 12.5; 12.7) є ендотермічними.

12.2 Експериментальне дослідження зміни температури усередині окатиша при його відновленні

12.2.1 Методика дослідження зміни температури поодиноких окатишів.

Експериментальне вивчення кінетики відновлення залізородних зразків газоподібними відновниками й зміни температури усередині них по ходу відновлювального процесу було виконано на термогравиметричній установці з безперервною автоматичною реєстрацією зміни ваги зразка. (див. рис.12.1).

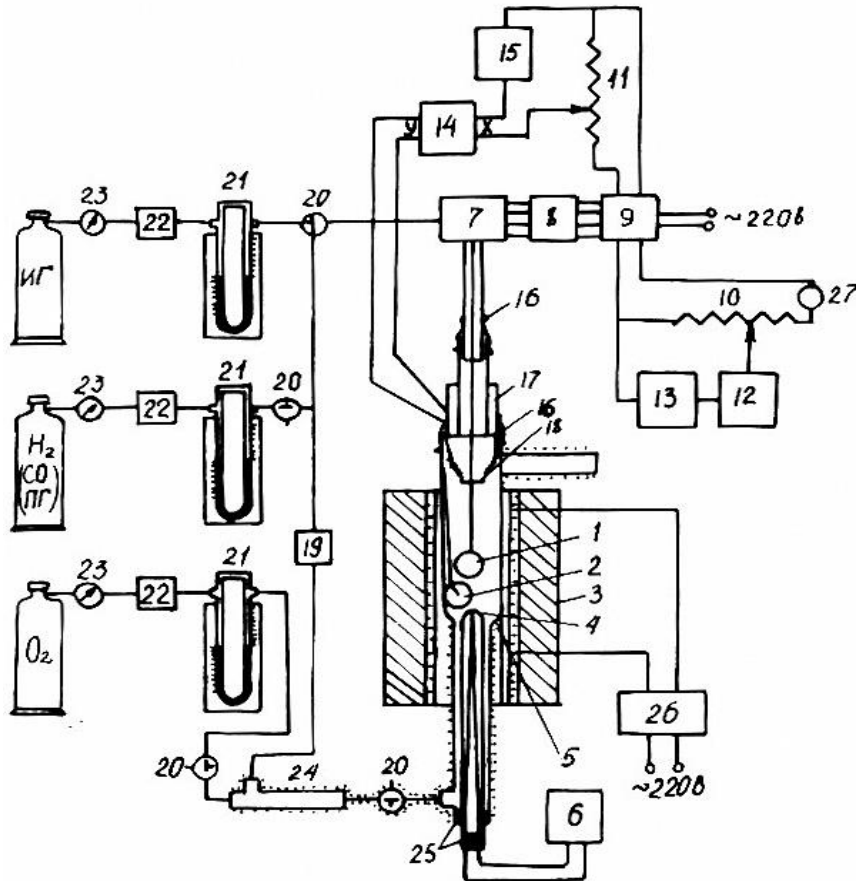


Рис.12.1 Схема експериментальної установки

- 1- залізооксидний зразок; 2- зразок з інертного матеріалу з термопарою; 3- електрична нагрівальна піч;
- 4- хромель - алюмельова термопара у кварцовому ковпачку; 5- кварцовий реактор; 6- потенціометр ПП-63; 7,8,9- блок-гальванометр, електронний блок і блок живлення механо-електричного перетворювача Э-2Д1; 10,11- дровові опори; 12- електронний потенціометр ЭПП-09М1; 13- потенціометр ПП-1; 14- електронний двокоординатний потенціометр ПДС-021; 15- ИРН-64; 16- ущільнення з еластичної гуми; 17- скляний перехідник; 18- азбестова шайба для кріплення термопари залізооксидного; 19- блок очищення газів; 20- триходові крани; 21- капілярні реометри; 22- блок точного регулювання витрати газів; 23- газові редуктори; 24- кварцовий реактор для одержання сумішей $H_2 + H_2O$; 25- гумові ущільнення; 26- тиристорний регулятор напруги РНТО-190-63; 27- міліамперметр.

Хромель-алюмелеві термопари діаметром 0,2мм, гарячі спаї яких поміщені всередину досліджуваного залізооксидного зразка (1) і інертного зразка з окису алюмінію (2), включені дифференційно. Різниця між температурою усередині залізооксидного й інертного зразків автоматично реєструється по координаті "В" двохкоординатного потенціометра(14 – ПДС -1).

У якості вихідних при визначенні зміни температури одиночних окатишів були використані синтетичні гематитові окатиші діаметром 13-14мм із суперконцентрату ЮГОКа, що містять 28,75% кисню й 0,8% SiO_2 . У використаних окатишах по діаметрі висвердлювався отвір діаметром $1,2 \pm 1,8$ мм (див. рис. 12.2). У центр зразка вводився спай хромель-алюмельової термопари діаметром 0,2 мм. Простір між тілом зразка й термопарою заповнювався дрібнодисперсним склом, що у процесі нагріву плавився й практично перешкождало проникненню водню в центр окатиша по висвердленому каналі. Для запобігання контакту термопари з матеріалом зразка й витікання рідкого скла краї каналу оброблялись замазкою, що складається з порошку окису алюмінію й рідкого скла. Можливість замикання термопари по металізованій поверхні окатиша виключалася ізоляцією останньої (від провідників) прокладками з тонкого азбесту.

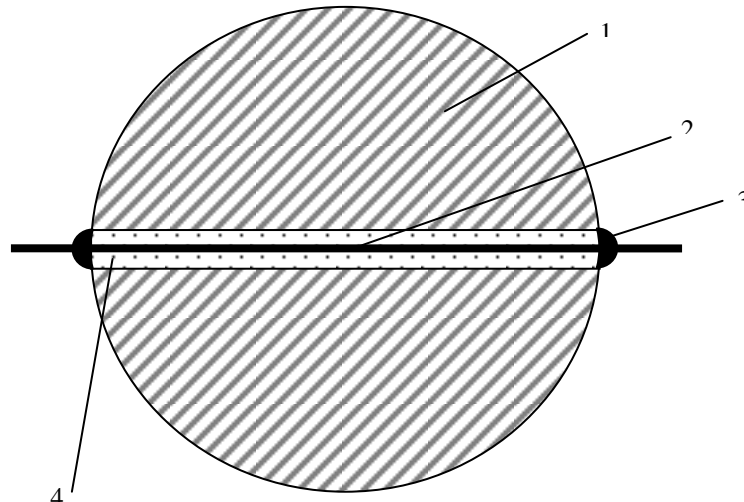


Рис. 12.2. Розріз окатиша з термопарою усередині

- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 - залізооксидний зразок; | 2 - хромель-алюмельова термопара; |
| 3 - замазка; | 4 – подрібнене скло. |

Вільні кінці термопари містилися в алундову соломку й кріпилися до азбестової шайби (поз. 18 мал. 12.1.), що могла бути приєднана до коромисла механоелектричного перетворювача Э-2Д1. Залишок дроту навивався в спіралі, що забезпечувало незначний вплив відводів термопари на запис зміни ваги зразка.

Інертний зразок того ж об'єму, що й залізооксидний, виготовлявся з порошку окису алюмінію. В якості зв'язуючої домішки було використано рідке скло. В усередину інертного зразка вводилася хромель-алюмелева термопара діаметром 0,2 мм.

12.3 Дослідження зміни температури усередині поодиноких окатишів

Експериментальне вивчення зміни температури усередині синтетичних, гематитових і промислових окатишів при відновленні воднем було виконано в інтервалі температур 500-1100°C. Отримані результати представлені на рис. 12.3 у координатах час - ступінь відновлення й час - зміна температури усередині залізооксидного зразка.

У початковий період відновлювального процесу температура усередині досліджуваного залізооксидного зразка трохи підвищувалася. Потім вона різко зніжувалася, даючи на температурних кривих глибокий мінімум. На завершальних етапах спостерігалися ділянки, на яких температура залізооксидних зразків була незмінна й нижче температури навколишнього простору на 5-20°C. По досягненні ступеня відновлення ~90 % температура починала підвищуватись й при завершенні процесу вона або зрівнялася з температурою інертного зразка, або була на кілька градусів вище. Подібний хід температурних кривих добре погоджується з тепловими ефектами реакцій взаємодії оксидів заліза з воднем при температурах вище 570°C.

Як видно з рис.12.3 підвищення температури інтенсифікує відновлювальний процес.

Зміна пористості може подвійно вплинути на зміну температури усередині зразка по ходу відновлення. З одного боку, її збільшення сприяє поліпшенню транспорту газів до реакційних зон окатиша й підвищенню можливої швидкості відновлювальних процесів, що приводить до збільшення кількості тепла, що виділилося або поглинулося у відповідності з тепловими ефектами реакцій в одиницю часу в одиниці об'єму окатиша. З іншого боку, зі зменшенням пористості збільшується кількість окислів, що утримуються в одиниці об'єму окатиша, що у випадку відсутності голодування процесу по відновлювачу й високих температур, коли процес розвивається зонально, приведе до збільшення спаду температури усередині зразка стосовно температури реакційного простору.

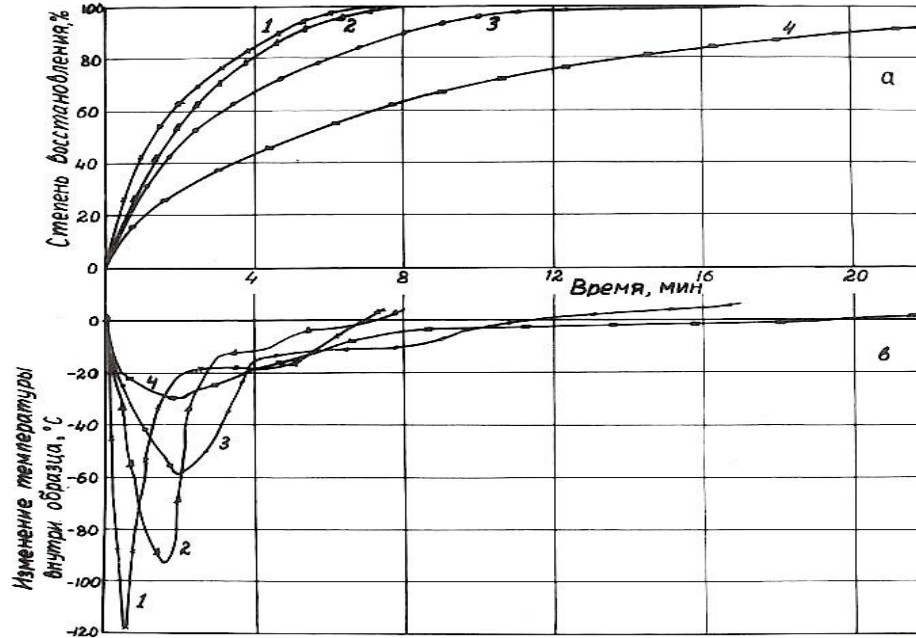


Рис. 12.3. Кінетика відновлення воднем (а) і зміна температури усередині промислових неофлюсованих окатишів по ходу процесу (в) для області температур 700 - 1100 °С. Витрата водню 4 н.л/хв
1- 1100°С 2- 1000°С 3- 900°С 4- 700°С

Для визначення впливу витрати водню на теплові характеристики відновлювального процесу були проведені дослід з використанням синтетичних і промислових окатишів при 1000 й 1100°С і витраті останнього 1 н.л/хв. Як приклад на рис. 12.4. представлені кінетична й температурні криві відновлення промислового зразка при 1100°С. На цьому ж рисунку для порівняння нанесені експериментальні дані для швидкості водню 4 н.л/хв. Зниження витрати відновлювального газу сповільнює швидкість процесу, що приводить до меншого спаду температури усередині зразка.

