

*д.т.н. Новохатский А.М.,  
Михайлюк Г.Д., Карпов А.В.  
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ РАЗВИТИЯ РЕАКЦИИ БУДУАРА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ АНТРАЦИТА**

*Проаналізовано ступінь розвитку реакції Будуара в доменній печі з погляду термодинаміки. Дослідним шляхом знайдена витрата антрациту на протікання реакції Будуара в робочому просторі печі. Розрахунковим шляхом визначена частка антрациту, що доходить до нижньої частини печі.*

**Ключові слова:** доменна піч, антрацит, реакція Будуара, константа рівноваги.

*Проанализирована степень развития реакции Будуара в доменной печи с точки зрения термодинамики. Опытным путем найден расход антрацита на протекание реакции Будуара в рабочем пространстве печи. Расчетным путем определена доля антрацита, доходящего до нижних горизонтов печи.*

**Ключевые слова:** доменная печь, антрацит, реакция Будуара, константа равновесия.

### **Проблема и её связь с научными и практическими задачами.**

Как известно реакция Будуара - это процесс взаимодействия диоксида углерода с углеродом кокса:



Начало данной реакции свидетельствует о начале прямого восстановления железа. Из этого следует, что начало реакции Будуара соответствует началу расхода углерода кокса на реакции восстановления железа, так как до этого оно восстанавливается газом (СО).

Применение антрацита в качестве заменителя кокса осложняется сравнительно низкой прочностью угля. Чтобы предотвратить снижение газопроницаемости коксовой насадки необходимо создать такие условия, при которых весь антрацит израсходуется на процессы восстановления оксидов железа до того, как уголь попадет в горн.

### Анализ исследований и публикаций.

Температура начала и интенсивность взаимодействия диоксида углерода с углеродом кокса зависят от степени его графитизации и пористости структуры кокса и от наличия катализаторов реакции. Исследования проб металлургических коксов показали, что эта реакция начинается при 900°C и протекает с большой скоростью при температурах 1000°C и выше.

Температуру 900°C обычно и принимают в расчетах равновесного состава газов при косвенном восстановлении FeO. При 1173 К (900°C)  $K_p = 0.47$  и  $C_{ид}^e = \frac{1}{K_{p1}} + 1 = 3,128$  моль/моль Fe. Соответственно при  $t < 900^\circ\text{C}$  косвенное восстановление оксидов железа протекает в присутствии кокса, который ведет себя в шахте печи как нейтральное по отношению к системе FeO - Fe - CO - CO<sub>2</sub> вещество[1].

Известно [1], что при  $t = 685^\circ\text{C}$  все оксиды железа должны восстанавливаться оксидом углерода или твердым углеродом с образованием нейтральной смеси газов уже не по отношению к оксиду железа, а по отношению к твердому углероду кокса. Косвенное восстановление оксидов железа до железа протекало бы с гораздо большим избытком CO, чем это требует реакция  $FeO + CO = Fe + CO_2$ , реализуемая в лабораторных условиях без твердого углерода, и при повышении температуры с 685°C до 900°C и выше концентрация CO<sub>2</sub> в нейтральной по отношению к углероду кокса газовой смеси уменьшится с 42 % практически до 0 %, т.е. при  $t > 900^\circ\text{C}$  восстановление оксидов железа косвенным путем стало бы вообще невозможным. Между тем, вюстит в шахте восстанавливается косвенным путем при температурах 850-900°C и состав печных газов приближается к равновесному по отношению к реакции косвенного восстановления FeO при отсутствии твердого углерода, а вовсе не характеризуется исчезающе малыми концентрациями CO<sub>2</sub>.

Была высказана гипотеза[2] о том, что при температурах 850-900°C печные газы исчерпали свою восстановительную способность применительно к системе вюстит - железо. И хотя соотношение CO<sub>2</sub>/CO в печных газах было несколько ниже равновесного для указанных температур, гипотеза оказалась весьма плодотворной, т.к. была блестяще подтверждена опытами с «замораживанием» действующих печей, в столбе шихты которых были обнаружены зоны скопления вюстита. Сам факт зональности восстановления не по толщине куска руды, а по высоте столба шихты, свидетельствовал о потоколимитируемом режиме восстановления на стадии вюстит - железо.

