

НАУГЛЕРОЖИВАНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКТОРЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ

Запорожская государственная инженерная академия

Досліджено процес науглецювання заліза СО-вмісними газами у реакторі з киплячим шаром. Установлено оптимальні параметри процесу науглецювання окалини та залізорудного концентрату.

Исследован процесс науглероживания железа СО-содержащими газами в реакторе с кипящим слоем. Установлены оптимальные параметры процесса науглероживания окалины и железорудного концентрата.

Введение. Получение науглероженного железосодержащего сырья в качестве материала металлургического назначения в крупномасштабных объемах заставляет искать пути оптимизации условий процесса получения этого ценного продукта. На сегодня из всего многообразия технических решений влияния на динамическое состояние слоя материала в реакторе (кипящий слой, виброкипящий слой, фонтанирующий слой, вибрационное воздействие, электромагнитное воздействие и т.д.) наиболее простым и дешевым способом является использование кипящего слоя.

Анализ практических данных и достижений. Ранние исследования по изучению поведения кипящего слоя при взаимодействии газов с металлом-катализатором, были посвящены, в основном, восстановлению оксидной фазы [1,2].

Химические реакции газов с железом и его оксидами в кипящем слое совершаются в довольно простых физических условиях. Вследствие развитой контактной поверхности эффекты диффузии газа в объеме, окружающем частицу, не влияют на скорость реакции, а температура частиц немного отличается от температуры газа. Вследствие быстрого движения частиц температура слоя выравнивается. Скорость реакций науглероживания для частиц руды крупностью 1,0...0,5 мм не зависит или мало зависит от их размера. В кипящем слое химический процесс обуславливается скоростью собственно химического взаимодействия веществ.

Экспериментальные данные, наряду с прямыми измерениями адсорбции, убедительно показывают, что элементарные химические акты этапов восстановления и науглероживания оксидов железа осуществляются адсорбированными молекулами газа (H_2 , CO) с образованием молекул газообразного продукта (H_2O , CO_2) также в адсорбированном состоянии. Можно полагать, что реакции восстановления-науглероживания протекают в условиях равновесия адсорбционно-десорбционных процессов, так как эти равновесия устанавливаются сравнительно быстро. Следовательно, скорость процесса определяется не концентрацией водорода и влаги или оксида и диоксида углерода в газовой фазе, а количеством адсорбированных газов. Закон действующих масс, благодаря адсорбции, как бы переходит в закон действующих поверхностей.

При взаимодействии оксидов железа с газами решающую роль играет активированная адсорбция, которая получает развитие при сравнительно низких температурах. Переход от физической адсорбции к активированной обуславливает существование интервала, в котором с повышением температуры адсорбция возрастает. В различных температурных интервалах адсорбция может зависеть от температуры по-разному даже качественно, что осложняет кинетические закономерности адсорбционно-

каталитических реакций. Естественное увеличение скорости с ростом температуры может нарушаться вследствие образования плотных железных оболочек вокруг ядер еще не прореагировавшего оксида в зернах или кристаллах руды.

При изучении влияния скорости газового потока на скорость взаимодействия газа с металлом все исследователи приходили к выводу, что увеличение скорости эффективно до некоторого предела. Данные о предельном значении скорости газового потока разноречивы, так как внешнее диффузионное сопротивление зависит не только от скорости, но и от других параметров, в частности, от размера кусков руды. Чем крупнее кусок руды, тем выше предел эффективной скорости газового потока. Кроме того, в ходе процесса покровный слой кристаллического продукта восстановления возрастает, увеличивая внутреннее диффузионное сопротивление и ослабляя роль внешней диффузии. Механизм внутренней диффузии может быть различным в зависимости от величины и характера пористости руды. Все факторы, способствующие сдвигу процесса восстановления-науглероживания железных руд из диффузионной области в кинетическую, создают благоприятные предпосылки для форсирования процесса, расширяя комплекс эффективных рычагов управления ним. Чем больше сдвинут процесс в сторону кинетической области, тем эффективнее такие факторы, как температура и давление. Зависимость скорости науглероживания оксидов железа от давления газовой фазы выражается сложными закономерностями, характер которых изменяется при переходе от одних условий к другим. В условиях, обеспечивающих кинетический режим процесса, эти закономерности определяются «законом действующих поверхностей», то есть факторами адсорбции.

