



УДК 669.184.152.4

Ю. А. ГИЧЁВ, докт. техн. наук, профессор

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

ВОЗМОЖНОСТЬ СОКРАЩЕНИЯ ВЫБРОСОВ СО В АТМОСФЕРУ ПРИ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ

На укрупненной лабораторной установке подтверждена возможность практически полного использования небольших концентраций СО в газе при восстановлении гематитовых железорудных окатышей. Экспериментально полученные зависимости позволяют рассчитать расходы гематитовых железорудных окатышей в соответствии с температурными условиями для промышленной реализации процесса, исключающего выбросы СО в атмосферу с негорючим конвертерным газом.

гематитовые железорудные окатыши, сокращение выбросов, конвертерный газ

Отвод газа из конвертера без дожигания и с частичным дожиганием сопряжен с выбросами монооксида углерода в атмосферу. Это связано с тем, что в определенные периоды продувки конвертера содержание СО в отводимом газе ниже предела воспламенения и дожигательные устройства на свече газоотводящего тракта не обеспечивают воспламенения и сжигания такого газа. Периоды появления негорючего конвертерного газа иллюстрируются графиками, приведенными на рис. 1.

При отводе газа без дожигания (рис. 1а) выбросы СО происходят в момент перехода от нерегулируемого отвода газа к регулируемому и наоборот в начальные и конечные периоды продувок конвертера. Причиной вы-

бросов является невысокое содержание СО в газе в эти периоды, а также большие подсосы воздуха в зазор между горловиной конвертера и кессоном, которые приводят к дополнительному снижению концентрации СО из-за его разбавления. Количество сбрасываемого монооксида углерода в атмосферу при отводе газа без дожигания составляет в пределах 0,15–0,30 м³/т стали в зависимости от способа очистки газа (мокрого или сухого), состава газа и интенсивности кислородной продувки. С повышением интенсивности продувки при прочих одинаковых условиях возрастает выход отходящего газа и содержание в нем СО, что сокращает период недожега газа и соответственно уменьшает выбросы СО в атмосферу.