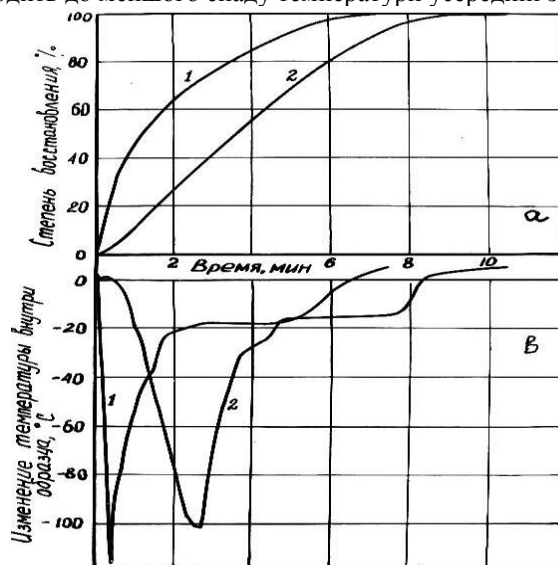


Рис. 12.4. Вплив витрати газу на кінетику та зміну температури.
Кінетика відновлення воднем (а), зміна температури усередині промислових неофлюсованих окатишів (в). T = 1100°С
1 – витрата водню – 4 н.л/хв. 2 – витрата водню – 1 н.л/хв.

Як виходить з рис. 12.4, максимальний спад температури зменшився з -118°C до -102°C .

Збільшення діаметра гематитового зразка з 13мм до 16мм приводить до вповільнення швидкості відновлення й, отже, зменшенню перепаду температур між серединою залізооксидного зразку й навколишнього реакційного простору. Для 1000°C і витрати водню 4 н.л./хв максимальний спад температури знизився майже на 20°C .

З метою визначення максимально можливих спадів температури усередині залізооксидних зразків на I й II ступеню відновлення були зроблені досліди при 1000°C із використанням білярівноважних пароводневих сумішей і водню. Сумарна витрата відновлювальної суміші становив 1 н.л./ хв. Як вихідні зразки були використані гематитові окатиші, попередньо відновлені пароводневими сумішами до магнетиту або вюститу при 1000°C . На рис. 12.5 представлена зміна температури усередині зразків для ступеню відновлення магнетит-вюстит, вюстит-залізо та магнетит-залізо. У першому випадку була використана суміш, що містить 58% H_2 й 42% H_2O , а в другому і третьому - водень. Максимальний спад температури усередині зразків відповідно склав 47, 20 й 60°C .

Форма температурних кривих для відновлення магнетиту до вюститу й вюститу до заліза свідчить про те, що вже при невеликих ступенях перетворення усередині зразка встановлюється температура, близька до значення мінімуму температури. На завершальних етапах температура різко зрівнюється з температурою навколишнього простору.

Форма, температурної кривої, що характеризує відновлення магнетиту до вюститу подібна до кривих для відновлення гематиту воднем. Цілком природньо, що на ній відсутній позитивний пік температури, обумовлений перетворенням гематиту. Передній її фронт не має переламів, викликаних впливом позитивного теплового ефекту на I ступеню [23].

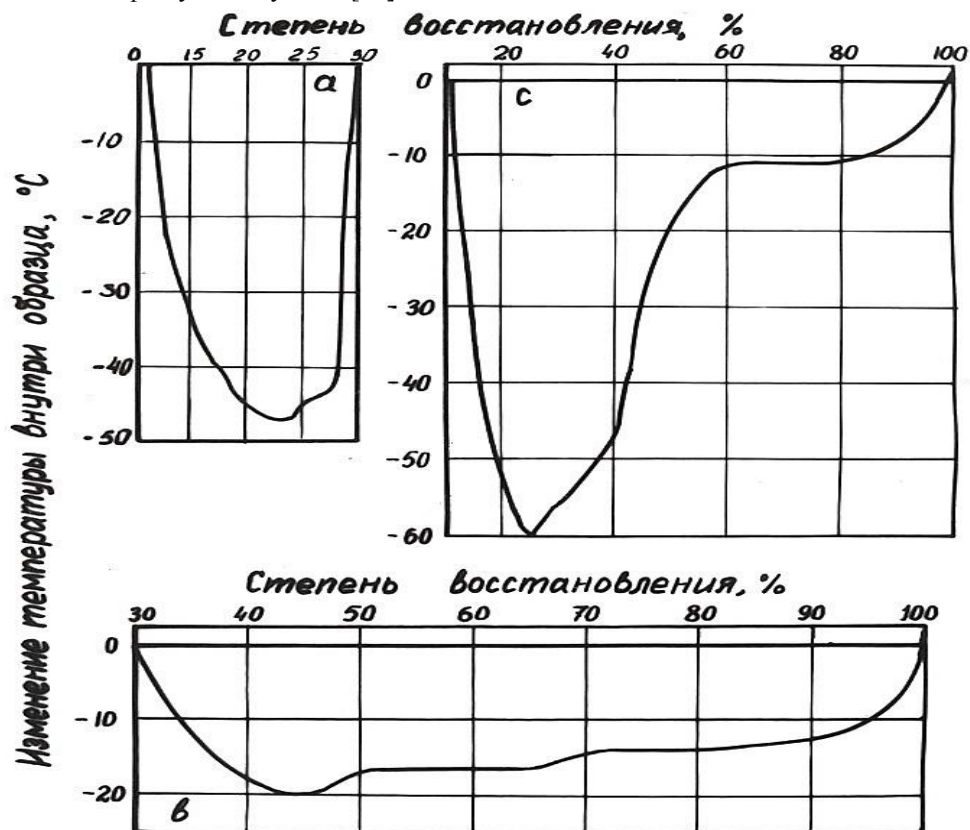


Рис. 12.5. Зміна температури усередині синтетичних зразків при відновленні магнетиту до вюститу (а), вюститу до заліза (в) і магнетиту до заліза (с) пароводневими сумішами й воднем при 1000°C .

Мінімальний спад температури усередині зразка спостерігався при ступені відновлення 25% і склав -60°C . Він на 1°C менше, ніж для відновлення гематитового зразка при тій же температурі й витраті водню, однак спостерігається для меншого ступеня відновлення. Це свідчить про те, що відновлення гематитового окатища практично не впливає на величину мінімальної температури усередині зразка, однак зміщає мінімум убік більших ступенів перетворення.

12.4 Методика по дослідженню зміни температури в умовах шару

Вивчення кінетики відновлення шару промислових окатишів воднем було виконано на укрупненої лабораторної експериментальної установці наданої на рис. 12.6.

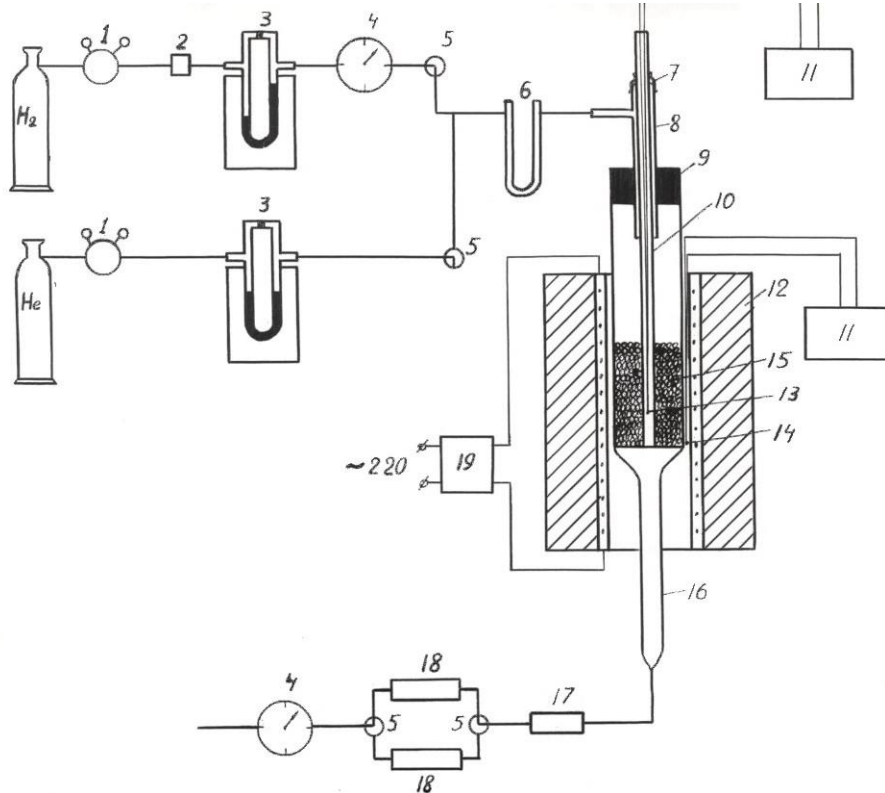


Рис. 12.6 Схема укрупненої експериментальної установки для вивчення кінетики відновлення шару промислових окатишів.

1 - редуктори; 2 - вентиль тонкого регулювання витрати; 3 - капілярні реометри; 4 - барабанні газорахівники; 5 - крани-розподільники; 6 - поглинач із ангідроном; 7 - гумові ущільнення; 8 - трубка для уведення газу; 9 - пробка гумова; 10 - кварцовий ковпачок; 11 - потенціометр ПП-63; 12 - нагрівач печі; 13 - рухлива термопара; 15 - шар промислових окатишів; 16 - кварцовий реактор; 17 - холодильник; 18 - поглиначі із хлористим кальцієм; 19 - РНТО-190-63.

Основним елементом даної установки є кварцовий реактор діаметром 70мм (16). По вісі реактора поміщений кварцовий ковпачок (10), у якому міститься термопара (13), що служить для виміру перепаду температур по висоті шару.

Реактор укріплений у шахтній електричній печі опору (12). У печі була знайдена ізотермічна зона довжиною 20см з перепадом температур $\pm 20^\circ\text{C}$.

Спай контрольної нерухомої термопар (14) містився на середині шару. Температура в реакційному просторі вимірялася хромель-алюмелевими термопарами.

Висота шару залізородних матеріалів змінювалася від 60 до 180мм, що відповідає зміні навішення від 300 до 900 грам.

Виходячи з розподілу температури в шару перед початком експерименту й даних систематичного її виміру в ході процесу відновлення, можна оцінювати зміну температури на будь-якому обрії шару окатишів, викликане розвитком тієї або іншої реакції відновлення, як:

$$\Delta t_{p,i}^{\tau} = \Delta t_{обц,i}^{\tau} - \Delta t_{ухс,i}^{\tau=0}, ^\circ\text{C} \quad (2.2)$$

де $\Delta t_{p,i}^{\tau}$ - зміна температури, викликана розвитком реакцій відновлення в даний момент часу для і-го обрію;

$\Delta t_{обц,i}^{\tau}$ - різниця між показаннями рухливої й нерухомої термопар у даний момент часу для і-го обрію;

$\Delta t_{ухс,i}^{\tau=0}$ - різниця між показаннями рухливої й нерухомої термопар перед початком дослідження для і-го обрію.

При проведенні експериментів в умовах шару були використані окислені окатиші СевГОКа. Вони містили 28,5% кисню пов'язаного із залізом, мали питому щільність $3,682\text{кг/м}^3$, відносну пористість 0,25 і середній діаметр 0,72см.

12.5 Відновлення шару промислових окатишів воднем

Дані виміру температури по ходу відновлювального процесу на різних обріях шару висотою 180мм наведені на рис. 12.7. Для глибинних обріїв шару (криві. 3,4) у початковий період спостерігається деякий підігрів зразка, пов'язаний з розвитком слабоекзотермічної ($\Delta H = -5,21$ ккал) реакції відновлення гематиту воднем до магнетиту. Наступне зниження температури викликано негативним тепловим ефектом відновлення воднем на ступеню магнетит-вюстит.