Потоколимитируемый режим восстановления вюстита означает, что степень его металлизации не зависит от кинетических условий, но полностью определяется количеством восстановителя, который достав-

ляется газовым потоком. Косвенное восстановление вюстита в шахте печи протекает в этом случае в условиях дефицита газообразного восстановителя для его полного восстановления, т.к. задолго до этого газ полностью исчерпывает свою восстановительную способность, т.е. вплотную приближается к равновесному составу, который характеризуется константой равновесия  $K_p$ .

**Постановка задачи.**

Определить степень взаимодействия и долю углерода антрацита с  $CO_2$ . Сравнить степени взаимодействия углеродов антрацита и кокса с  $CO_2$ .

**Изложение материала и его результаты.**

Углерод в природе находится в различных модификациях: графит, алмаз, карбид, лонсдейлит, фуллерены, углеродные нанотрубки, графен, аморфный углерод, уголь, техуглерод, сажа.

Углерод в коксе и антраците находится в виде аморфного углерода. Но Структура кокса является пористой, в отличие от монолитной структуры антрацита. В связи с этим поверхность взаимодействия газов с коксом является выше, чем у антрацита.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод, что динамика развития реакции Будуара и с углеродом кокса и антрацита будет отличаться.

Для оценки развития реакции Будуара обратимся к термодинамике. Константа равновесия реакции (1) равна

$$\lg K_p = \frac{9128}{T} + 0,941 \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + 9,2. \quad (2)$$

Рассчитав константу равновесия по формуле 2 для различных температур можно получить направление реакции (таблица 1).

Таблица 1 – Константа равновесия реакции  $CO_2 + 2 C \Leftrightarrow 2 CO$

T, °C	$K_p$
400	2,61E-14
500	1,12E-09
600	1,48E-06
700	0,00026
800	0,013
900	0,29
1000	3,55
1100	27,83
1200	157,33

Как видно из таблицы действительно реакция Будуара начинается при 700°C и уже активно развита при температуре 900°C и выше.

Начало реакции Будуара так же зависит от давления в системе. При высоком давлении данная реакция менее развита (рисунок 1)[3].

Зависимость равновесного состава газовой фазы от общего давления выражается следующим образом

$$P_{CO} = -\frac{K_P}{2} + \sqrt{\frac{K_P^2}{4} + K_P \cdot P} , \quad (3)$$

$$P_{CO_2} = P + \frac{K_P}{2} - \sqrt{\frac{K_P^2}{4} + K_P \cdot P} . \quad (4)$$

Установка, на которой производились исследования, схематично показана на рисунке 2. Установка состоит из емкости для пробы, в которую погружается навеска исследуемого материала, труб подачи CO<sub>2</sub> и отвода прореагировавшего газа, нагревательной печи, а также термопары для замера температуры процесса.

