

Starchak V.G.¹, Tcibula S.D.²

¹ Chernigov National Educational University

² Chernigov State Technology University

The Corrosion Protection as Effective Factor of Environmental Destructive and Industrial Influence on Natural Environment Preventing

The corrosion processes are considered as environmental destructive and industrial influence on natural environment as well as anticorrosive protection is effective factor of environmental and economical damage prevention. Power influence of soil radiating pollution and vibration on corrosion and anticorrosive protection is investigated. It is displayed that complex application of vibroprotection and synergistic protective composition reduces velocity of corrosion on 94,6 % by active reactionary centers blocking on steel surfaces by nanoscaled protective metalchelated films.

Key words: environmental destructive and industrial influence on natural environment, corrosion protection.

Received June 12, 2012

УДК 669.181.42

Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Небесный А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев

Прогнозирование удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения железа в шахтной печи

Предложен метод оценки удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения губчатого железа в шахтной печи, а также состава отходящего из печи колошникового газа. В реальных условиях работы опытной шахтной печи удельный расход восстановительного газа на 30 % превысил его предельно-минимальный расход, требующийся для восстановления железа на стадии $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Показано, что отношение между компонентами в печных газах определяется равновесием реакции водяного газа, при этом состав отходящего из печи колошникового газа соответствует константе равновесия реакции водяного газа, взятой при температуре около 680 °С.

Ключевые слова: шахтная печь, восстановление железа, восстановительный газ, колошниковый газ.

Запропоновано метод оцінки питомих витрат відновлювального газу в процесі прямого отримання губчатого заліза в шахтній печі, а також складу відхідного з печі колошникового газу. У реальних умовах роботи шахтної печі питомі витрати відновлювального газу на 30 % перевищили його гранично-мінімальні витрати, які потрібні для відновлення заліза на стадії $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Показано, що співвідношення між компонентами в пічних газах визначається рівновагою реакції водяного газу, при цьому склад відхідного з печі колошникового газу відповідає константі рівноваги реакції водяного газу, узятій при температурі близько 680 °С.

Ключові слова: шахтна піч, відновлення заліза, відновлювальний газ, колошниковий газ.

При анализе процесса прямого получения ных печей возникает необходимость в оценке железа, в частности, при проектировании шахт- удельного расхода восстановительного газа

(ВГ) для получения 1 т губчатого железа (ГЖ). До настоящего времени основным сырьевым источником получения ВГ являлся природный газ, в меньшей степени — каменные угли. В получаемом ВГ, кроме восстановителей (оксидов углерода и водорода), содержится некоторое количество окислителей (CO_2 , H_2O), а также инертные компоненты, главным образом, азот. В работе [1] показано, что удельный расход ВГ ($\text{м}^3/\text{т ГЖ}$) в большинстве случаев определяется его расходом на завершающем этапе восстановления железа ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$), так как концентрация CO и H_2 в газе после этого этапа обычно достаточна для последующих этапов восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. В том случае, когда восстанавливаемый материал на 100 % состоит из Fe_2O_3 , для получения 1 т ГЖ его потребуется около 1429 кг, при этом количество FeO , восстанавливаемое на завершающем этапе до металлического состояния (при степени металлизации 100 %), составляет 1286 кг/т. Тогда минимальный расход ВГ, названный предельно-минимальным и соответствующий случаю, когда газ достигает равновесного состояния на этапе восстановления $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, рассчитывается по уравнению [1], $\text{м}^3/\text{т ГЖ}$:

$$V_{\text{пм}} = 40000 / \left[\frac{\text{CO} - \text{CO}_2 \cdot K_{\text{p1}}}{1 + K_{\text{p1}}} + \frac{\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} \cdot K_{\text{p2}}}{1 + K_{\text{p2}}} \right], \quad (1)$$

где CO , CO_2 , H_2 , H_2O — содержание соответствующих компонентов в восстановительном газе, поступающем на восстановление оксида железа (II), % (об.); K_{p1} , K_{p2} — константы равновесия реакций $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ и $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Константы равновесия указанных реакций восстановления можно рассчитать по следующим уравнениям [2]:

$$\lg K_{\text{p1}} = \lg (\text{CO}/\text{CO}_2)_{\text{p}} = 1,14 - 949/T; \quad (2)$$

$$\lg K_{\text{p2}} = \lg (\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})_{\text{p}} = 977/T - 0,64, \quad (3)$$

где T — температура реакций восстановления, К.