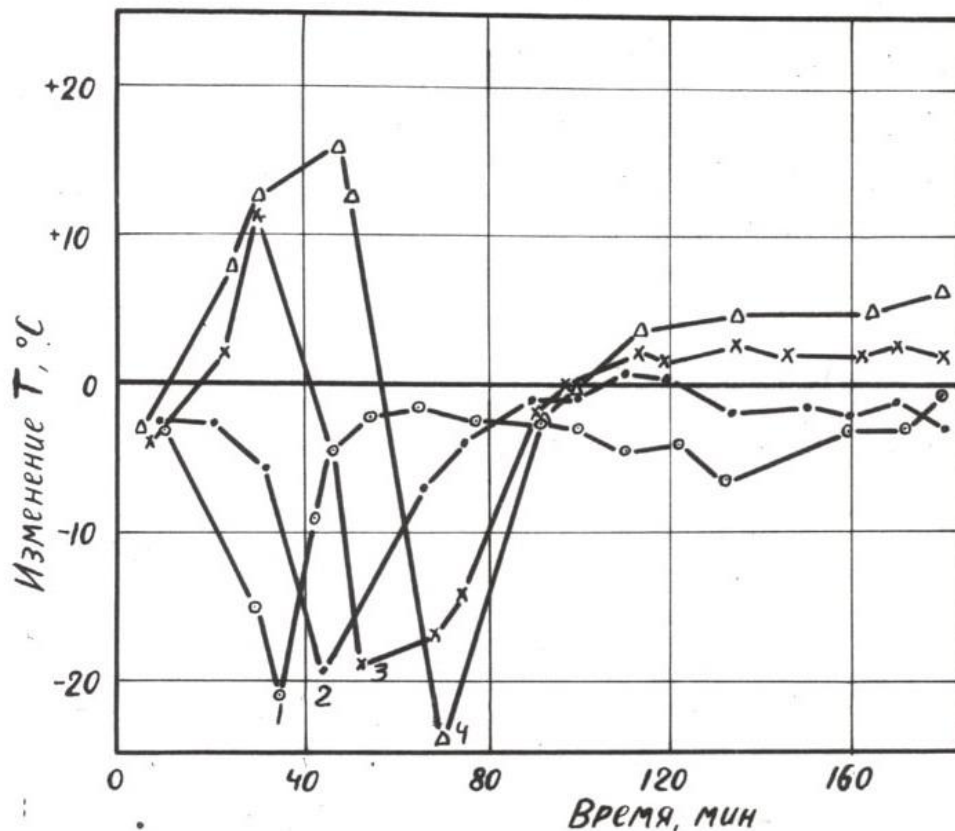


Рис. 12.7. Зміна температури на різних обріях шару при відновленні воднем.

Висота шару 180мм.

1 – 60мм от входу в шар

3 – 120мм от входу в шар

2 – 90мм от входу в шар

4 – 150мм от входу в шар

Відчутні відхилення від середньої температури досліджу вказують на значні швидкості протікання зазначених перетворень. Для обріїв шару, що лежать на вході водню в зразок (1,2 рис. 12.7), не спостерігається поділ ступенів гематит-магнетит і магнетит-вюстит, через високий відновлювальний потенціал газу-відновнику, що входить в шар, і що створює умови для спільного протікання цих ступенів. Поділ ступенів у просторі і формування зон відновлення по висоті шару виявляється можливим лише при збагаченні газу-відновнику продуктами реакції (у цьому випадку парами води). Слід зазначити, що вдосконалення методу реєстрації зміни температури по ходу процесу, дозволить одержати додаткові коштовні дані про відновлювальні реакції, що протікають у шару.

Контрольні запитання

1. Які теплові ефекти мають реакції відновлення оксидів заліза воднем та CO.
2. Як вимірюється температура у середині зразка при відновленні
3. Яке перетворення при відновленні дає максимальне зниження температури у середині зразка
4. Як вимірюється температура у шарі окатишів при його відновленні.
5. Як впливає витрата газу-відновнику на зміну температури при відновленні
6. Як впливає температура відновлення на зміну температури всередині зразка

Лекція №13 (2 години)

Зміна міцності окатишів при газовому відновленні в умовах шару

Методи вимірювання міцності окатишів при відновленні. Вплив температури, основності на міцність окатишів. Визначення міцності окатишів в умовах їх відновлення в умовах шару.

13.1 Зміна навантаження на окатиш при різних способах укладання слояовіях.

Розрахунки показали, що при розташуванні окатишів у шару гексагогальним або кубічним укладаннями виникають такі навантаження в шарі, при висоті шару 7,7м і діаметрі реактора 2м. Див. Табл.13.1 і рис.13.2.

Таблиця 13.1

Розрахункові дані для визначення навантаження в шару

D, мм	m, г	Тип укладання									
		Кубічна					Гексагональна				
		n	M ₁ , кг	N	P, т	P ₁ , кг	n	M ₁ , кг	N	P, т	p ₁ , кг
5	0,27	125700	33,94	1540	52	0,414	125665	33,93	2178	74	0,59
10	2,15	31430	67,57	770	52	1,65	31428	67,57	1089	74	2,35
20	17,3	7854	135,87	385	52	6,62	7859	135,96	544	74	9,4

Позначення, прийняті у таблиці 1.1:

D - діаметр окатишу; m - маса окатишу;

n - кількість окатишів в одному шару;

M₁ - маса одного шару; N - кількість шарів; P - навантаження на нижній шар; p₁ - навантаження на один окатиш нижнього шару.

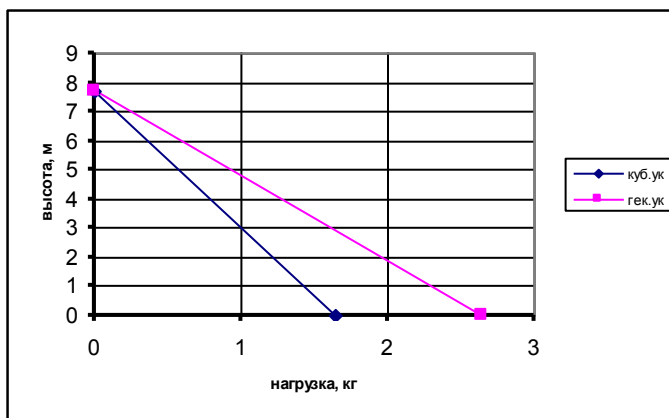


Рис.13.2 Вплив висоти реактора на статичне навантаження на один окатиш шару. Діаметр окатишу 10мм.

Діаметр реактора не впливає на статичне навантаження, а зі збільшенням висоти реактора вона прямо пропорційно збільшується. Так при висоті реактора 20м і діаметрі окатишів 10мм навантаження на нижній окатиш складе 4,29кг в разі кубічної укладання та 6 кг при гексагональному укладанні. Навантаження в реальному шарі повинні знаходитися в цьому інтервалі. Таким чином, отримані значення навантаження на один окатиш свідчать про те, що статичні навантаження в шарі незначні і, цілком ймовірно, утворення дрібних фракцій матеріалу при відновно - тепловій обробці в більшій мірі пов'язані з динамічними навантаженнями, тобто стиранням, а також процесами, що відбуваються при відновленні залізородних окатишів.

У дослідях з одиничними окатишами було показано, що міцність знаходиться в прямій залежності від зміни об'єму окатишів. Чим більше зміна об'єму, тим менше міцність і навпаки. У даній лекції розглянуто дослідження зміни об'єму окатишів в умовах відновлення залізородних окатишів в лінійному шарі. На рис.13.3-13.5 представлені експериментальні дані щодо зміни ступеня відновлення і об'єму окатишів при їх відновленні в лінійному шарі. З рис.13.4-13.5 видно, що максимальне збільшення об'єму припадає на завершення переходу Fe₂O₃ - FeO надалі йде зменшення об'єму (рис. 13.3) за рахунок спікання металевого заліза. Максимальне збільшення об'єму спостерігається для температури 1050°C - 35%. З отриманих даних випливає, що різке падіння міцності має відбуватися при переході Fe₂O₃ в FeO. Також слід зазначити, а, отже, і міцності залізородних окатишів, яка тісно пов'язана з процесом відновлення.

Відповідно до теоретичних передумов і експериментальних даних, шар в сталому режимі при температурах вище 840°C складається з двох зон активного реагування: FeO-Fe і Fe₂O₃- FeO, а також зон постійного складу Fe₂O₃, FeO і Fe.

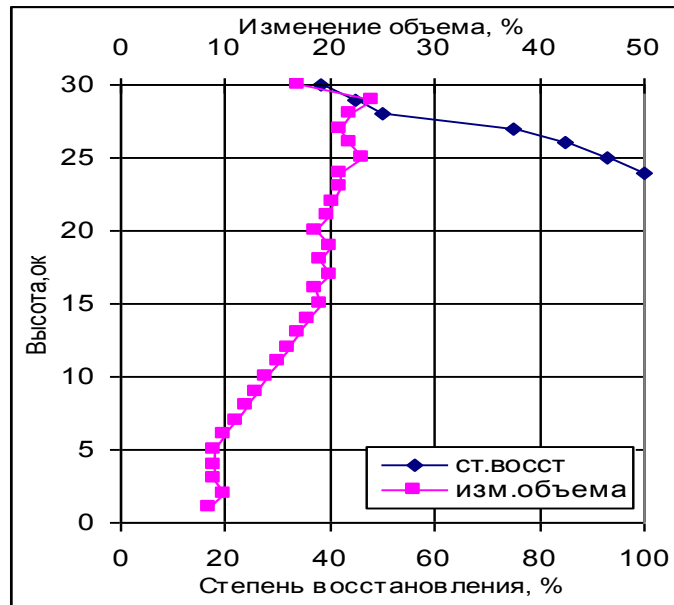


Рис.13.3 Зміна ступеня відновлення і об’єму окатишів при відновленні лінійного шару воднем. T = 1000°C; Витрата H₂ - 50л / год; Час витримки -30хв.

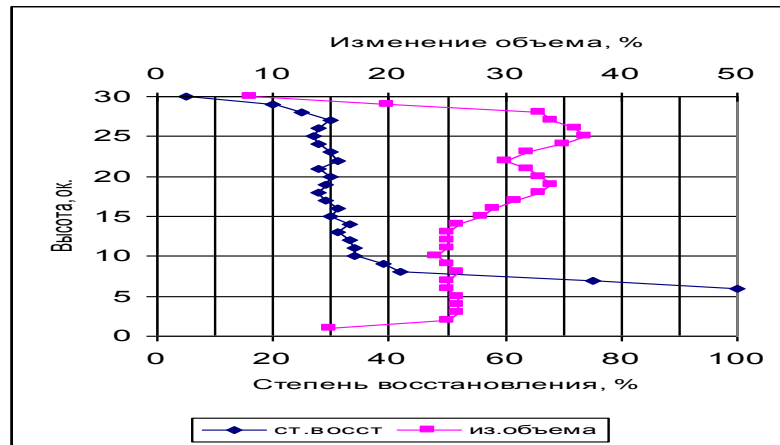


Рис. 13.4 Зміна ступеню відновлення і об’єму окатишів при відновленні лінійного шару воднем T = 1050°C; Витрата H₂ - 5 л / год; Час витримки - 60хв.

З цієї схеми видно, що при відновно - тепловій обробці збільшення об’єму окатишів а, отже, і їх розміщення, відбувається в одній реакційній зоні: гематит - магнетит. В інших зонах відбуваються процеси, що сприяють зміцненню залізородних окатишів. Отже, при організації процесу відновлення в умовах шару необхідно, щоб ця реакційна зона розташовувалася в верхніх горизонтах печі. У цих умовах на окатиш будуть впливати мінімальні статичні і динамічні навантаження. Тобто необхідно узгоджувати температурний режим, масову витрату газу-відновника зі швидкістю розвантаження відновлювального агрегату.