Скорость процессов восстановления и науглероживания железа в общем виде зависит от следующих основных параметров: относительной скорости реагирующего газа, температуры, площади реакционной поверхности, концентрации оксида углерода в газовой фазе. В кипящем слое создаются достаточно благоприятные условия форсирования процесса по всем вышеуказанным факторам. Кинетический анализ химических реакций в кипящем слое выделяет новые возможности управления химическими процессами взаимодействия газов с твердыми телами.

Формулировка цели. Целью данной работы является определение основных условий взаимодействия и параметров процесса в кипящем слое.

Методика исследований. Для установления оптимальных условий организации нормального кипящего слоя исследовали газодинамические характеристики кипящего слоя на холодной модели с внутренним диаметром (D) реактора равным 50 мм. Изучали поведение слоя прокатной окалины размером $d = 2$ мм и концентрата $d = 0,15$ мм. Первоначальная высота слоя в неподвижном состоянии H_0 составляла 20 мм ($0,4 D$); 40 мм ($0,8 D$); 50 мм ($1,0 D$). Скорость газа, отнесенную к сводному сечению аппарата, изменяли от 0,25 до 0,75 м/с. Насыпная масса окалины и концентрата составляла соответственно 2150 и 2300 кг/м³.

В табл. 1 приведена характеристика слоя при различной исходной неподвижной его высоте.

Таблица 1 – Характеристика слоя холодной модели реактора

Исходная высота слоя, мм	Расход дутья, дм ³ /с	W , м/с	Исходная загрузка слоя, г	Высота кипящего слоя, мм	Расширение кипящего слоя, H/H_0	Поведение кипящего слоя
Окалина						
20	0,15	0,30	28,9	17...18	1,15	Начало кипения

	0,30	0,50		24...30	1,60	Отчетливо виден возвратно-поступательный характер движения частиц в слое
	0,45	0,70		25...35	2,00	Интенсивное перемешивание частиц в слое
	0,60	0,90		40...55	3,00	Кипящий слой неоднороден, с газовыми прослойками
40	0,15	0,30	34,6	25...30	1,15	Начало кипения
	0,30	0,50		35...40	1,60	Интенсивное перемешивание частиц в слое, признаки поршневого эффекта
	0,45	0,70		45...55	2,00	Усиливается явление поршневого эффекта
	0,60	0,90		65...75	3,00	Отчетливо наблюдается явление поршневого эффекта
50	0,15	0,30	45,8	33...37	1,15	Начало кипения
	0,30	0,50		45...50	1,60	Явление поршневого эффекта
	0,45	0,70		60...90	2,00	Слой неоднороден с крупными газовыми прослойками
	0,60	0,90		90...120	3,00	Слой сильно насыщен газовыми прослойками
Концентрат						
20	0,12	0,17	27,7	18...20	1,20	Начало кипения
	0,16	0,22		20...30	1,50	Однородный кипящий слой
	0,19	0,27		30...40	2,00	То же
	0,25	0,32		40...60	3,00	Наблюдается явление поршневого эффекта
40	0,13	0,17	37,0	25...28	1,20	Начало кипения
	0,16	0,22		33...50	1,50	Интенсивное перемешивание частиц в слое
	0,17	0,27		47...70	2,00	У решетки появляется газовая прослойка, явление поршневого эффекта
	0,24	0,32		65...90	3,00	Границы слоя не обозначены. Образуются комки $d = 3...5$ мм. Вынос мелких частиц
50	0,13	0,15	50,0	35...45	1,20	Начало кипения
	0,16	0,20		40...60	1,50	Слой насыщен газовыми прослойками. На решетке гранулы $d = 3...5$ мм
	0,19	0,25		60...100	2,00	Слой заполнен крупными газовыми прослойками
	0,25	0,30		-	-	Постоянный вынос всего слоя за исключением гранул

