

from Type 316 austenitic steel in oxygen-containing lead-bismuth eutectic (LBE). Corrosion Science. 2014. Vol. 84. P. 113-124.

47. Yanfen Li, Hiroaki Abe, Takuya Nagasaka, Takeo Muroga, Masatoshi Kondo. Corrosion behavior of 9Cr-ODS steel in stagnant liquid lithium and lead–lithium at 873 K. Journal of

Nuclear Materials. 2013. Vol. 443. P. 200–206.

© 2017 г. Hongyan Cao,
Xizhang Chen, Sergey Kononov
Поступила 03 февраля 2017 г.

УДК 669:504.062.2/47

С.Н. Кузнецов, И.А. Рыбенко, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев, С.В. Фейлер

Сибирский государственный индустриальный университет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ ОКУСКОВАНИИ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАМОВ

Анализ перспектив развития сталеплавильного производства показывает, что в настоящее время наблюдается отчетливая тенденция более широкого применения при выплавке стали в дуговых сталеплавильных печах и конвертерах подготовленных шихтовых материалов, характерными представителями которых являются синтиком и оксидно-угольные брикеты [1, 2]. Фактически такие подготовленные шихтовые материалы представляют собой композиции из Fe – C – O-содержащих природных и техногенных материалов, в том числе окалины, шламов, плавильной пыли, коксовой мелочи и т.п. Синтетические композиционные материалы, являющиеся компонентами шихты, имеют определенный гранулометрический состав и форму. Весьма важным фактором является то, что Fe – C – O-содержащие композиционные шихтовые материалы кардинально меняют течение физико-химических процессов в сталеплавильной ванне. Это происходит благодаря наличию в их составе окислительных и восстановительных компонентов, которые соответствующим образом проявляются в различные периоды плавки [1].

В оксидноугольных брикетах восстановитель и окислитель смешаны до начала взаимодействия и, таким образом, подготовлены к реакции между углеродом и кислородом [1]. При этом мелкодисперстные железо- и углеродсодержащие компоненты обладают развитой поверхностью реагирования, что значи-

тельно интенсифицирует процессы восстановления.

К одной из разновидностей подготовленных или композиционных шихтовых материалов можно отнести феррококс и феррококс-овые брикеты [3 – 5]. Концепция производства феррококса разработана еще в 30-х годах прошлого века и была ориентирована на спекание железорудной пыли, непригодной для плавки в доменных печах, с жирным или битуминизированным углем в коксовых батареях. Феррококс можно классифицировать как железоуглеродную композицию, прошедшую тепловую обработку вне плавильного агрегата. Феррококс – композиционный материал, содержащий в основном восстановленное железо и углерод. В работе [6] представлены результаты разработки основ технологии производства феррококса с применением адсорбционного обезвоживания и термохимического окускования конвертерных шламов. Завершающей стадией производства феррококса по такой технологии является термохимический способ окускования шлама в процессе его коксования в смеси со спекающимися углями. На этой стадии происходит восстановление железа из его оксидов. При этом практический интерес представляет определение термодинамических условий, необходимых для восстановления железа, и границ концентрационных областей, позволяющих рационализировать состав сырьевой смеси и температурный режим процесса.

Характеристики угольных концентратов

Угольный концентрат	Теханализ				Пластометрия		Петрография		
	W, %	A ^d , %	V ^{daf} , %	S ^d , %	X, мм	Y, мм	Vt, %	S _r	R
ГЖ и Ж	10,5	7,8	38,0	0,56	17	24	85,0	0,560	0,864
Ж	8,6	8,1	38,2	0,67	-2	34	93,0	0,045	0,853

В настоящей работе с использованием программного комплекса «Терра», созданного в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана [7], проведено термодинамическое моделирование восстановления железа из конвертерных шламов. Программа позволяет производить расчеты равновесного состава фаз и термодинамических свойств произвольных систем при химических и фазовых превращениях. Реализованный метод, сущность которого заключается в нахождении максимума энтропии системы как функции состава и температуры [7], основан на вариационных принципах термодинамики.

Проведено исследование процесса восстановления железа из конвертерного шлама следующего химического состава: 64,17 % Fe₂O₃; 1,82 % FeO; 4,60 % MgO; 16,71 % CaO; 5,76 % SiO₂; 0,19 % K₂O; 0,07 % V₂O₅; 0,10 % Cr₂O₃;

0,63 % C; 1,11 % ZnO; 0,06 % CuO; 0,11 % PbO; 1,08 % MnO; 1,93 % Al₂O₃; 0,88 % Na₂O; 0,32 % P₂O₅; 0,21 % TiO₂; 0,24 % S (по массе).