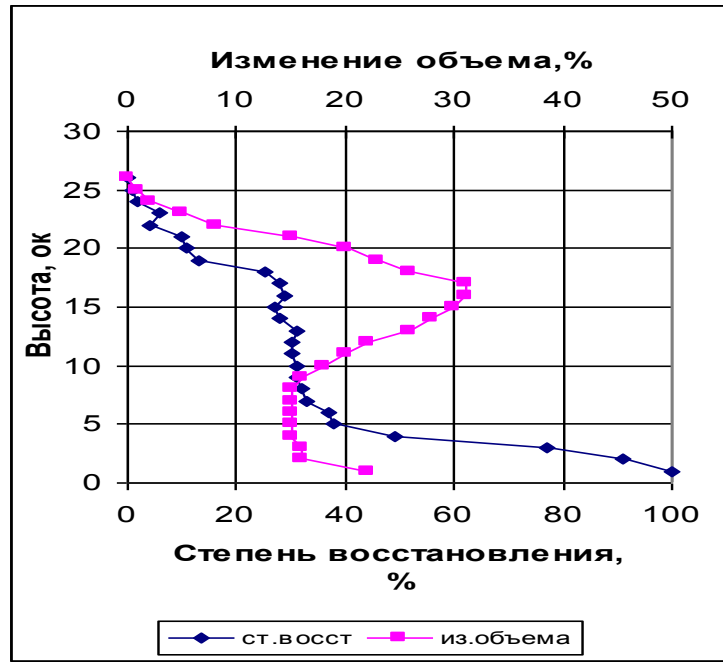


Рис.13.5 Зміна ступеню відновлення і об'єму окатишів при відновленні лінійного шару воднем
 T = 1000°C, Витрата H₂ - 1л /год, Час витримки -120хв.

З огляду на це, а також дослідження з визначення міцності і зміни об'єму, проведені в попередньому розділі, можна припустити схему зміни об'єму окатишів при відновленні в умовах шару, яка представлена на рис.13.6.

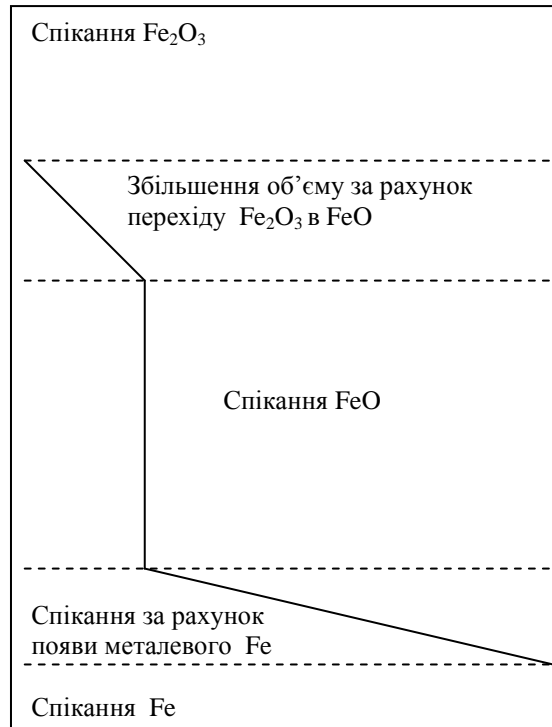


Рис.13.6 Схема розвитку процесу спікання матеріалу при відновленні в шарі

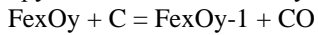
Контрольні запитання

1. Яке укладання окатишів можливе у нерухомих шару
2. Як змінюється навантаження на один окатиш при різних способах укладання
3. Як змінюється міцність окатишів при відновленні воднем у шарі при температурі 1000°C
4. Як змінюється міцність окатишів при відновленні воднем у шарі при температурі 800°C

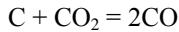
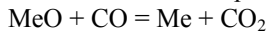
Лекція № 14 (2 години)

Дослідження кінетики відновлення залізорудних матеріалів вуглецем
Вплив фракційного складу вуглецю на кінетику відновлення. Вплив співвідношення вуглецю і кисню на
кінетику відновлення оксидів заліза. Вплив різноманітних технологічних чинників на кінетику
відновлення оксидів заліза вуглецем.

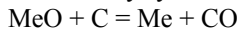
Як відомо реакції прямого відновлення є ендотермічною. Тому підвищення температури буде позитивно позначатися на рівновазі процесу відновлення. Відновлення вуглецем протікає по 2 схемам: високотемпературної і низькотемпературної. За першою продуктом відновлення є практично одне CO, по другий CO₂. У загальному вигляді ці схеми записуються наступним чином:



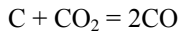
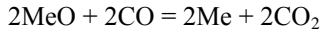
Механізм прямого відновлення виглядає наступним чином:



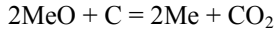
Якщо підсумувати ці реакції то отримаємо



Для низькотемпературної області маємо:



Якщо підсумувати ці реакції то отримаємо



Непрямим підтвердженням цієї схеми є такий факт, що в процесі прямого відновлення утворюються ті ж зони, які характерні для відновлення оксидів заліза газами.

Рівновага реакції газифікації вуглецю має такі характеристики:

При низьких температурах в рівновазі цієї реакції міститься практично чисте CO₂, а при високих температурах - CO. У міру підвищення температури, реакція газифікації встановлює все більш високий вміст CO в газовій суміші при рівновазі, і при температурах 900-1000°C роль реакцій другої групи стає зникаюче малою. У промислових агрегатах відновлення твердим вуглецем отримує інтенсивний розвиток в зонах високих температур; тому реакції прямого відновлення з утворенням CO має найбільше практичне значення.

При проведенні досліджень використовують різні температури, щоб мати повну картину процесу. Тому в реальності при проведенні досліджень коли використовуються температури нижче 900°C газоподібними продуктами прямого відновлення є суміш CO + CO₂.

Як же проводити експерименти по прямому відновленню. Зазвичай беруть наважку відновлюваного матеріалу і змішують його з вуглецевим відновником. Скільки ж брати відновника. Його кількість визначається кількістю кисню в наважці. Припустимо кисню в навазці 30г. Тоді кількість вуглецю має бути наступне $(12/16) \cdot 30 = 22,5\text{г}$. Крім того, необхідно враховувати кількість вуглецю у відновнику.

Інша проблема при проведенні кінетичного експерименту: фіксація результатів досліду. Потрібно побудувати криву зміни ваги зразка і побудувати залежність зміни ступеня відновлення в часі. Справа в тому, що крива, яку Ви отримуєте при цьому експерименті, буде включати втрату ваги витраченого вуглецю і втрату ваги забраного кисню зразка. Тому при проведенні експериментів необхідно вловлювати кількість CO і CO₂

$$\Delta g_{\Sigma} = \Delta g_{\text{CO}} + \Delta g_{\text{CO}_2}$$

$$(\Delta g_{\text{O}}) \text{CO}_2 = \Delta g_{\text{CO}_2} \cdot (32/44)$$

$$(\Delta g_{\text{O}}) \text{CO} = \Delta g_{\text{CO}} \cdot (16/28)$$

Систематичний аналіз суміші непрореагировавших газів і продуктів відновлення здійснюється за наступною схемою. Попередньо з суміші селективно поглинається двоокис вуглецю, за допомогою аскаріту (азбест, просочений NaOH), а потім фіксується витрата CO, що покидає реакційний простір. Отримані дані перераховуються на об'ємні швидкості CO₂ за такою формулою

$$W^{\text{ввх}}_{\text{CO}_2} = 0,55 \Delta g_{\text{CO}_2}$$

Де Δg_{CO_2} - приріст поглиначка з аскарітом, мг / хв;

0,55 - коефіцієнт переведення вагової швидкості виділення CO₂ в об'ємну, мл / мг.

Це дозволяє розрахувати сумарну швидкість газів, що залишають реакційний простір

$$W_{\text{вихгазов}} = W_{\text{CO}} + W_{\text{CO}_2}, \text{ мл / хв}$$

І отже, процентний вміст всіх компонентів газової суміші.

Швидкість відновлення розраховується за такою формулою

$$V = W^{\text{ввх}}_{\text{газів}} [(2 (\% \text{CO}_2) + (\% \text{CO})) / 100] \cdot (16 / 24,1), \text{ мг / хв}$$

$$\omega_0 \cdot \tau = 100\% / \Delta g_{\Sigma} \int V \cdot d \tau$$

Швидкість прямого відновлення залізорудних матеріалів лімітується реакцією Будуара. Ця реакція зазвичай використовується для оцінки реакційної здатності твердих відновників і характеризується величиною константи швидкості їх взаємодії Kс з вугільним ангідридом. При визначенні реакційної здатності двоокис вуглецю фільтрується крізь стовп вугілля, маса навіскі становить приблизно 7-10г. На кафедрі проводилися

досліди з визначення реакційної здатності різних твердих відновників. При визначенні реакційної здатності отримані наступні результати:

Газове вугілля (ГУ)	- 5,4 мл/(г·с);
Антрацитовий зубок (АЗ)	- 1,88;
Коксик (К)	- 1,59;
Антрацитовий штиб(АШ)	- 1,25
Коменданське вугілля (КУ)	- 1,18;
Графіт спектрально чистий(ГСЧ)	- 0,17.

Величина K_c для ГСЧ приведена для порівняння. Настільки низьке її значення пояснюється впорядкованістю структури графіту, високою міцністю зв'язків С-С і низькою пористістю.

Марка вугілля	Склад вугілля, %			
	С	Волога	Зола	Леткі
АЗ	80	4	13	3
ГУ	46,8	10	19	24,2
КУ	79,2	4,7	15	1,1
АШ	63,5	5,9	26,2	4,4
Коксик	89	2,5	6,8	1,7
ГСЧ	100			

Контрольні запитання

1. Що є газоподібним продуктом при відновленні вуглецем при низьких температурах
2. Що є газоподібним продуктом при відновленні вуглецем при високих температурах
3. Як розраховується кількість вуглецю потрібного для відновлення
4. Чому реакційна здатність графіту низька

М о д у л ь 4

Методи отримання міцного залізорудного матеріалу

Лекція №15 (2 години)

Отримання брикетів, використовуваних як флюс, з оптимальними механічними і технологічними властивостями

Вимоги до брикетам, використовуваним в якості флюсу. Вимоги до сполучно, при отриманні брикетів. Вплив типу сполучного на міцність при отриманні брикетів. Термічне зміцнення брикетів. Вплив різноманітних домішок на розріджує здатність брикетів.

При виплавці сталі в конверторах для зменшення в'язкості шлаку і прискорення шлакоутворення використовують плавиковий шпат. До його недоліків відносяться дефіцитність і висока вартість. Крім того, в умовах конвертора він швидко розкладається і випаровується. Фториди, що поступають в атмосферу екологічно небезпечні і негативно впливають на стійкість обладнання. На Вільногірському державному гірничо-металургійному комбінаті виробляють для потреб ЧС брикети на основі ставролітового концентрату, що використовуються в якості флюсу в сталеплавильному виробництві ряду заводів України. Одним з основних недоліків цих брикетів є їх низька механічна міцність і низька вологостійкість, що створює істотні проблеми при транспортуванні і зберіганні.

Ставроліт - типовий мінерал високоглиноземистих кристалічних сланців. Формула ставроліту – $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$.

До рудних брикетів ставляться такі вимоги:

1. Брикети повинні мати достатню механічну міцність для протистояння навантаженням при їх видачі з преса, транспортуванні, завантаженні в піч.
2. Брикети повинні володіти водостійкістю особливо в разі тривалого транспортування і зберігання.
3. Брикети повинні мати високу термостійкість в окислювальній відновній атмосфері, тобто зберігати форму при температурах до 1000°C і не утворювати дрібниці.
4. Брикети не повинні містити шкідливих складових (луг, вільний хлор, сильні кислоти і ін.) , що руйнують футеровку печі і погіршують якість металу, що виплавляється.
5. Брикети повинні витримувати термоудар, тобто зберігати форму при попаданні в зону високих Т (1500°C і більше).