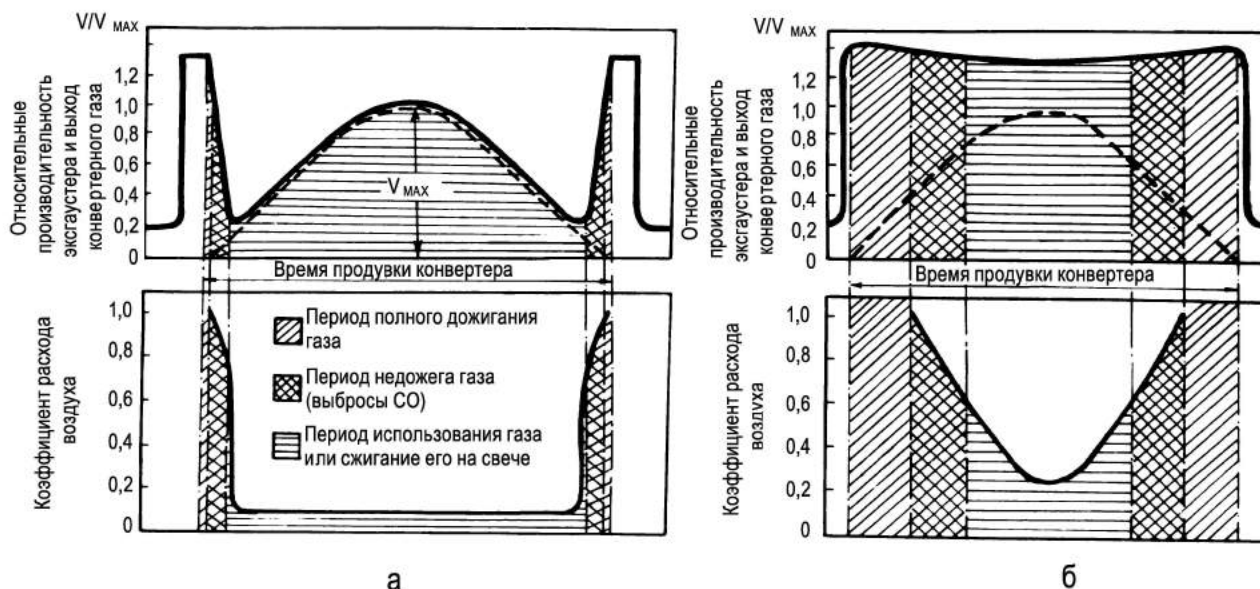


Рис. 1. Выбросы СО при отводе газа без дожигания (а) и с частичным дожиганием (б):

— производительность эксгаустера; — — выход конвертерного газа; V — текущий выход конвертерного газа; V_{MAX} — максимальный выход конвертерного газа.

При отводе газа с частичным дожиганием (рис. 1б) периоды образования негорючего газа более продолжительные, а количество сбрасываемого в атмосферу CO составляет 3–5 м³/т стали. Отвод газа с частичным дожиганием характеризуется средним за продувку коэффициентом расхода воздуха (α_B) в пределах 0,5–0,7 и изменением его во время продувки. В начальные и конечные периоды продувки $\alpha_B \geq 1$ и происходит отвод газа с полным дожиганием CO. В середине продувки газ отводится со значительным недожегом ($0,25 < \alpha_B < 0,60$), что сохраняет в газе достаточно большое количество CO и позволяет дожечь его на свече газоотводящего тракта конвертера. Выбросы монооксида углерода имеют место при переходе от полного дожигания к отводу газа со значительным недожегом и наоборот. В эти периоды коэффициент расхода воздуха изменяется в пределах 0,6–1,0, что обуславливает остаток монооксида углерода в газе, неподдающегося дожиганию на свече.

В настоящее время сведения о реализации каких-либо способов, исключающих выбросы CO с негорючим конвертерным газом, отсутствуют.

Возможность устранения выбросов CO с негорючим конвертерным газом представляется при использовании конвертерного газа в качестве восстановителя в процессе восстановления гематита железорудного сырья до магнетита. По теории восстановления оксидов железа полное использование CO возможно только на первой ступени восстановления: от Fe₂O₃ до Fe₃O₄. Эта реакция является необратимой и практически происходит без избытка CO. Гематит является наименее прочным оксидом железа и может переходить в Fe₃O₄ при температуре свыше 1100 °C даже при отсутствии восстановителя путем термической диссоциации, а при температуре 727 °C Fe₂O₃ восстанавливается смесью, состоящей из 99 % CO₂ и 1 % CO [1].

Опыты на лабораторной установке кафедры теории металлургических процессов и физической химии НМетАУ показали, что для полного использования CO количество гематита в сырье должно быть больше, чем по стехиометрическому соотношению реакции восстановления на ступени Fe₂O₃ → Fe₃O₄. При этом избыток гематита при прочих одинаковых условиях (в данном случае при одинаковой температуре и массе сырья) возрастает с увеличением расхода CO. Величина избытка гематита определялась соотношением:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{изб}} = \frac{CO_{\text{стех}}}{V_{\text{CO}} \cdot \tau}, \quad (1)$$

где CO_{стех} – стехиометрически необходимое количество CO для восстановления гематита окатышей в магнетит; V_{CO} – расход оксида углерода;

τ – продолжительность периода восстановления с полным использованием CO.

Необходимость в избытке гематита при полном использовании CO указывает на доминирующее значение реакции, происходящей на поверхности частиц сырья. Значительная часть оксидов железа, находящихся в глубине частиц, не успевает включиться в процесс. После восстановления гематита на поверхности частиц сырье теряет свойство полного использования CO вследствие перехода оксидов железа на следующую ступень восстановления, требующую избытка CO.