Обычно восстанавливаемый железорудный материал не является чистым гематитом. Кроме того, количество восстанавливаемого FeO меняется в зависимости от условий проведения процесса восстановления и поэтому меньше указан-

$$V_{\text{пм}} = \left[40000 / \left(\frac{\text{CO} - \text{CO}_2 \cdot K_{\text{p1}}}{1 + K_{\text{p1}}} + \frac{\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} \cdot K_{\text{p2}}}{1 + K_{\text{p2}}} \right) \right] \cdot \frac{\text{FeO}}{1286}, \quad (4)$$

ных выше 1286 кг/т ГЖ. В этом случае предельно-минимальный расход ВГ составит, $\text{м}^3/\text{т}$: где FeO — количество закиси железа, которое восстанавливается до металлического состояния в расчете на получение 1 т ГЖ.

В реальных условиях протекания процесса восстановления в шахтной печи действительный расход ВГ всегда больше предельно-минимального, в первую очередь, по причине трудности обеспечения равномерного его распределения по поперечному сечению шахты печи, а также из-за замедления скорости протекания реакций восстановления оксидов железа (II) по мере приближения состава газа к равновесному состоянию. Тогда действительный расход восстановительного газа $V_{\text{д}}$ составит

$$V_{\text{д}} = k \cdot V_{\text{пм}}, \quad (5)$$

где k — коэффициент увеличения расхода ВГ в сравнении с его предельно-минимальным расходом, $k > 1$.

Оценим значение коэффициента k , используя для этого экспериментальные данные, полученные на опытной шахтной печи прямого получения железа объемом 10 м^3 завода «Запорожсталь» [3].

Исходные данные. В шахтной печи восстанавливали окатыши Северного ГОКа Криворожского месторождения железных руд, содержащие 60,7 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и около 13,7 % породы. Восстановление осуществляли продуктами кислородной конверсии природного газа, а также подаваемым в нижнюю часть шахты печи (на охлаждение ГЖ) рециркулируемым колошниковым газом, расходы которых составили 1206 и 1084 $\text{м}^3/\text{т ГЖ}$ соответственно. Составы конвертированного природного газа, а также колошникового и рециркулируемого газов за опытный период работы шахтной печи приведены в табл.1. На основании исходных данных произведен расчет предельно-минимального расхода ВГ.

1. Состав восстановительного газа.

Принимаем, что примесь метана, содержащаяся в конвертированном газе, при поступлении в шахтную печь разлагается по реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ с образованием $1206 \cdot 0,004 \cdot 2 = 9,6 \text{ м}^3/\text{т}$ водорода

Таблица 1. Состав газа в опытном периоде работы шахтной печи

Газ, % (об.)	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂
Конвертированный природный	28,1	3,5	55,3	10,4	0,4	2,3
Колошниковый	20,5	17,4	40,9	19,1	—	2,1
Рециркулируемый колошниковый	25,6	19,0	51,0	1,8	—	2,6

и $1206 \cdot 0,004 \cdot 12 / 22,4 = 2,6$ кг/т углерода (здесь 12 – атомная масса (а.м.) углерода).

По данным [3], повышение содержания углерода в ГЖ на выходе из печи составило около 10 кг/т, что можно объяснить развитием также и реакции разложения оксида углерода $2CO = CO_2 + C$, протекающей в нижней части печи на свежовосстановленном железе при его охлаждении рециркулируемым газом. Тогда количество выделяющегося по этой реакции углерода составит $10 - 2,6 = 7,4$ кг/т, что соответствует разложению $7,4 \cdot 22,4 \cdot 2 / 12 = 27,6$ м³ СО и выделению $27,6 / 2 = 13,8$ м³ СО₂.