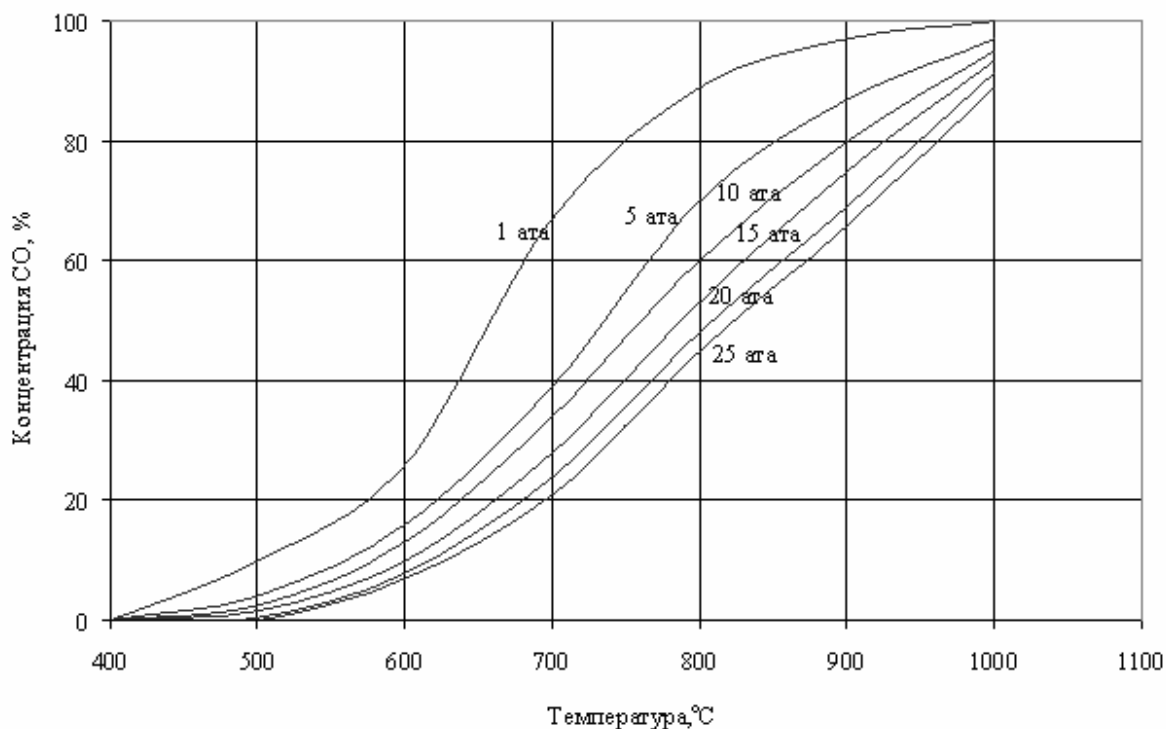


Рисунок 1 – Влияние давления на равновесный состав в системе C – CO – CO<sub>2</sub>

Принцип работы установки заключается в контроле массы пробы до погружения в контейнер и после его изъятия через определенное время. Для поддержания постоянства прохождения реакции Будуара, в установку непрерывно подается газ  $\text{CO}_2$ . Во время опыта проба антрацита нагревается до заданной температуры, за счет чего активируется процесс взаимодействия газа  $\text{CO}_2$  с углеродом, продукты реакции уходят из установки в виде смеси  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

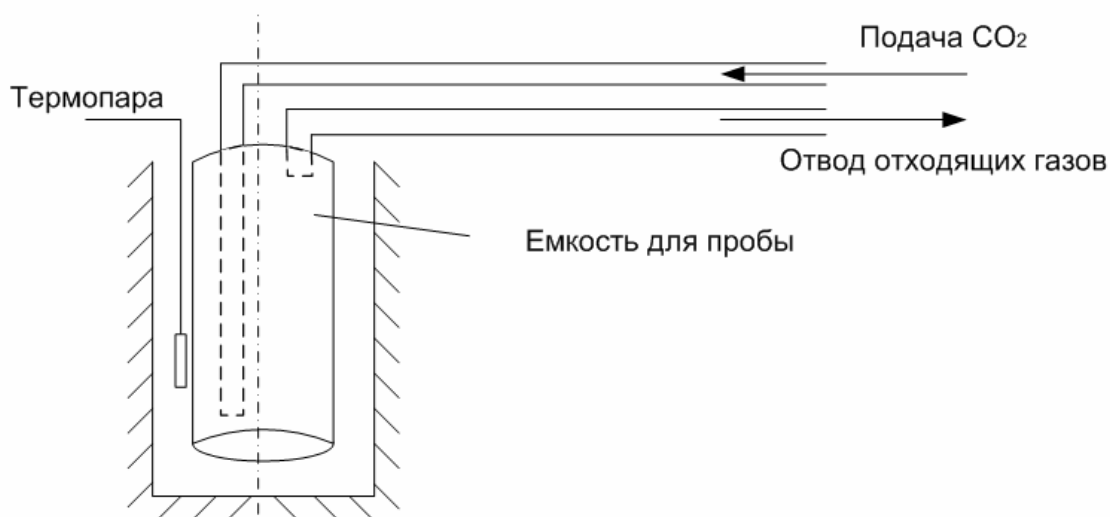


Рисунок 2 - Схема установки для определения массы углерода взаимодействующего с  $\text{CO}_2$