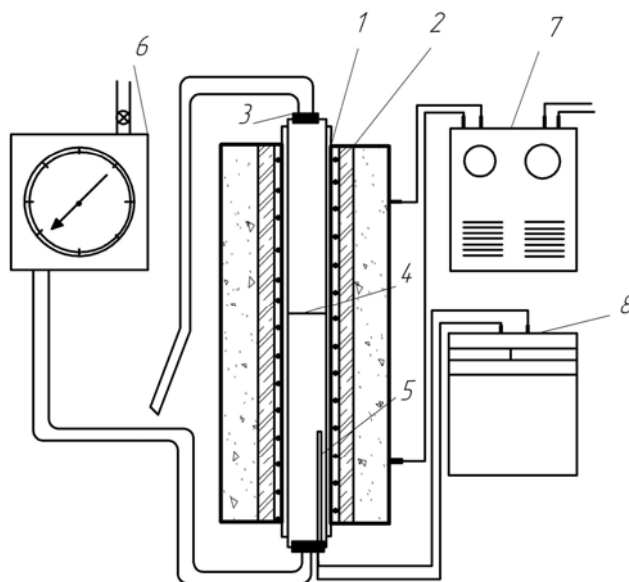
Эксперименты показали:

- критическая скорость начала кипения во всех случаях практически одинакова для данного материала;
- однородная структура кипящего слоя наблюдается только в определенных режимных условиях.

При первоначальной высоте $H_0 = 0,4 D$ однородный кипящий слой наблюдается при степени расширения $H/H_0 = 1,7...2,2$. С увеличением первоначальной высоты неподвижного слоя однородность сжиженного слоя нарушается. Уже при $H_0 = 0,8 D$ однородная структура сохраняется при очень невысоких степенях расширения слоя. Увеличение высоты неподвижного слоя до $H_0 > 1,0 D$ приводит к полной его

неоднородности по высоте. Наблюдается чередование газовых прослоек с прослойками мелкозернистого материала, то есть так называемый поршневой эффект. Такая неоднородная структура слоя весьма затрудняет его использование для проведения технологических процессов.

Действительное время пребывания газового потока в таком неоднородном слое не увеличивается, а уменьшается вследствие неравномерного контакта с частицами слоя. Однородность кипящего слоя зависит не только от первоначальной высоты неподвижного слоя H_0 и степени его расширения, но и от гранулометрического состава материала. В случае предельно мелких зерен (значительно меньших 0,1 мм) наблюдается увеличение неоднородности кипящего слоя. Особенно мелкий материал (концентрат) имеет склонность к образованию хлопьев, гранул размером до 5 мм, что существенно затрудняет поддержание нормального кипящего слоя. Следовательно, для организации нормального кипящего слоя оптимальными величинами следует считать: $H_0 / D = 0,6 \dots 0,7$; $H / H_0 = 1,7 \dots 2,2$; $d_{ср. макс} / d_{ср. мин} = 5 \dots 6$, где $d_{ср. макс}$, $d_{ср. мин}$ – средние максимальный и минимальный диаметры частицы слоя соответственно.



1 - трубчатый металлический реактор; 2 - печь сопротивления; 3 - пробка для отвода газа со смотровыми окнами; 4 - решетка со слоем катализатора; 5 - термopара; 6 - расходомер; 7 - автотрансформатор; 8 - потенциометр

Рисунок 1 – Схема установки для науглероживания железосодержащих материалов в реакторе с кипящим слоем

Интенсификации процессов в кипящем слое часто препятствует повышенный вынос частиц из слоя. Исследования на холодной модели реактора позволили установить оптимальные технологические параметры процесса науглероживания окалины и концентрата для горячей модели реактора с кипящим слоем.

Исследование процесса науглероживания железорудных материалов в кипящем слое CO -содержащими газами проводили на установке с одноступенчатым металлическим реактором, представленной на рис. 1.

Исходными железосодержащими материалами являлись железная окалина (содержание железа 72,5 %) крупностью $-2 +0$ мм и железный концентрат (содержание железа 61,5 %) крупностью $-0,15 +0$ мм. Химический состав исходных железорудных материалов приведен в табл. 2. Насыпная масса окалины для частиц среднего диаметра 0,5

мм составляла 2170 кг/м^3 и концентрата для частиц среднего диаметра $0,04 \text{ мм}$ – 2600 кг/м^3 .