В качестве восстановителей использовали концентрат ЦОФ «Кузнецкая», состоящий из 50 % газового жирного (ГЖ) и 50 % жирного (Ж) углей, а также концентрат угля марки Ж Межэгейского месторождения. Характеристики угольных концентратов приведены в таблице.

Исследование влияния расхода восстановителя на параметры процесса проводили в модельной системе, представленной 100 кг конвертерного шлака. Количество угольного концентрата варьировали в диапазоне 5 – 100 кг. При температуре 1100 °С рассчитывали равновесные составы. Результаты расчетов для процесса восстановления концентратами ЦОФ «Кузнецкая» ГЖ и Ж, а также угля марки Ж Межэгейского месторождения приведены на рис. 1.

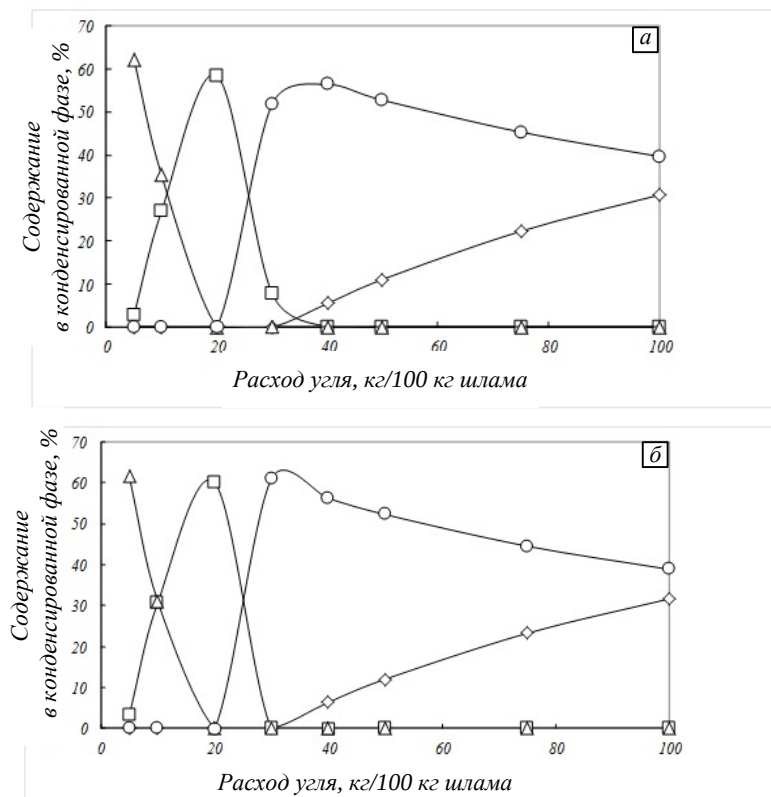


Рис. 1. Зависимость состава конденсированной фазы процесса восстановления конвертерного шлака от расхода концентрата углей марок ГЖ и Ж Кузнецкой ЦОФ (а) и угля марки Ж Межэгейского месторождения (б):

◇ – C; □ – Fe; Δ – FeO; ○ – Fe₃C

Исследуемые концентраты как восстановители имеют аналогичные свойства, которые определяются их составом. Полное восстановление железа происходит при расходе угольного концентрата 20 кг/100 кг шлама; при этом значении содержание восстановленного железа максимально и для концентрата ЦОФ «Кузнецкая» ГЖ и Ж составляет 58,5 %, а для угля марки Ж Межэгейского месторождения – 60,1 %. Оксид железа отсутствует. При увеличении расхода восстановителя концентрация железа снижается, содержание его карбида растет. При расходе концентрата ЦОФ «Кузнецкая» ГЖ и Ж 40 кг/100 кг шлама концентрация карбида железа максимальна и составляет 56,4 %. Для концентрата марки Ж Межэгейского месторождения максимальное содержание карбида кремния составляет 61 % при его расходе 30 кг/100 кг шлама. При дальнейшем увеличении расхода восстановителя содержание карбида железа снижается за счет разбавления конденсированной фазы из-за избытка углерода в системе. Газовая фаза состоит преимущественно из оксида углерода СО. Таким образом, для полного восстановления железа минимальный расход угольных концентратов из углей марок ГЖ и Ж Кузнецкой ЦОФ, а также Ж Межэгейского месторождения аналогичен и составляет 20 кг/100 кг конвертерного шлама. При необходимости получения феррококса с регламентированным содержанием углерода удельные расходы угольных концентратов могут быть определены по соотношениям:

– для смеси углей марок ГЖ и Ж Кузнецкой ЦОФ

$$M = 21,94 + 1,68C + 0,02C^2;$$

– Ж Межэгейского месторождения

$$M = 21,62 + 1,52C + 0,02C^2.$$

где C – содержание углерода, %; M – расход концентрата, кг/100 кг шлама.