Брикетування, як спосіб окусковання, з точки зору технології та економіки виробництва має ряд переваг перед агломерацією. Брикети мають однакову форму і вагу, в одиниці об'єму містять більше матеріалу, більш міцні в порівнянні з агломератом. Кількість зворотнього продукту на аглофабрике -20-25%, а при виробництві брикетів - 2%.

Використовувані при брикетуванні сполучні повинні відповідати таким вимогам:

1. Володіти великою силою зчеплення;
2. По можливості не бути балластом;
3. Не містити в своєму складі шкідливих домішок і не погіршувати умов праці
4. Не відноситися до категорії дефіцитних і дорогих матеріалів.
5. По можливості не вимагати складних прийомів у процесі брикетуванні.
6. Сприяти отриманню брикетів з достатньою вологостійкістю і термостійкістю

Найбільше застосування при брикетуванні отримали сполучні неорганічного походження, такі як вапно, магнезит, доломіт, цементи, розчинне скло, гіпсові в'язучі, глини. Зв'язки органічного походження не знаходять поширеного застосування не тільки через порівняно високу вартість і дефіцитність, а і з-за втратою міцності брикетами при високих температурах. При нагріванні така зв'язка в значній мірі вигорає або піддається піролізу. До зв'язки органічного походження відносяться кам'яновугільний і торф'яної пеки, житнє борошно, нафтовий бітум, кислі гудрони, концентрати сульфід-спиртової барди (побічний продукт при переробці подрібненої деревини на целюлозу, містить 20-30% води). У хімічному відношенні висока в'язуча здатність барди обумовлена наявністю кальцієвих, натрієвих та амонієвих солей лігносульфонових кислот - активних ПАР. Брикети виготовлені з цими сполучними неводостійкі і високосірчасті (в барде до 6% сірки). Тому, якщо витрата зв'язуючого завелика, барду необхідно, перед використанням, обезсірковувати шляхом повільного упарювання. У літературі є дані по використанню комбінованих сполучних для брикетування, але вони мають обмежене застосування через труднощі змішування 3-х і 4-х компонентних шихт і отримання гомогенної маси, що забезпечують виробництво однорідних за якістю брикетів.

Вплив виду сполучного на міцність і вологостійкість синтетичних таблеток

Основна серія експериментів проведена при тиску пресування 100кг/см². Результати надані в таблиці 15.1.

Таблиця 15.1.

Вплив виду сполучного на міцнісмірі таблеток

№п/п	Вид сполучного	% вміст	міцність кг/см ²	Міцність після зволоження, кг/см ²
1		0	0	0
2	Цемент М200	13	45	
3	Цемент М200	20	46	340
4	цементМ400	20	110	
5	Лигносульфонат	5	317	
6	Гематит	10	5	
7	Гематит	20	11	
8	СаО	5	61	
9	СаО	20	299	
10	Глина	5	63	84
11	Глина	20	837	533
12	Глина + цемент 200	19 4	428	189
13	Глина + цемент 200	17 17	437	133

Таблетки з цементом задовільно стоять у воді, але мають невисоку міцність, яка трохи підвищується при вилежуванні. Всі інші таблетки у воді руйнувались через 1 хвилину.

Таблиця 15.2.

Вплив тиску пресування на міцність таблеток, кг/см²

№п/п	Вид сполучного	% вміст	Тиск пресування, кг/см				
			150	100	50	30	20
1	-	0	15	0	0		
2	Цемент 400	5	79	55			
3	СаО	5	68	61			
4	СаО	20	247	299	258	114	37
5	Лигносульфонат	5	600	317	161	31	

Отримані експериментальні дані поазали, що отримання брикетів які одночасно задрвільняють вимогам міцності і вологостійкості проблематично. .

Термічне зміцнення брикетів

Проведені дослідження по випалу сирих брикетів в різних термочасових. Отримані дані надані в табл. 15.3.

Таблиця 15. 3.

№п/п	Температура °С	Час випалу, год	Вологостійкість	Зусилля розчавлювання, кг/брикет
1	0	0	Не стойкий	170
2	200	1	Не стойкий	300
3	300	1	Не стойкий	325
4	300	2	Не стойкий	-
5	400	1	Стойкий	250
6	600	1	Стойкий	310
7	800	1	Стойкий	175

Брикетип випалені при 500-800°С добре утримують термоудар.

Контрольні запитання

1. Як можна підвищити міцність брикетів.що використовуються у металургії
- 2 Чому руйнуються брикетип в умовах зберігання у повітрі
3. Як зберігти міцність брикетів в умовах зберігання у повітрі

Лекція №16 (2 години)

Фактори активації фізико-хімічних процесів і їх використання при огрудкування металургійної сировини

Що таке механічна активація. Техніка подрібнення. Отримання феритних сумішей. Вплив подрібнення на швидкість процесів при агломерації

Реакції між твердими фазами

У зонах підігріву шихти і горіння твердого палива значний розвиток отримують реакції між частинками шихти, що відбуваються в твердій фазі. Реакції між твердими реагентами сильно відрізняються від звичайних добре вивчених реакцій в розчинах і розплавах. По-перше, в твердій фазі йдуть тільки екзотермічні реакції. По-друге, природа первинного продукту реакції не залежить від співвідношення кількостей реагентів. Так якщо співвідношення твердих реагентів CaO і SiO₂ в чотирьох різних сумішах одно 3: 1, 2: 1, 3: 2 і 1: 1, то у всіх цих випадках первинним продуктом реакції буде тільки 2CaO·SiO₂. Тільки при подальшій багатогодинній витримці з'являються кінцеві продукти реакції, склад яких відповідає складу вихідної суміші.

Таблиця 16.1

Первинні продукти реакції між твердими фазами.

Реагуючі тверді речовини	Молекулярні співвідношення в суміші	Первинний продукт
CaO + SiO ₂	3:1, 2:1, 3:2, 1:1	Ca ₂ SiO ₄
MgO + SiO ₂	2:1, 1:1	Mg ₂ SiO ₄
CaO + Al ₂ O ₃	3:1, 5:3, 1:1, 1:2, 1:6	CaO · Al ₂ O ₃
MgO + Al ₂ O ₃	1:6, 1:1	MgO · Al ₂ O ₃

Першим продуктом виявляється речовина з найменшою молярної теплою плавлення і мінімальною поверхневою енергією. При агломерації час перебування шихти в зоні високих температур обчислюється кількома хвилинами. У цих умовах природа вторинних і остаточних продуктів цієї взаємодії не має ніякого значення. Таким чином, між будь-якою парою реагуючих речовин в загальному випадку може виникнути лише одна, цілком певна речовина.

Реакції в розчинах і розплавах протікають відповідно до хімічної спорідненості. У твердій фазі це правило не виконується і вирішальним фактором є наявність безпосереднього контакту реагуючих речовин. Стосовно до умов агломерації ця особливість призводить до таких наслідків. Офлюсованих шихта складається головним чином з гематиту, вапна і кварциту. Хімічна спорідненість CaO до SiO₂ майже в 2 рази вище, ніж CaO до Fe₂O₃. У твердій фазі ця обставина не грає істотної ролі. В даному випадку основна маса шихти складається з Fe₂O₃, а кількості CaO і SiO₂ невеликі. В результаті число контактів CaO і SiO₂ мало. Тому в твердій фазі утворюється головним чином ферити кальцію.

Серед компонентів аглошихти є і такі речовини, які зовсім не реагують між собою. Наприклад, гематит не реагує з кремнеземом. Магнетит не вступає у взаємодію з CaO. З цього випливає, що при спіканні офлюсованих шихти, до складу якої входить магнетит, окислювальні умови сприяють утворенню феритів Ca в твердій фазі. Коли спікається неофлюсована шихта, провідну роль відіграє реакція

$$3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + 2\text{CO} = 3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$$

Окислювальна атмосфера не сприяє утворенню фаяліта в твердій фазі, тому що під впливом кисню магнетит переходить в гематит, який не реагує з SiO₂.

При спіканні неофлюсованої шихти в твердій фазі йде утворення фаяліта. Якщо спікається гематитові шихта, то утворення фаяліта неможливо до тих пір, поки не пройде відновлення гематиту до магнетиту. Це впливає з того, що гематит не реагує з кремнеземом в будь-яких умовах і за будь-яких видержках. Іншими словами, утворенню фаяліта в твердій фазі сприяє відновна атмосфера.

У офлюсованих шихті найбільше число контактів припадає на контакти між CaO і Fe₂O₃. Крім того, реакція між CaO і Fe₂O₃ йде значно швидше інших реакцій, що протікають у твердій фазі. Температура початку цієї взаємодії нижче температур початку взаємодії між CaO і SiO₂, Fe₃O₄ і SiO₂. Отже, в рівних умовах в офлюсованих шихті в ході реакції між твердими фазами переважно йде утворення феритів Ca. Оскільки продукт відновлення гематиту магнетит не реагує з CaO, утворенню фериту Ca в твердій фазі сприяє окислювальна атмосфера.

Одним з варіантів вирішення завдань в області агломерації є підготовка спеціальних сумішей з відходів металургійного виробництва шляхом їх механічної активації. Мета пов'язана з активацією процесів, що обумовлюють формування структури окускованих офлюсованих залізородних матеріалів і їх використання для активації відновних процесів. До них відносяться високотемпературне спікання при агломерації і випалюванні окатишів, що включають реакції в твердій фазі, утворення розплаву і формування кінцевої структури, в тому числі такої, що містить твердий вуглець.

Спікання починається на ділянці контактної поверхні твердих речовин. Утворення первинних з'єднань визначається умовами протікання хімічних реакцій у твердій фазі, які утворюють той чи інший продукт. Для завершення будь-якої хімічної реакції потрібен певний час, причому одні реакції йдуть швидко, інші - повільно.

Основні хімічні процеси при огрудкуванні відбуваються за участю декількох фаз, тобто протікає гетерогенна реакція. В ході реакції витрачаються реагуючі речовини і утворюються нові.

Гетерогенна реакція протікає на поверхні розділу фаз, що реагують, і її можна прискорити, збільшивши розміри цих поверхонь шляхом подрібнення. Реагуючі речовини поблизу поверхні, на якій відбувається реакція, витрачаються і тоді реакція сповільнюється. Каталізатори можуть прискорити гетерогенну реакцію.

Розглянуті основні принципи здійснені в процесах окусування залізородних матеріалів шляхом застосування різних технологічних прийомів і пристроїв. Це відноситься до стадії підготовки вихідних матеріалів по крупності шляхом дроблення і просіювання, співвідношення компонентів шихти шляхом дозування, змішування і огрудкування, де створюється контактна поверхня. На цій стадії, можна проводити попередню обробку - активування вихідних речовин з метою інтенсифікації хімічних реакцій.

У початковій стадії спікання частки припікаються є одна до одної зі збільшенням площі контакту. На другій стадії відбувається подальше збільшення площі контакту між частинками з утворенням безперервної порової і твердих фаз. На заключній стадії спікання існує безперервна тверда фаза з ізольованими порами і зменшенням їх числа і об'єму, що забезпечує ущільнення системи.

Рушійною силою спікання є надлишкова вільна енергія вихідних матеріалів. Інтенсивне протікання процесу забезпечується для частинок з більшою питомою поверхнею і дефектністю [3].

При агломерації і випалюванні окатишів утворюються в твердій фазі з'єднання, що в подальшому, при розплавленні визначають інтенсивність формування розплаву і його властивості. У попередніх дослідженнях для підвищення ефективності процесу спікання в твердих фазах використані кінетичні фактори: тоніна помелу реагуючих речовин, час їх контакту, хімічний склад сумішей, добавка речовин, що сприяють прискоренню або уповільненню реакцій, температура реакцій.