Реакционный газ имеет следующий химический состав (%. об): $82...89 \text{ CO}$; $2...4 \text{ CO}_2$; $1...4 \text{ H}_2$; $1,2 \text{ O}_2$ $0,9 \text{ CH}_4$. За состоянием кипящего слоя проводили визуальные наблюдения через смотровые окна в крышке реактора.

Таблица 2 – Химический состав исходных железосодержащих материалов

Наименование материалов	Содержание, %									
	$Fe_{\text{общ}}$	Fe_3C	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Mn	Cr	P	C
Исходный концентрат	61,5	-	21,0	18,5	1,2	0,40	-	-	0,016	-
Исходная окалина	72,5	-	6,9	20,4	0,4	0,20	0,31	0,07	0,015	-

В табл. 3 приведены данные, характеризующие степень науглероживания железосодержащих материалов в зависимости от параметров процесса.

Таблица 3 – Зависимость химического состава продукта от параметров процесса

Параметры процесса		Химический состав полученного продукта, %		
Температура, °C	Продолжительность опыта, мин.	железо общее	кислород	углерод
Прокатная окалина ($72,5 \% Fe_{\text{общ}}$)				
475	80	78,9	11,8	4,90
475	110	83,5	5,2	6,70
500	90	84,4	4,4	6,58
500	120	88,3	1,3	5,48
520	70	87,1	2,5	5,47
520	110	90,3	1,4	5,28
550	80	90,9	1,0	5,00
600	110	93,6	0,8	3,45
Концентрат ($61,5 \% Fe_{\text{общ}}$)				
475	80	67,1	11	6,20
475	120	70,9	5,0	6,85
500	80	73,2	2,9	6,87
500	120	75	0,6	6,70
520	70	72,5	2,7	6,61
520	110	73,5	1,7	6,35
550	70	74,3	1,1	5,80
600	110	75,5	0,5	5,60

Было установлено, что процесс науглероживания железорудных частиц оксидом углерода в кипящем слое особенно интенсивно протекает при температуре $450...500 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как в стационарном слое – только при температурах выше $560 \text{ }^\circ\text{C}$. Интенсивный процесс тепло- и массообмена в кипящем слое ускоряет процесс науглероживания железа из руды и окалины.

Удовлетворительное науглероживание на установке достигали за $2...3 \text{ ч}$ при температуре процесса $500...520 \text{ }^\circ\text{C}$. Слипание частиц в указанном интервале температур не наблюдали.

В результате выполненного исследования получены следующие оптимальные параметры процесса науглероживания окалины и железорудного концентрата оксидом углерода в реакторе с кипящим слоем:

- температура процесса – $500...520 \text{ }^\circ\text{C}$;
- расход газа – $1600 \text{ м}^3/\text{т}$ науглероженного продукта;

- скорость газа – 0,2 м/с;
- крупность частиц руды – -2...+0 мм;

Заключение. В результате проведенных экспериментов были определены технологические условия протекания процесса науглероживания железосодержащих материалов в реакторе с кипящим слоем.

Показана принципиальная возможность получения железистого полупродукта:

- с содержанием железа около 80 %, карбида железа – 6...9 % из железорудного концентрата;

- с содержанием железа около 92 %, карбида железа – 5...8 % из прокатной окалины, – в реакторе с кипящим слоем, используя в качестве рабочего газа монооксид углерода (в том числе отходящие газы от закрытых печей для выплавки ферросилиция).

Анализ результатов проведенных исследований свидетельствует о принципиальной возможности использования бросовых отходов «большой» металлургии (прокатная окалина, ферросплавный газ) для получения ценнейшего металлургического сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юсфин Ю. С.* Новые процессы получения металла (металлургия железа) / Ю. С. Юсфин, А. А. Гиммельфарб, Н. Ф. Пашков. – М.: Металлургия, 1994. – 320 с.
2. Процессы тепло- и массопереноса в кипящем слое / *А. П. Баскаков*, Б. В. Берг, А. Ф. Рыжков, А. Ф. Филипповский. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

Стаття надійшла до редакції 19.11.2010 р.

Рецензент, проф. М.Ф. Колесник