Таблица 2 – Изменение массы пробы при взаимодействии с  $\text{CO}_2$

Проба	Температура, °С	Начальная масса, г	Конечная масса, г	Изменение массы	
				грамм	%
Антрацит	400	225	225	0	0
Антрацит	600	235	230	5	2,2
Антрацит	700	230	225	5	2,2
Антрацит	700	210	208	7	3,4
Антрацит	800	222	210	12	5,7
Кокс	800	247	243	4	1,6

Для того, чтобы объективно оценить количество расходуемого антрацита в доменной печи, она была разбита на условные зоны (рисунок 3):

- 1-я зона – колошник ( $T \approx 400^\circ\text{C}$ );
- 2-я зона – средняя часть шахты ( $T \approx 700^\circ\text{C}$ );
- 3-я зона – нижняя часть шахты ( $T \approx 800^\circ\text{C}$ );
- 4-я зона – распар ( $T \approx 1000^\circ\text{C}$ ).

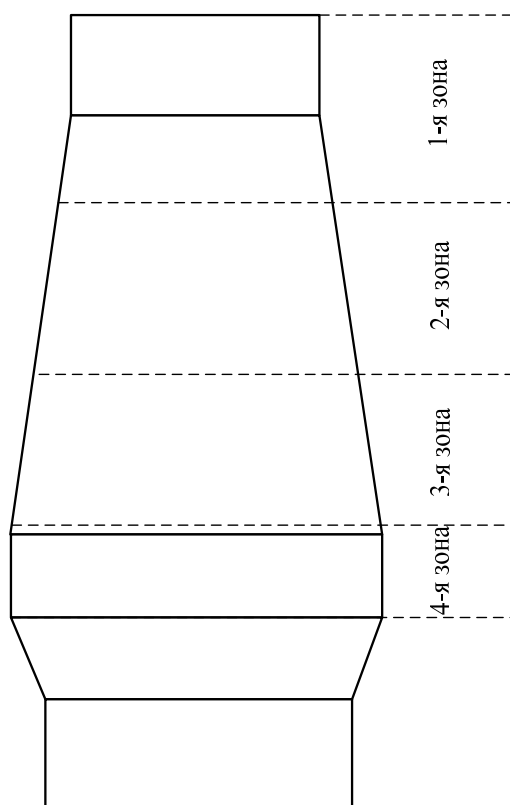


Рисунок 3 – Схема расположения температурных зон по высоте доменной печи

Выдержка 20 минут проб антрацита объективно не характеризует расход углерода при взаимодействии с  $\text{CO}_2$  в рабочем пространстве печи. Для того, чтобы оценить долю взаимодействующего углерода антрацита с  $\text{CO}_2$ , была проведено моделирование процесса происходящего в рабочем пространстве печи на установке, отображенная на рисунке 2. Известно, что материалы в доменной печи находятся 7-8 часов. Для моделирования было принято, что материалы с колошника до низа распара доходят за 5 часов. По схеме расположения температурных зон по высоте доменной печи (рисунок 3), определено время пребывания шихтовых материалов в каждой зоне. Так же из опытных данных известно давление, которые соответствуют каждой зоне. На основе выше изложенного сделан вывод, что время пребывания материалов в первой зоне составляет 95 минут при давлении газов 1 атм, во второй 120 минут при давлении газов 1,4 атм, в третьей 60 минут при давлении газов 1,9 атм и в 24 минуты четвертой при давлении 2,7 атм. Результаты моделирования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Моделирования прохождения реакции Будуара в рабочем пространстве печи