При отводе конвертерного газа для ликвидации выбросов CO предполагается восстанавливать промышленный железорудный материал (окатыши или агломерат) газом с концентрацией CO ниже предела воспламенения с последующим использованием частично восстановленного сырья в качестве сыпучей части конвертерной шихты, например, в качестве охлаждающей добавки. Целесообразность осуществления такого процесса может быть установлена только в результате крупнолабораторного эксперимента, позволяющего решить следующие задачи:

- установить возможность осуществления процесса с полным использованием CO при восстановлении в условиях, достаточно близких к промышленным;
- получить качественную картину и количественные соотношения, необходимые для осуществления процесса на промышленной установке.

Укрупненная экспериментальная установка, созданная в лаборатории кафедры промышленной теплоэнергетики НМетАУ, выполнена в виде слоевого аппарата шахтного типа с двухходовым перекрестным движением материала и газа [2]. Камера сгорания установки предназначена для получения продуктов неполного горения природного газа с повышенным содержанием монооксида углерода и приспособлена для сжигания газа с коэффициентом расхода воздуха, значительно меньшим 1. Соответственно конвертерный газ с небольшим содержанием CO имитировали продуктами неполного горения природного газа. Выбор состава продуктов горения осуществлялся, исходя из следующих соображений.

Содержание CO в негорючем конвертерном газе изменяется от 0 до нижнего предела воспламенения и составляет в среднем 6,5 % для сухого и 12,5 % для влажного газа. При переходе от режима полного дожигания к режиму отвода газа без дожигания и наоборот в начальные и конечные периоды продувки содержание CO в сбрасываемом через свечу газе с учетом подсосов воздуха несколько ниже и составляет соответственно 3,1 и 6 %. Абсолютное количество сбрасываемого в атмосферу CO при этом не изменяется.



При имитации негорючего конвертерного газа продуктами неполного горения природного газа, кроме CO, появляется также водород, однако это не искажает реальную картину процесса. Содержание H_2 в конвертерном газе по ряду причин, например, вследствие реформации уплотняющего течи сыпучих водяного пара составляет до 3–7 %. Появлению водорода в конвертерном газе способствуют также присадка сыпучих в начальный период продувки конвертера и окислительные процессы, происходящие в мокрой газоочистке. Появление водорода в отходящем газе имеет место также вследствие конверсии углеводородов при донной или комбинированной продувках конвертеров. Таким образом, при выборе состава экспериментального газа следует ориентироваться на содержание CO в газе до 6 % и H_2 до 7 %.

Этим требованиям в широком интервале изменения расхода сырья отвечали продукты горения следующих составов: состав I – CO = 4,57 %, CO₂ = 6,31 %, H₂ = 5,98 %, H₂O = 6,50 %, N₂ = 66,64 %; состав II – CO = 2,86 %, CO₂ = 8,37 %, H₂ = 3,35 %, H₂O = 17,35 %, N₂ = 68,07 %.

Железорудное сырье для опытов выбирали по содержанию в нем гематита. Для этого был выполнен химический анализ проб железорудных материалов, поступающих на шихтовый двор доменного цеха металлургического завода имени Петровского. Все виды отобранного железорудного сырья содержали железо преимущественно в виде гематита. Наибольшее количество Fe₂O₃ содержалось в окатышах и железной руде. Учитывая перспективность применения окатышей в ме-

таллургических процессах, относительно равномерный их гранулометрический состав, удобство транспортировки и хранения, для опытов была отобрана партия железорудных окатышей ЦГОКа. Результаты химического анализа отобранной партии окатышей (средние по трем анализам) следующие: Fe_{общ} = 59,98 %, FeO = 3,54 %, Fe₂O₃ = 81,76 %, SiO₂ = 7,97 %, CaO = 3,89 %, Al₂O₃ = 1,05 %, MgO = 1,51 %.