На рис. 2 представлены результаты исследования влияния температуры на процесс восстановления. При расходах 20 кг/100 кг шлама были рассчитаны равновесные составы в диапазоне температур 100 – 1600 °С. Температурные зависимости состава конденсированной фазы процесса восстановления конвертерного шлама концентратами углей марок ГЖ и Ж Кузнецкой ЦОФ и угля марки Ж Межэгейского месторождения идентичны. Анализ результатов расчетов показывает, что оксид железа Fe_3O_4 существует

при температурах ниже 600 °С, FeO – в диапазоне температур 500 – 700 °С. При температу-

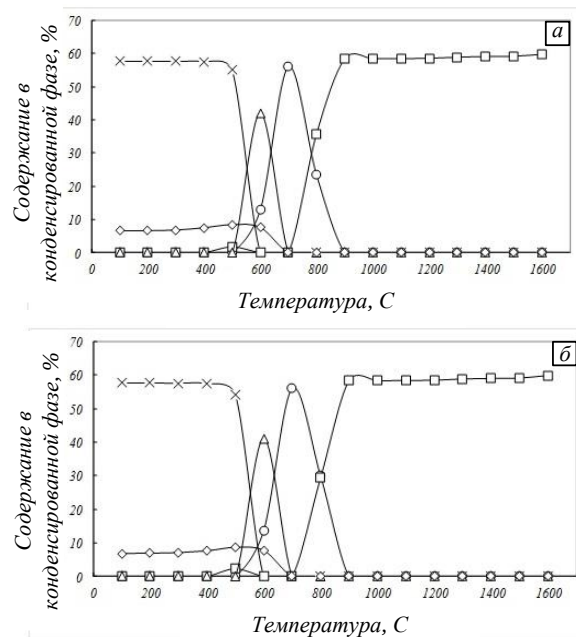


Рис. 2. Температурные зависимости состава конденсированной фазы процесса восстановления конвертерного шлама концентратами углей марок ГЖ и Ж Кузнецкой ЦОФ (а), и угля марки Ж Межэгейского месторождения (б):

♦ – C; □ – Fe; Δ – FeO ; ○ – Fe_3C ; × – Fe_3O_4

рах 500 – 900 °С восстановленное железо находится в виде карбида, выше 900 °С – в системе присутствует только чистое железо. При низких температурах газовая фаза состоит преимущественно из CH_4 , при температурах выше 900 °С – из СО. Таким образом, для полного восстановления железа необходимы температуры не ниже 900 °С.

Выводы. С использованием программного комплекса «Терра» проведено термодинамическое моделирование восстановления железа при производстве феррококса с применением адсорбционного обезвоживания и термохимического окускования конвертерных шламов. Установлено, что при использовании в качестве восстановителей концентратов ЦОФ «Кузнецкая» (состоящего из 50 % газового жирного (ГЖ) и 50 % жирного (Ж) углей) и угля марки Ж Межэгейского месторождения полное восстановление железа происходит при их расходе 20 кг/100 кг шлама. Для получения феррококса с регламентированным содержанием углерода получены расчетные соотношения. Установлено, что для полного восстановления железа термохимическое окускование шлама в смеси со спекающимися углями необходимо проводить при температурах не ниже 900 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дорофеев Г.А. Перспективы применения синтетических композиционных материалов в электродуговых печах // Сталь. 2015. № 10. С. 13 – 16.
2. Шахпазов Е.Х., Дорофеев Г.А. Новые синтетические композиционные материалы и технология выплавки стали с их использованием. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 272 с.
3. Ульянов В.П., Булавин В.И., Бутенко А.Н. Термическая переработка нефть- и железосодержащих промышленных отходов с получением товарной продукции // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2004. № 3. С. 48 – 53.
4. А.с. 1151768 СССР. Способ утилизации маслоокалиносодержащих отходов / В.П. Ульянов, А.Г. Злобин, Г.С. Умнов и др. // Открытия. Изобретения. 1985. № 15. С. 115.
5. Тайц Е.М. Кокс и железокс на основе брикетирования. – М.: Metallurgia, 1965. – 173 с.
6. Школлер М.Б., Протопопов Е.В., Кузнецов С.Н., Темлянцев М.В., Иванов В.П. Разработка основ технологии адсорбционного обезвоживания и термохимического окисления конвертерных шламов // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 2016. Вып. 37. С. 46 – 53.
7. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах. – В кн.: III межд. симпозиум «Горение и плазмохимия». 24 – 26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы: Казак. университеті, 2005. С. 52 – 57.

© 2017 г. С.Н. Кузнецов, И.А. Рыбенко,
Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев,
С.В. Фейлер

Поступила 01 февраля 2017 г.