Но- мер зоны	Время пребы- ва-ния, мин	Дав- ле- ние, ата	Темпе- ра-тура газов, °С	Массы пробы, г		Измене- ние мас- сы, г	Измене- ние массы, %
				до ис- пыта- ния	после испыта- ния		
1	95	1	400	224	208	16	7,1
2	120	1,4	700	220	195	25	11,4
3	60	1,9	800	224	196	28	12,5
4	24	2,7	1000	218	198	20	9,2

Из таблицы видно, что при прохождении материалов через 4 зоны расходуется 40,2% от массы материала на реакцию Будуара.

Нужно отметить, что при температуре 400°С израсходовалось 16 г антрацита. Как видно из таблицы 1, реакция не должна быть развитой при этой температуре, но из-за длительной выдержки пробы при этой температуре эта реакция протекает.

Наибольшее количество углерода антрацита расходуется в 3 зоне, так как при температуре 800°С константа равновесия реакции 1 смещается вправо и соответственно реакция значительно развита.

В четвертой зоне расходуется наибольшее количество углерода антрацита в единицу времени, так как в этой зоне высокая температура, что способствует значительному развитию реакции Будуара.

По результатам экспериментов были подсчитаны скорости расходования антрацита (таблица 4).

Таблица 4 – Скорость расходования углерода антрацита в зависимости от температуры

Номер зоны	Температура, °С	Скорость расходования угле- рода антрацита, %/мин
1	400	0,075
2	700	0,095
3	800	0,208
4	1000	0,375

Из таблицы 4 видно, что наибольшая скорость расходования антрацита наблюдается в нижних горизонтах печи при температурах 800-1000°С.

Применение антрацита осложняется тем, что необходимо предотвратить попадание его в зону коксовой насадки. Из показателей работы

ОАО «АМК» на доменной печи №3 применялось до 50 кг/т чугуна. Зная скорость расходования антрацита в доменной печи, можно определить массу угля дошедшей до распара.

Таблица 5 – Изменение массы антрацита в рабочем пространстве доменной печи

Номер зоны	Масса антрацита, кг/т чуг	Изменение массы антрацита, кг/т чуг
1	50	3,57
2	46,4	5,27
3	41,1	5,14
4	36,1	3,3
	32,7	

Из таблицы видно, что до нижних горизонтов печи доходит примерно 32,7 кг/т чуг антрацита, который в дальнейшем расходуется в результате прямого восстановления при высоких температурах.

**Выводы и направления дальнейших исследований.** Определена масса антрацита, расходуемая на реакции Будуара при различных условиях. Найдена зависимость расхода количества антрацита при различных температурах, но при равных прочих условиях. Также получены степени взаимодействия  $CO_2$  с антрацитом в рабочем пространстве при условиях соответствующих реальным показателям работы печи. В результате выполненной работы стало возможно рассчитать массу антрацита, расходуемую на реакции Будуара в рабочем пространстве печи. В дальнейшем предполагается разработать методику определения расхода антрацита на реакции прямого восстановления. Практически антрацит с расходом 50 кг/т чугуна расходуется до фурменной зоны и не попадает в горновую насадку из кокса, при этом дренажные условия горна сохраняются. Дальнейшее направление исследований – в лабораторных условиях определить кинетику газификации кусков антрацита в среде расплавленного агломерата с различным содержанием монооксида железа (FeO).

#### **Библиографический список**

1. Андронов В.Н. Экстракция черных металлов из природного и техногенного сырья. Доменный процесс / В.Н. Андронов. – Донецк: Норд-Пресс, 2009. – 377с.

2. Мишар Ж. Тепловые балансы и теплообмен в доменной печи (перевод с франц.) / Ж. Мишар. – М.: Металлургиздат, 1963. – 151с.

3. Доменное производство. Справочник Т. 1./ Под редакцией И.П. Бардина. – М.: Металлургиздат, 1963. – 648 с.

*Рекомендована к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.*