Экспериментальные исследования выполнены в два этапа: с продуктами горения состава I – первая серия опытов и состава II – вторая серия опытов. Для всех режимов одной и той же серии расход продуктов горения оставался практически постоянным. Варьирование избытком гематита достигалось путем изменения расхода сырья.

Результаты исследования, представленные в виде графиков на рис. 2, позволяют рассчитать расходы гематитовых окатышей для очистки негорючего конвертерного газа от CO в процессе восстановления.

Зависимость избытка гематита в сырье от температуры слоя (рис. 2 а) определяет минимальный избыток гематита, при котором возможно полное использование небольших концентраций CO и H₂ в газе. При этом данные как для первой, так и для второй серии опытов, полученные при различных исходных концентрациях CO и H₂, удовлетворительно описываются одной зависимостью. Это позволяет предположить, что степень использования CO и H₂ при небольших их концентрациях в газе в начальной стадии восстановления сырья не зависит от величин исходных концентраций и однозначно опреде-

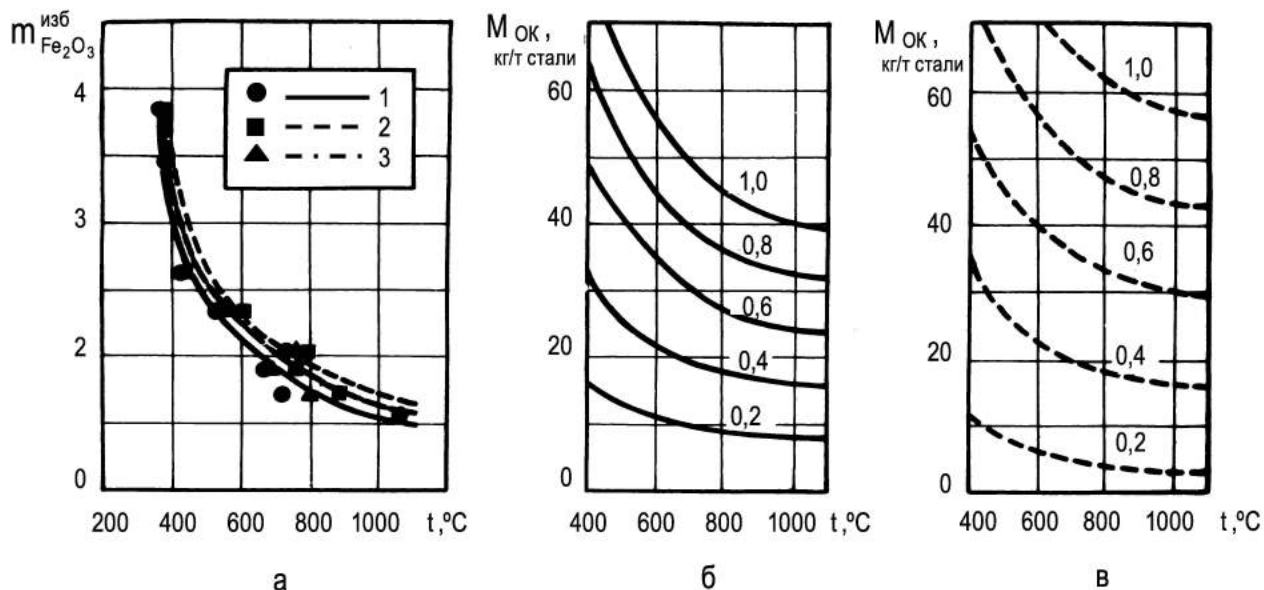


Рис. 2. К определению расхода гематитовых окатышей

при восстановлении с использованием небольших концентраций CO:

а – зависимость избытка гематита в сырье от температуры слоя (1 – CO; 2 – H₂; 3 – CO + H₂); б и в – соответственно, зависимости минимального и рабочего расходов окатышей от температуры слоя (0,2–1,0 – удельный выброс CO с негорючим конвертерным газом, м³/т стали).