Количество СО, поступающей в печь с рециркулируемым газом, составляет $1084 \cdot 0,256 = 277$ м³/т. В этом случае степень разложения оксида углерода в зоне охлаждения ГЖ равняется $27,6 \cdot 100 / 277 = 10,0$ %.

С учетом протекания вышеуказанных реакций суммарные расходы компонентов, образующих восстановительный газ составят, м³/т: СО = 589 (25,8 %); СО₂ = 262 (11,5 %); Н₂ = 1229 (53,9 %); Н₂О = 145 (6,4 %); N₂ = 56 (2,4 %); всего – 2281.

2. Расход окатышей на получение 1 т ГЖ. После несложного пересчета состав окатышей можно представить как материал, состоящий из 82,6 % Fe₂O₃, 3,7 % FeO и 13,7 % пустой породы. В результате восстановления Fe₂O₃, содержащегося в исходных 100 кг окатышей, образуется $82,6 \cdot 2 \cdot 72 / 160 = 73,34$ кг FeO (72 – м.м. FeO; 160 – м.м. Fe₂O₃, где м.м. – молекулярная масса). Таким образом, после этапов восстановления высших оксидов железа $3 Fe_2O_3 \rightarrow 2 Fe_3O_4 \rightarrow 6 FeO$ из каждых 100 кг окатышей образуется $74,34 + 3,7 = 78,04$ кг FeO и остается 13,7 кг породы.

Степень восстановления железа на завершающем этапе восстановления FeO → Fe определяется конкретными условиями организации процесса восстановления. В случае форсирования процесса с целью повышения производительности печи степень восстановления (металлизации) снижается. Принимаем степень металлизации железа равной 0,92, тогда восстановится $78,04 \cdot 0,92 = 71,80$ кг FeO и в ГЖ окажется $71,8 \cdot 56 / 72 = 55,84$ кг Fe_{мет} (56 – а.м. Fe); а также $78,04 - 71,8 = 6,24$ кг FeO. Таким образом, из 100 кг окатышей образуется 55,84 (Fe) + 6,24 (FeO) + 13,7 (порода) = 75,78 кг ГЖ. В этом случае удельный расход окатышей на получение 1000 кг ГЖ составит $(100 / 75,78) \times 1000 = 1320$ кг.

3. Определение V_{пм}. Согласно п.2, на этапе FeO → Fe при восстановлении 100 кг окатышей восстанавливается до Fe_{мет} 71,8 кг FeO,

тогда при расходе окатышей 1320 кг/т ГЖ на этом этапе будет восстановлено $(71,8 / 100) \times 1320 = 947,8$ кг FeO. Принимаем температуру горизонта печи, на котором начинается завершающий этап восстановления, а состав газа приближается к равновесному состоянию для реакции $FeO + CO(H_2) = Fe + CO_2 (H_2O)$, равной 820 °С. В этом случае рассчитанные по уравнениям (2) и (3) значения констант равновесия K_{p1} и K_{p2} равны соответственно 1,870 и 1,794. Подставляя значения найденных параметров в уравнение (4), находим:

$$V_{пм} = \left[40000 \left(\frac{25,8 - 11,5 \cdot 1,870}{1 + 1,870} + \frac{53,9 - 6,4 \cdot 1,794}{1 + 1,794} \right) \right] \cdot \frac{947,8}{1286} = 1768 \text{ м}^3 / \text{т ГЖ.} \quad (6)$$

4. Определение коэффициента увеличения расхода ВГ. Согласно п.1, скорректированный расход восстановительного газа, состоящего из смеси конвертированного и рециркулируемого колошниковых газов, составляет 2281 м³/т ГЖ. В этом случае коэффициент k в уравнении (5) будет равен

$$k = V_d / V_{пм} = 2281 / 1768 = 1,291, \quad (7)$$

то есть действительный расход восстановительного газа почти на 30 % превышает его предельно-минимальный расход.