Залізородні офлюсовані шихти, представлені багатокомпонентною дисперсійною системою, що включає оксиди заліза, кремнію, кальцію, магнію, алюмінію, мають значну надлишкової поверхнею енергії і градієнтами концентрації за об'ємом, що при існуючих режимах термічної обробки створює умови для протікання реакцій у твердій фазі.

Дослідження агломераційних систем після твердофазного спікання показують, що продуктом його є переважно ферити кальцію. Пояснення цьому експериментальному фактом, вперше, дано професором Вегманом Е.Ф. і полягає в наявності великого числа контактів між оксидами кальцію і заліза. В агломераційному процесі при наявності відновної атмосфери можливий розвиток реакції утворення фаяліта.

Разом з тим, незважаючи на очевидну справедливість твердження проф. Вегмана спостерігається широкий спектр кількісної зміни змісту феритів кальцію в зоні твердофазного спікання агломерату. Такі фактори як основність, крупність вихідних компонентів, особливо руди і вапняку істотно змінюють концентрацію феритів кальцію після твердофазного спікання.

З опублікованих експериментальних даних випливає, що міцна структура офлюсованого агломерату та обкотишів формується за участю железокальцієвого оксидного розплаву, відповідного складу однокальцієвого фериту.

Беручи до уваги високу швидкість утворення феритів кальцію в твердій фазі, розроблений спосіб інтенсифікації твердофазових реакцій утворення феритів кальцію при агломерації і випалюванні окатишів шляхом попереднього спільного подрібнення гематитмістячих та вапномістячих матеріалів. Спільно подрібнена суміш отримала назву - ферритної суміші, яка вводиться в шихту в якості окремого компонента.

Робота руйнування для дрібних частинок зростає зі зменшенням їх розміру.

Після механічної активації суміші карбонату кальцію і гематитмістячої речовини реакція початку декарбонізації знижується на 50-70°C. Крім цього, активування цієї суміші призводить до різкого збільшення продукту цієї реакції - феритів кальцію.

Такий ефект послужив підставою для розробки технології отримання феритної суміші - продукту спільного подрібнення вапняку з гематитмістячими залізородними матеріалами і її використання для інтенсифікації процесів агломерації та випалу окатишів і поліпшення їх металургійних властивостей. У цих роботах підкреслюється, що склад суміші вибирається відповідно до стехіометричним співвідношенням компонентів. Тісний контакт, що утворюється в процесі спільного подрібнення між речовинами, що реагують забезпечує рівномірний розподіл в об'ємі шихти і досягнення високого ступеня завершеності твердофазних реакцій завдяки активації поверхні зерен і прискоренню хімічних реакцій.

Так в результаті твердофазного спікання вміст феритів кальцію досягав 40%. Однак при розплавленні їх кількість в кінцевій структурі знижувалося до 4-6% в результаті обмінних реакцій між феритний розплавом і кварцом. У зв'язку з цим представляє науковий і практичний інтерес аналіз можливостей збереження феритів кальцію в зв'язці в кінцевій структурі агломерату. Ферити кальцію значно покращують металургійні властивості агломерату та обкотишів.

Зазначені вище особливості відбуваються під впливом механічної активації в твердих тілах процесів - виникнення локальних розігрівів і поява активних частинок на поверхні твердого тіла, прискорення процесів об'ємної і поверхневої дифузії, розвинена поверхня - є умовами, що сприяють протіканню гетерогенних процесів. Для них характерні виникнення певних зон, що містять всі ж велике число зерен, в яких здійснюється реагування. У неоднорідно реагуючих системах з'являється характерний параметр - ширина реакційної зони, пов'язана з розміром зерен і механізмом ініціювання реакції.

Контрольні запитання

1. Що таке механічна активація
2. Як взаємодіють гематит та кварцит
3. Який вирішальний фактор впливає на реагування компонентів у твердій фазі
4. Що треба робити щоб гематит прореагував з кварцитом

Лекція №17 (2 години)

Механічна активація компонентів шихти при отриманні окатишів

Дослідження ефективності використання композитної сполучною добавки бентоніт целюлоза при виробництві окатишів. Показники якості сирих окатишів. Дослідження процесу сушіння окатишів. Випал окатишів і їх металургійні властивості.

17.1 Активування процесу сушіння залізородних окатишів.

Тема лекції стосується промислового експерименту. Вода в окатиш потрапляє для скріплення частинок концентрату. Існуючі модельні уявлення про руйнуванні окатишів при інтенсивній сушці засновані на якісних закономірності шляхів реалізації надлишкового тиску водяних газів.

На практиці інтенсивному сушінню окатишів передують періоди перезволоження і подальшого, більш «м'якого» сушінні, тобто в інтенсивні умови окатиші потрапляють вже підсушеними. Структура перезволоженого і потім підсушеного окатишу і характер розподілу вологи в ньому будуть впливати на його поведінку в інтенсивних умовах сушіння. При нагріванні таких окатишів, вода перетворюється в пар і в окатишів створюється надлишковий тиск, який викликає зростання поточних напруг в окатишів.

Умовою руйнування окатишів в будь-яких умовах, і в процесі сушіння зокрема, є перевищення діючими напруженнями (σ_t) граничних для даної структури значень: $\sigma_t > \sigma_{пр}$.



Рис.17.1. Зміна в часі поточних напруг, що викликаються надлишковим тиском в окатишу при різних температурах сушки.

Поточне напруження визначається тиском парів води в порах окатишів, що змінюється в часі і від T . З даних, наведених на рис. 17.1 видно, що з плином часу тиск спочатку зростає, потім зменшується. Розподіл тиску по радіусу окатишів, що виникає в результаті активного випаровування вологи, змінюється також монотонно, досягаючи максимальних значень на відстані 0,5 радіуса окатишів. У міру сушіння формується суха оболонка, подальший прогрів якої супроводжується спіканням.

При сушінні діють напруги двох типів: першого типу - пов'язані з надлишковим тиском пари. Вони зосереджені на кордоні сухої та вологої зон. Другого типу - виникають внаслідок усадки сухої оболонки щодо сирого ядра. Причиною руйнування окатишів в процесі інтенсивної сушки є напруги першого типу-пов'язані з надлишковим тиском пари., тоді як напруги другого типу можуть лише визначати руйнування, створюючи дефекти в період попередньої сушки. У разі невеликих швидкостей сушіння, коли швидкість взаємної усадки різних елементів об'єму невелика, напруги, що виникають можуть не викликати появи тріщин. Тріщини в оболонці відповідно до рівня виникаючої напруги мають ширину в кілька мікрометрів. Залежно від швидкості сушіння формується або суцільна суха і напружена оболонка, або дефектна, що містить мікротріщини. Можна припустити, що руйнуванню окатишів сприяють кільцеві дефекти структури, що виникають при огрудкуванні або внаслідок перезволоження окатишів на попередніх стадіях сушки. Ці тріщини мають великий розмір і залишаються після випалу окатишів, знижуючи їх міцність.

Сирі окатиші повинні мати достатню міцність, щоб не руйнуватися при транспортуванні до випалювального агрегату, а також доброю термостійкістю, щоб не руйнуватися при нагріванні. Для цього в шихту додають бентоніт. Останнім часом набувають поширення сполучні, що містять, крім бентоніту, полімерні матеріали. До переваг таких композицій відносяться можливість зниження їх витрати, що дозволяє збільшити загальний вміст заліза в обпалених окатишах, а також участь полімеру в модифікації порової структури окатишів, в результаті чого, поряд зі збільшенням загальної пористості, зростає частка мікропор. Останні мають значно більш розвинену поверхню, відкриту для доступу, як окислювача, так і відновника.

Процес сушки окатишів залежить від пористості. Вона сприяє збереженню форми окатишів в період видалення вологи і забезпечує транспорт вологи. Процес видалення води з окатишів у процесі сушіння утруднений в силу крайньої неоднорідності, як за змістом води, так і по порової характеристиці.

Оцінюючи інтенсивність видалення води з окатишів, прагнуть вести процес так, щоб окатиші в процесі сушіння не руйнувалися. Цього можна досягти при інтенсивності сушіння на 8-13% нижче максимальної, при якій відбувається часткове або повне порушення цілісності окатишів.

У зоні сушіння вже через 30-50 секунд від початку процесу в шарі окатишів формуються три послідовні зони: сушіння, початкової перезволоження і максимального перезволоження, розміри яких залежать від гранулометричного складу окатишів і параметрів теплоносія, в тому числі і температури. Для скорочення розмірів зони перезволоження потрібно підвищувати температуру і витрату теплоносія. Підвищення цих параметрів лімітується температурою «шоку» окатишів, тобто граничною температурою руйнування окатишів. При добавках в шихту бентоніту температура «шоку» не перевищує 520 – 550°C.

Вочевидь, що підвищення цієї температури збільшить інтенсивність сушки окатишів і продуктивність агрегату. В якості комплексного сполучного для виробництва окатишів використовували суміш бентоніту з АРБОЦЕЛЬ.

17.2 Загальна характеристика натуральних целюлозних волокон - АРБОЦЕЛЬ.

АРБОЦЕЛЬ є целюлозною присадкою від порошкоподібних до волокнистих для будівельно-хімічних продуктів. Присадки АРБОЦЕЛЬ отримують з технічної целюлози, виробництво якої здійснюється з рослинної сировини.

Властивості целюлозних волокон АРБОЦЕЛЬ характеризується їх середньою довжиною від 10 мкм до 200 мкм. Щільність готового продукту - 1,1-1,3 г/см³. АРБОЦЕЛЬ є армуючою добавкою, яка дозволяє зберігати структуру гранули в широкому діапазоні зміни вологості і температури.

Величина показника водопоглинання целюлози АРБОЦЕЛЬ подібна до бентонітом і становить 300%. При взаємодії з водою АРБОЦЕЛЬ практично не набухає, його динамічна в'язкість має низькі показники і становить 1,1-1,5 мПа/с.

При мікроскопічному дослідженні визначено, що АРБОЦЕЛЬ структурно представлена волокнами мікронною товщини і довжиною близько 0,5 мм. Термічним аналізом визначено зміст основних компонентів АРБОЦЕЛІ: вуглецю - 50-55%, золи - 30-35% і близько 10-20% летючих.

17.3 Дослідження ефективності використання композиційної в'язкої добавки бентоніт-целюлоза при виробництві залізородних окатишів.

Для відтвореності результатів спікання гранулометричний склад вихідних матеріалів витримувався постійним. З цією метою матеріали були попередньо підготовлені. Залізородний концентрат пропускали через сито 3 мм. Бентоніт, концентрат і вапно сушили до постійної маси, при температурі 105 ± 5°C. Концентрат: 0-3 мм - 100% (90% фракції менше 0,071 мм). Вапняк, бентоніт - 90% фракції менше 0,071 мм.

Для порівняння показників якості окатишів в базовому досліді використовували 0,8% бентоніту. Компоненти шихти (концентрат, вапняк і зв'язуючі добавки) в заданій кількості перемішували вмішувачі, для кращого розподілу вологи зволожену і усереднену шихту перетирали через сито з осередком 2 мм. Випал сирих окатишів здійснювали в лабораторних умовах в інтервалі температур 1150 - 1270°C в промислових умовах в жорстких конвеєрах шляхом пропускання їх через всі технологічні зони конвеєрної обпалювальної машини окомковательних фабрик ВАТ «ЦГЗК».

Максимальна температура в зоні випалу при термоупрочненні окатишів була на рівні 1250-1270°C. Обпалені окатиші досліджували на міцність при стисненні, пористість, хімічний склад, а також їх відновлюваність (ГОСТ 3204 - 95).

Для порівняння показників якості окатишів в базовому досліді використовували 0,8% бентоніту. Розрахунок шихти виробляли для основності окатишів ~ 0,5 з концентрату ВАТ ЦГЗК і 0,4; 1,2 з концентрату ВАТ ІнГЗК. Склад шихти наведено в таблиці 17.1.