ляется избытком гематита в сырье и температурой восстановления.

Такое предположение согласуется с физическим представлением о процессе восстановления с полным использованием небольших концентраций газов как о восстановлении, происходящем преимущественно на поверхности частиц сырья. Доминирующее значение реакции на поверхности частиц в процессе с полным использованием восстановительных газов подтверждается прежде всего необходимостью достаточно большого избытка гематита в сырье. Увеличение концентрации CO и H₂ в газе при сохранении постоянной величины избытка гематита приводит фактически к увеличению количества сырья, что при неизменном его гранулометрическом составе соответствует пропорциональному увеличению поверхности частиц.

Таким образом, увеличение содержания CO и H₂ в газе при сохранении постоянства избытка гематита в сырье приводит к адекватному увеличению реакционной поверхности слоя, что с учетом восстановления гематита в магнетит одновременно во всем объеме слоя создает условия автономности процесса относительно начальной концентрации восстановительных газов.

Зависимость избытка гематита от температуры слоя позволяет рассчитать минимальный расход окатышей для очистки негорючего конвертерного газа от CO:

$$m_{\text{ок}}^{\text{мин}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{изб}} \cdot \frac{V_{\text{CO}}^{\text{выбр}}}{V_{\text{CO}}^{\text{стех}}} \quad (2)$$

где $V_{\text{CO}}^{\text{выбр}}$ – удельный выброс CO с негорючим конвертерным газом (на 1 т стали).

Расчет по формуле (2) при различных температурах процесса с изменением величины удельных выбросов оксида углерода дает зависимости минимального расхода

окатышей от температуры слоя для очистки негорючего конвертерного газа от CO (рис. 2 б). Интервал изменения удельных выбросов CO с негорючим конвертерным газом принят по данным, приведенным в работе [3].

Рабочий расход окатышей в процессе очистки газа от CO должен обеспечить окисление CO негорючего конвертерного газа, оставляя в конце процесса минимально необходимый для очистки избыток гематита в сырье, что исключает проскок CO. Величина рабочего расхода окатышей по аналогии с формулой (2) определяется выражением:

$$M_{\text{ок}}^{\text{р}} = (m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 1) \cdot \frac{V_{\text{CO}}^{\text{выбр}}}{V_{\text{CO}}^{\text{стех}}} \quad (3)$$

Графики, вычисленные по формуле (3) (рис. 2 в), позволяют определить рабочий расход окатышей при очистке газа от небольших концентраций CO.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Готлиб А. Д. Доменный процесс. – М.: Металлургия, 1966. – 503 с.
2. Гичёв Ю. А. Конструктивные и технологические характеристики слоевых аппаратов перекрестного тока // *Металлургическая теплотехника: Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. Том 9.* – Днепропетровск: НМетАУ, 2003. – С. 179–181.
3. Говоров В. И., Бабайцев И. В., Толешов А. К. Пути сокращения выбросов окиси углерода от кислородных конвертеров // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 1985. – № 5. – С. 156–157.

Поступила в редакцию 11.04.06

На укрупненій лабораторній установці підтверджена можливість практично повного використання невеликих концентрацій CO у газі під час відновлення гематитових залізорудних окатишів. Експериментально отримані залежності дозволяють розрахувати витрати гематитових залізорудних окатишів у відповідності з температурними умовами для промислової реалізації процесу, що виключає викиди CO в атмосферу з негорючим конвертерним газом.

On the integrated laboratory unit the opportunity of practically full utilization of small concentrations of CO in gas is confirmed at restoration of hematite iron-ore pellets. The dependences being experimentally obtained enable calculating consumption of hematite iron-ore pellets according to the temperature conditions for industrial realization of the process excluding CO emissions into the atmospheric air with nonflammable converter gas.