5. Расчет состава колошниковых газов. В 1320 кг окатышей содержится $1320 \cdot 0,826 = 1090$ кг Fe₂O₃ (см. п.2), тогда стехиометрический расход восстановителей СО + Н₂ на восстановление железа по реакциям $Fe_2O_3 + CO (H_2) = 2FeO + CO_2 (H_2O)$ составит $1090 \cdot 22,4 / 160 = 153$ м³/т ГЖ.

Согласно п.3, на этапе FeO → Fe восстанавливается 947,8 кг FeO в расчете на получение 1 т ГЖ. В этом случае стехиометрический расход СО + Н₂ на завершающем этапе восстановления составит $947,8 \cdot 22,4 / 72 = 295$ м³/т ГЖ, а суммарный стехиометрический расход восстановителей на получение 1 т ГЖ равняется $153 + 295 = 448$ м³ СО + Н₂.

Согласно п.1 удельные расходы компонентов восстановительного газа на получение 1 т ГЖ составляют, м³/т: СО = 589; СО₂ = 262; Н₂ = 1229; Н₂О = 145 и N₂ = 56. Пусть на восстановление оксидов железа расходуется А (м³) СО и В (м³) Н₂, тогда с учетом того обстоятельства, что $A + B = 448$ м³, колошниковый газ будет такого состава, м³/т: СО = 589 – А; СО₂ = 262 + А; Н₂ = 781 + А; Н₂О = 593 – А; N₂ = 56.

Таблица 2. Сравнение состава колошникового газа в опытном периоде работы шахтной печи (x_0) с расчетным (x_p)

Компонент	x_0 , %	650 °С, $K_{p3} = 0,476$		660 °С, $K_{p3} = 0,501$		670 °С, $K_{p3} = 0,527$		680 °С, $K_{p3} = 0,553$	
		x_p , %	$ x_0 - x_p $, %	x_p , %	$ x_0 - x_p $, %	x_p , %	$ x_0 - x_p $, %	x_p , %	$ x_0 - x_p $, %
CO	20,5	18,8996	1,6004	19,1758	1,3242	19,4520	1,0480	19,7194	0,7806
CO ₂	17,4	18,4086	1,0086	18,1324	0,7324	17,8562	0,4562	17,5888	0,1888
H ₂	40,9	41,1618	0,2618	40,8856	0,0144	40,6094	0,2906	40,3419	0,5581
H ₂ O	19,1	19,0749	0,0251	19,3512	0,2512	19,6273	0,5273	19,8948	0,7948
N ₂	2,1	2,4551	0,3551	2,4551	0,3551	2,4551	0,3551	2,4551	0,3551
Σ	100	100	3,2510	100	2,6773	100	2,6772	100	2,6774

В высокотемпературных процессах при неполном сгорании топлива состав газовой фазы определяется равновесием реакции водяного газа $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ [4]. В условиях шахтной печи по мере движения газа снизу вверх он охлаждается, в результате протекание реакции водяного газа затормаживается по кинетическим причинам. Предполагая, что основную роль в соотношении компонентов колошникового газа играет реакция водяного газа, определим температуру, при которой расчетный состав колошникового газа в наибольшей мере приближен к реальному его составу.

С этой целью для ряда значений температур были рассчитаны константы равновесия реакции водяного газа по уравнению [5]:

$$\lg K_{p3} = \lg (CO \cdot H_2O / (CO_2 \cdot H_2))_p = 1,75 - 1913/T. \quad (8)$$

Полученные значения K_{p3} подставляли в нижеследующее уравнение:

$$CO \cdot H_2O / (CO_2 \cdot H_2) = (589 - A) \cdot (593 - A) / [(262 + A) \cdot (781 + A)] = K_{p3}, \quad (9)$$

которое решали относительно неизвестной величины A .