Показники якості сирих окатишів.

Процес отримання сирих окатишів із застосуванням органічного сполучного целюлози АРБОЦЕЛЬ протікав без відхилень від заданого режиму.

Вихід придатного класу (8-18мм) в сирих окатишах однаковий з бентонітовими окатишами. Однак слід зазначити, що вміст в сирих окатишах фракції 10-16мм із застосуванням 0,75-1,0% целюлози АРБОЦЕЛЬ вище в порівнянні з бентонітовими окатишами за рахунок зниження виходу фракції 16-18мм. Вміст цієї фракції скоротився з 51,6% до 5,4-6,3%. Опір стиску сирих окатишів визначали за методом, заснованому на одноосьовому стисканні одиничного окатишів і визначенні статичного навантаження, при якому відбувається його повне руйнування. Міцність на удар визначали скиданням окатишів з висоти 0,5 м на сталеву плиту до повного руйнування окатишів. Показники міцності визначали як середнє арифметичне за результатами випробувань 10 окатишів. Зі збільшенням кількості органічного сполучного від 0,5% до 1,0% масова частка вологи в окатишах підвищується незначно (на 0,05 - 0,10%), а в порівнянні з бентонітовими окатишами вона вище на 0,1-0,2 %.

Міцність сирих окатишів на удар (число скидань) зі збільшенням кількості органічного сполучного АРБОЦЕЛЬ (від 0,5% до 1,0%) зростає з 3,65 скидань до 4,60 скидань. Міцність на стиск сирих і сухих окатишів зі збільшенням кількості органічного сполучного АРБОЦЕЛЬ практично не змінюється і становить 9,4-10,7Н/окат.

При добавці в шихту суміші (0,8% бентоніту + 1,0% сполучного АРБОЦЕЛЬ) сполучних добавок, властивості міцності як сирих, так і сухих окатишів підвищуються і складають: на скидання 6,05 разів; на стиск сирих і сухих, відповідно, 11,5 і 28,0 Н/ок.

17.4 Дослідження процесу сушіння окатишів.

В подальшому були досліджені властивості окатишів при сушінні. Зокрема представляв інтерес визначення тривалості сушіння і температури сушіння, при якій сирі окатиші руйнувалися.

Дослідження проводили в такий спосіб. Отримані фракції сирих окатишів змішували пропорційно їх виходу з тарельчатого гранулятора. Отриману таким чином пробу завантажували в чашу висотою шару 70 мм і піддавали сушці послідовно через 50°C при температурах в інтервалі 300-700°C Температура теплоносія (продукти горіння природного газу) була прийнята рівною температурі на вході в верхній шар окатишів. Швидкість фільтрації повітря через шар окатишів становила 1,0-1,2 м/с.

Дані дослідження показали, що окатиші не руйнуються при температурі сушіння 700°C.

У процесі сушіння АРБОЦЕЛЬ сприяє більш інтенсивному видаленню вологи в сирих окатишах, ніж неорганічне сполучна - бентоніт. Так при інших рівних умовах при температурі теплоносія 250°C і швидкості його фільтрації через шар окатишів рівній 1,2 м/с повне видалення вологи в окатишах добавкою АРБОЦЕЛЬ на 27,3% менше, ніж для бентонітових окатишів.

17.5 Випал окатишів і їх металургійні властивості

У таблиці 17.2 наведені показники міцності окатишів на стиск в залежності від температури випалу.

Дані таблиці 17.2 дозволяють зробити висновок, що в інтервалі температур випалу 1200-1270°C окатиші з добавкою органічного сполучного АРБОЦЕЛЬ мають властивості міцності, які відповідають вимогам подальшого металургійного переробу.

Аналіз обпалених окатишів при обробленні пробників показав відсутність зруйнованих окатишів (дрібниці). Проведена оцінка тріщинуватості окатишів показала її зниження з 10% для базових (бентонітових) до 5% для експериментальних (тобто тріщини не були виявлені у 90% базових окатишів і 95% окатишів на органічному сполучному АРБОЦЕЛЬ). Це свідчить про підвищення термоустойчивости окатишів в процесі сушіння при добавці целюлози АРБОЦЕЛЬ. У цьому процесі добавка АРБОЦЕЛІ виконала роль армуючої складової, яка забезпечувала збереження міцності окатишів при інтенсивній сушці

Середні фізико-хімічні та металургійні властивості окислених і відновлених окатишів наведені в таблиці 17.3, та 17.4.

Таблиця 17.2 - Зміна міцності на стискання окатишів в залежності від температури випалу, кількості і типу сполучного

№ п/п Дослідду	Кількість і тип сполучного связующего	Температура випалу, С					
		1150	1180	1200	1220	1240	1270
		Міцність, кг/ок.					
1	0,8 % бентоніту	140	162	250	283	330	350
2	0,5 % «Арбоцель»	194	218	312	375	393	494
3	0,75 % «Арбоцель»	192	234	374	408	376	405
4	1,0% «Арбоцель»	110	151	245	296	279	364
5	0,8 % бентоніту + 1,0% «Арбоцель»	138	171	301	328	358	426

Таблиця 17.3

Середній хімічний склад обпалених окатишів.

	Склад шихти				Хімічний склад, %					Основ- ність, Д.ед.
	Концентрат, %	Вапняк, %	Бентоніт, %	Целлюлоза «Арбоцель», %	Fe _{общ.}	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	
1	94,85	4,35		-	63,60	2,50	2,17	0,63	5,52	0,51
2	94,15	0,8		0,50	64,00	2,27	2,18	0,49	5,36	0,50
3	94,90	-			64,00	2,23	2,18	0,56	5,36	0,51
4	94,65	4,35	-	-	63,89	2,20	2,18	0,60	5,38	0,51
5	93,85	4,35	0,80	1,00	63,55	2,60	2,18	0,63	5,55	0,51

Середні показники якості обпалених і відновлених окатишів.

п/п	Найменування показників	Бентоніт - 0,8 %	Тип сполучного і його кількість			
			Целлюлоза			Смесь 0,8 % бентоніта + 1,0% «Арбоцель»
			0,5 %	0,75 %	1,0%	
1	Температура випалу, °С	1270	1270	1270	1270	1270
2	Міцність на стискання, кг/ок	350	393	405	364	358
3	Стирання в барабані, міцність на удар, вихід класу +5 мм, %	94,6	94,8	95,4	94,2	94,0
	Стираємість, вихід класу -0,5 мм, %	4,2	3,7	3,2	3,9	3,8
4	Пористість, %	24,5	24,6	26,3	29,0	28,3
	Показники при відновленні по ГОСТ 3208-95					
	Максимальна набухання, %	8,2	8,3	7,8	8,4	8,4
	Ступінь відновлення при максимальному набуханні, % по ГОСТ 3204-95	44,2	35,8	36,3	37,1	34,1
	Швидкість відновлення при 40 % (dr/dt), О ₂ /мин	0,80	0,86	0,95	1,06	1,03
	Ступінь відновлення при 1100°С, %	78,6	82,1	89,4	94,9	93,3
	Міцність відновлених окатишів, кг/окат	98,6	112,4	118,9	110,1	115,3

З даних таблиць 17.3. і 17.4. слід, що при повній заміні в шихті бентоніту целюлозою АРБОЦЕЛЬ вміст заліза в обпалених окатишах збільшується на 0,29 - 0,40%, що пов'язано зі зниженням витрати бентоніту. В цьому випадку АРБОЦЕЛЬ виконує роль не тільки армируючого компонента, а й замітника бентоніту. Міцність обпалених і відновлених окатишів з використанням органічного сполучного в кількості 0,5 - 1,0%, вище в порівнянні з бентонітовими окатишами.

Три основні показники: ефективна в'язкість бентонітової суспензії, показники набухання і водопоглинання (число Енслін) симбатно відображають властивості сполучного і його роль в формуванні якісних показників сирих окатишів. Розроблені підходи до вибору складу бентоніту і його властивостей, заснованих на систематизації реологічних властивостей сполучних дозволили істотно підвищити ефективність його використання в шихті для огрудкування. Однак необхідність значних доз (0,5-1,0%) призводить до зниження вмісту заліза. Іншим аспектом, що стримує ефективність використання бентоніту, є його слабка відносна роль у формуванні порової структури окатишів. Останнє значною мірою визначає як закономірності окислення окатишів при їх випалюванні, так і відновлення при подальшому металургійному переділі.

Тому перед дослідниками постає завдання - пошук нових типів сполучних, що впливають на структуру та властивості окатишів. Одним з етапів її вирішення з'явилися пропозиції по використанню полімерних матеріалів в якості сполучного.

Так, в умовах Оскольського металургійного комбінату були проведені лабораторні та промислові випробування полімерів типу Floform в якості сполучного. Поряд із загальним підвищенням вмісту заліза в обпалених окатишах, погіршилися властивості сирих окатишів і показники роботи обпалювальної машини.

Було випробувано 5 полімерів, в тому числі і Peridur, у суміші з бентонітом. В результаті проведення лабораторних і дослідно-промислових досліджень виявлено позитивний вплив бентоніто-полімерних сполучних на структуру і якісні характеристики окатишів, проведена систематизація різних полімерсодержащих сполучних по їх ролі в формуванні якості окатишів. Визначено оптимальне дозування бентонітополімерної композиції в складі шихти (0,35-0,40%) з метою виведення з процесу частини бентонітової порошку з одночасним забезпеченням заданих якісних характеристик окатишів. При цьому оптимальна кількість полімерної складової в шихті становить 0,010-0,012%.

Розроблені підходи до вибору сполучних і їх властивостей, заснованих на систематизації реологічних властивостей сполучних, зокрема на показниках ефективної в'язкості і набухання, а також модельних уявленнях про механізми взаємодії бентонітової суспензії в суміші з полімерними складовими, з частинками залізородного концентрату, дозволили істотно підвищити ефективність його використання в шихті для огрудкування. Разом з тим не вирішується одне з основних питань технології теплової обробки окатишів - підвищення ефективності сушіння сирих окатишів.

Необхідно відзначити, що в наведених роботах відсутні відомості про вплив цих сполучних на кінетику сушіння окатишів і температуру шоку, визначальну температуру сушки окатишів і яка є одним з факторів активації цього процесу.

Тому при отриманні частково відновленої шихти важлива не загальна ступінь відновлення, зазвичай оцінюється відношенням кількості забраного при відновленні кисню шихти до первісного його змістом, а ступінь металізації - відношення металевого заліза до всього залозу шихти. З цієї точки зору металізованих шихта краще, ніж частково відновлена. Тому завдання ефективності металізованих матеріалів є перш за все економічної і визначається співвідношенням витрат печі при їх отриманні і вигод при їх проплавку.

До основних складових цього завдання належить оптимальна ступінь металізації, сумарний витрата відновника на отримання і проплавку металізованих матеріалів, тип і ціна відновника, продуктивність агрегатів.

Використання в доменній шихті матеріалів з високою (80% і більше) ступенем металізації навряд чи можна вважати вигідним. З ростом цієї величини різко збільшуються витрати на отримання металізованих шихти, падає ефективність їх проплавку. Ймовірно, оптимальної слід вважати таку ступінь металізації, при якій витрати на виробництво металізованих матеріалів ще не великі, а доменний процес вже значно інтенсифікується. Ця величина лежить в межах 30-50%.

Контрольні запитання

1. За рахунок чого руйнуються окатиші при сушінні
2. Яка температура шоку для окатишів на бентонітній зв'язці
3. Як визначається міцність окатишів.

Лекція №18 (2 часа)

Шляхи підвищення міцності залізорудного агломерату.

Огляд методів зміцнення агломерату при відновленні агломерату. Зміцнення агломерату за рахунок формування тепло ізолюючого шару при отриманні агломерату.

Оцінка металургійних властивостей агломерату займає в даний час важливе місце в системі контролю якості рудних складових шихти доменної плавки. Результати комплексної оцінки властивості агломерату можуть бути використані для управління, як технологією виробництва агломерату, так і технологією доменної плавки. К якості агломерату пред'являються жорсткі вимоги. Він повинен мати достатньо високи показники міцності і відновлюваності, високий вміст заліза, рівномірний гранулометричний і хімічний склад, високу температуру початку розм'якшення і вузький інтервал переходу з твердого стану в рідкий, мінімальний вміст шкідливих домішок. Ряд вимог к якості шихти має протирічливий характер, так, наприклад, підвищення відновлюваності приводить до зниження його міцності і тому необхідно оптимізувати ці якості

Міцність – складна, багатогранна властивість матеріалу, що складається зі сукупності його частних видів. Це міцність на розчавлювання, на скидання, на удар, на статичний і динамічний изгіб, на стирання. При відновленні на аглоленті міцність малоістотна, применительно до доменної печі необхідно враховувати усю сукупність показників міцності.

Міцність, поряд з відновлюваністю, відноситься до основних металургійних якостей залізорудних матеріалів, що використовуються у доменній плавці. Обидві характеристики є важливими аспектами якості сировини, але уваги їм приділяється неоднакове. З-за високої долі дрібниці, що виникає в ході виробництва, грхочіння, переважань і переробки оку скованої сировини, на першій план вишла його міцність. Тому проблемі підвищення міцності залізорудної сировини приділяється значна увага.

Однією з переваг агломерації є глибокій розвиток рідко фазного спікання, що робить її самим високовиробничим і расповсюдженим технологічним процесом окускування, і дозволяє отримувати міцний агломерат. Інтенсифікація рідко фазного спікання може бути досягнута як удосконаленням теплових умов ведення процесу, так і удосконаленням підготовки шихти і зміною послідовності протекання фізико-хімічних процесів, включаючи введення різноманітних додавань.

На формування структури агломерату великий вплив робить процес його охолодження. Як відзначають деякі автори, при швидкому охолодженні придатного агломерату, внаслідок того, що безперервно просмоктується повітря, утворюються скловидні речовини, які мають підвищену хрупкість і силу цього знижують міцність агломерату. Причому в більшій мірі при цьому страждає верхній шар агломерату, і тому він утворюється менш міцним. Для отримання більш міцного агломерату процес охолодження рекомендується вести повільно.

Поліпшення температурно-теплових умов спікання, що призводить до змінення якості агломерату, можна здійснювати путем модернізації запалювання і застосування попереднього підігріву і додаткового підігріву. Нагрів шихти до 700-800°C ведеться шляхом просмоктування гарячих газів нейтрального або слабо відновлювального характеру, для виключення запалювання твердого палива. Безпосередньо за нагрівом ведуть запалювання шихти, і далі спікання за звичайною технологією. В ході підігріву шихти до до 700-800°C робиться сушка, дегідратація і наступна декарбонізація шихти, а також часткове відновлення оксидів заліза.

Процес запалювання шихти є важливим елементом температурно - теплового режиму агломерації. Ця стадія агломерації характеризується тривалістю і темпера трой запалювання. Довгий час намагалися максимально скоротити тривалість запалювання і вести його при низьких температурах (~1000°C), побоючись зниження продуктивності машини. Але в останній час була показана хибність цих побоювань і зараз температури запалювання підняти до 1200-1300°C, а час запалювання складає ~1-1,5мин. Однак даже при правильному запалюванні, спостерігається коливання міцності агломерату по висоті шару, пов'язані з неоднаковими тепловими умовами обробки верхніх і нижніх горіхонтів шару. Нижні шари спеку отримують більше тепла з-за рекуперації від верхніх шарів. Крім того, в верхньому шарі відбувається більш різке загартовування спеку, т.к. за етапом високотемпературного горіння відбувається охолодження хлодним повітрям. З метою вирівнювання температурно-теплових умов і якості агломерату почали применят додатковий обігрів. З аналізу робіт по утилізації і додаткового обігріву робиться висновок, що оптимальним режимом додаткового обігріву є сідаючий: температура газу-1200°C, а тривалість – 17% від загальної тривалості процесу. При цьому поліпшується якість агломерату в верхніх шарах і економиться до 20-22% палива. На деяких підприємствах запалювальні горн реконструюють таким чином, щоб можна було плавно знижувати температуру верхнього шару агломерату з метою підвищення його міцності.

В роботах відзначається, що мінералогічний склад агломерату визначається не тільки складом шихти, але й процесом спікання: при однаковому хімічному складі змінення параметрів процесу призводить до утворення цілковито різного по мінералогічному складу агломерата. Важливою характеристикою шихти є його основність, а головним технологічним параметром процесу – витрата палива. Підвищення основності шихти визиває утворення сілкатів кальці, залізокальцієвих олівінів і, нарешті, феритів кальцію. Підвищення витрати палива, утворюючи відновлювальні умови, призводить до утворення магнетитів і залізокальцієвих олівінів. При спіканні неофлюсованного агломерату з криворіжської руди підвищення витрати вуглецю, утворюючи умови відновлення, різко знижує кількість гематиту і збільшує кількість магнетиту, що продуктом відновлення гематиту. Подальша витрата палива призводить до зниження магнетиту в агломерате, т.к. в результаті його

відновлення утворюються залізкокальцієві олівіні і вюстит. Поступово знижується кількість кварцу, т.к він, реагую з оксидами заліза, переходить в олівіні, головним чином в фаяліт

При спіканні офлюсованого агломерату, хоча вміст гематиту і магнетиту змінюються змінюються

Зміна основності агломерату призводить к різким змінам його мінералогчного складу – підвищується вміст феритів і силікатів кальцію. При нормальній витраті вуглецю 4-6% с підвищенням основності вміст магнетиту і гематиту знижується за збідненнявности содержание магнетита и гематита снижается из-за обеднения шихты и соединения гематита в ферриты кальция. Утворення фаяліту (принизький основності) і залізкокальвих олівінів поступово скорочується і при основності 2,5 їх вже не спостерігається, т.к кремнезем зв'язується в силікати кальцію. Силікати кальцію утворюються при основності 0,5, потім їх вміст безперервно збільшується до 20-30% в залежності від складу порожньої породи. Нарешті, феррити кальцію з'являються при основності 1,5. Потім умови їх утворення безперервно поліпшуються і при основності 5, їх може бути в е 20-40%.

Самим міцним мінералом, крім гематиту і магнетит, є ферит кальцію, але він в доменних агломератах практично не міститься, а в агломератах для сталеплавильного виробництва його багато.

Загально відомо, що найбільшу потребу в теплі зазнають верху горизонти спікаемого шару, отже, у них має миститься велика кількість твердого палива в зрівнянні з нижніми горизонтами.

В деяких роботах відмічається, що високотемпературний підігрів шихти до 700°C і вище сприяє зниженню витрати кокосової дрібноти на 50%. Реалізація технології спікання з використанням двохшарового завантаження (верхній шар – підігріта шихта, нижній – сира) дозволяє зменшити потребу у теплі на попередній підігрів шихти на 10-50% (в залежності від співвідношення висот верхнього и нижнього шарів) за рахунок утилізації тепла газі, що відходять з нижнього шару.

Зниження концентрації кисню від 4,6 до 2,4% у горновому газі в період зовнішньої теплової обробки шару супроводжується збільшенням виходу придатного агломерату. Це пояснюється інтенсифікацією рідкофазного спікання у верхній треті аглопирога, що виникає в разі різького підвищення температури у спікаемому шарі при допалюванні в ньому палива, після припинення дії зовнішнього джерела тапла. При такому поясненні логічно припустити, що ще кращі умови спікання будуть утворюватись приповної відсутності кисню в теплоносії і при наявності в ньому оксиду вуглецю.

Результати рентгеноструктурного аналізу навели, що придослідженних режимах зовнішньої теплової обробки спікання супроводжується частковим відновленням оксидів заліза і подальшому окисленню приохолодженні спеку. Утворення значної кількості двошвалентного заліза, забезпечує зниження температури плавлення шихтових матеріалів, сприяє інтенсифікації рідкофазного спікання після припинення дії зовнішнього джерела тепла – в перехідному періоді агломерації. Крім того, вуглець, що залишився у шарі, нагрітий до температури займання, інтенсивно стгоряє в потоці повітря, забезпечує теплом спікання у перухідному процесі. Додатковим джерелом тепла є і низші окиди заліза. Усе це сприяє покриттю дефіциту тепла и підвищенному рівню спікання.

Таким чином, обробка шару теплоносієм з відновлювальним потенціалом забезпечує інтенсифікацію рідкофазного спікання і збільшенню виходу придатного агломерату.

На каф. ТМП і Х було проведено дослідження способу укладання спікаємої шихти на міцність отриманного агломерата.

Було досліджено вплив укладання на шар аглошихти додаткового теплоізолюючого шару, котрий буде охороняти верхній шар аглошихти від швидкого охолодження потіком повітря. В наслідок чого, повинно зменшитись утворення скловидних речовин і підвищитись міцність верхнього шару аглопирога.

Для цього було проіведено 2 спікання. Перше стандартна шихтовка для отримання залізородного офлюсованого агломерату Друге спікання аналогічне першому, але перед запалюванням шихти на неї вкладався шар, що складався із звороту фракції 3-5мм і твердого палива фракції 0-1мм, у співвідношенні 94:6 відповідно і робиться запалювання шихти.

Функція теплоізолюючого шару полягає у наступному. При запалюванні паливу у цьому шарі відбувається нагрів звороту цього шару, і коли просмоктується холодне повітря, то його охолоджуюча дія припадає не на отриманий пиріг агломерату, а на цей теплоізолюючий шар, а оскільки холодне повітря попадає на придатний агломерат з якого складається зворот, в якому відбулися усі реакції, то його охолодження не призводить до появи скловидних фаз які рхміцнюють агломерат. В подальшому підігрите повітря опадає на шар отриманого пирога і його охолоджуюча дія менша, внаслідок чого отримується менше скловидних фаз, отже, верхня частина пирога отримується більш міцною.

Випробування проводилось на агломераційному стенді з площею спікання 0,005м². Проводилось два спікання – спосіб за прототипом і запропонований спосіб. В процесі підготовки аглошихти шихтові матеріали дозувалися з точністю ±0,1% від заданого складу. На тарілковому грануляторі проводився процес огрудкування вихідної аглошихти. Аглошихта після її огрудкування засипалась в лабораторну аглочашу. Потім проводилось її запалювання за допомогою газової горілки на протязі однієї хвилини. Розрядження, необхідне для проведення процесу спікання складало біля 500мм водяного стовпа.

Отримані результати спікання по способу за прототипом та по запропонованому способу наведені в таблиці 18.1.

Таблиця.18.1

Параметр процесу	Спосіб за прототипом	Запропонований спосіб
Витрата матеріалів на спікання, %:		
Залізна руда фракції -5мм	35	35
Залізородний концентрат, фр.-1мм	15	15
Паливо фракції 0-1мм	6	6
Вапняк фракції 2-3мм	19	19
Зворот фракції -5мм	25	25
Усього шихти на спікання, г	1500	1500
Теплоізолюючий шар, г:		
Зворот фракції 3-5мм	-	200
Паливо фракції 0-1мм	-	12
Маса спеку,г	1380	1420
Міцність по фракції +5мм, %	90,2	95,7

Таким чином, за результатами спікання встановлено, що завдяки використанню (створенню) двокомпонентного додаткового тепло ізолюючого шару, надається можливість підвищити якість придатного агломерату.

Контрольні запитання

1. За рахунок чого зменшується міцність верхнього шару аглопирога
2. Як взаємодіють гематит та кварцит
3. Який вирішальний фактор впливає на реагування компонентів у твердій фазі
4. Що треба робити щоб гематит прореагував з кварцитом