Определив A , находили расчетные значения x_p компонентов колошникового газа, которые сравнивали с их опытными значениями x_0 . Результаты вычислений представлены в табл.2. Из нее следует, что сумма взятых по модулю разностей $x_0 - x_p$ по всем компонентам колошникового газа имеет наименьшее значение при температуре около 670 °С, что незначительно отличается от температуры «замораживания» состава колошникового газа, определяемого по опытными данным (составляет около 680 °С).

Полученные результаты позволяют заключить, что в процессе прямого получения ГЖ соотношение между газообразными компонентами

в печном газе определяется равновесием реакции водяного газа. В условиях работы опытной шахтной печи температура, соответствующая температуре «замораживания» состава колошникового газа по этой реакции, составила около 680 °С.

Выводы

Предложен метод оценки удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения железа в шахтной печи с использованием для этого расчетного значения его предельно-минимального расхода. Реальный расход восстановительного газа примерно на 30 % превышает предельно-минимальный расход, при этом степень разложения оксида углерода рециркулируемого колошникового газа в зоне охлаждения губчатого железа составляет около 10 %. Состав отходящего из печи колошникового газа в значительной мере определяется равновесием реакции водяного газа. Температура «замораживания» состава колошникового газа по реакции водяного газа составляет около 680 °С.

Список литературы

1. Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Невесный А.А. Показатель качества восстановительного газа в процессе прямого получения железа // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2011. — № 6. — С. 37–42.
2. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургиздат, 1956. — 516 с.
3. Соколюк Ю.Т. Исследование процесса металлизации железорудных окатышей в шахтной печи продуктами кислородной конверсии природного газа: Дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1974. — 200 с.
4. Копытов В.Ф. Нагрев стали в печах. — М.: Металлургиздат, 1955. — 264 с.
5. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1967. — 279 с.

Поступила в редакцию 16.07.12

**Kotov V.G., Svyatenko A.M.,
Filonenko D.S., Nebesniy A.A.**

The Gas Institute of NASU, Kiev

The Prediction of Reducing Gas Specific Consumption for Iron Direct Production Process in Shaft Furnaces

The method of reducing gas specific consumption evaluation for spongy iron direct production process in shaft furnace as well as exhausted furnace top gas composition is proposed. In actual conditions of pilot shaft furnace operation the specific consumption of reducing gas is on 30 % higher than its limit-minimal flow rate required for iron reduction at $FeO \rightarrow Fe$ stage. It is displayed that the ratio between components in furnace gases is determined by the equilibrium of water gas reaction and the composition of the exhaust from the furnace top gas corresponds to the equilibrium constant of water gas reaction taken at approximately 680 °C.

Key words: shaft furnace, iron reduction, reducing gas, furnace top gas.

Received July 16, 2012

«Золотая Фортуна 2012» успех, объективность, признание!

14 декабря 2012 г. в Национальной академии наук Украины состоялось Всеукраинское мероприятие Международного Академического Рейтинга «Золотая Фортуна» (Киев). Семнадцать лет НАНУ проводит церемонию чествования заслуг выдающихся личностей и организаций человечества во многих странах мира. МАРТИС «Золотая Фортуна» — международная научная организация, которая в своем Президиуме объединила первых лиц национальных и королевских Академий наук 29 стран мира. Избранники Рейтинга — это люди,

которые заслуживают высочайшего почета и отличий за свои достижения в различных сферах деятельности: науке, промышленности, культуре, образовании и т.д. Награды вручал Председатель Генеральной дирекции Международного Академического Рейтинга «Золотая Фортуна», доктор философии, кандидат социологических наук Дмитрий Акимов.

Коллектив журнала «Енерготехнології та ресурсозбереження» (главный редактор академик НАН Украины Карп Игорь Николаевич) был награжден Лауреатским Дипломом МАРТИС «Золотая Фортуна» в номинации «За вагомий внесок у справу розбудови України та високу журналістську майстерність».

